

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DA MATÉRIA
CONDENSADA

Dissertação de Mestrado

**Dinâmica de umedecimento de fluidos
em filmes de quitosana dopada com
dansilas.**

Ana Paula Perdigão Praxedes

**Maceió
2010**

Ana Paula Perdigão Praxedes

Dinâmica de umedecimento de fluidos
em filmes de quitosana dopada com
dansilas.

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física da Universidade Federal
de Alagoas, como parte dos créditos
para a obtenção do título de Mestre
em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Italo Marcos Nunes de Oliveira

Maceió
2010

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Lucia lima do Nascimento

S586m Praxedes, Ana Paula Perdigão.
Dinâmica de umedecimento em fluidos complexos / Ana Paula Perdigão Praxedes, 2010.
111 f.: il. tabs.,grafs.

Orientador: Ítalo Marcos Nunes de Oliveira.
Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) — Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física, Maceió, 2010.

Bibliografia: f. 104 – 111.

1. Quitosana. 2. Dansila. 3. Tratamento de superfície I.
Título.

CDU: 531.746.6

A Deus, meus pais e meu noivo: Obrigada à todos! Toda minha personalidade e vida foram construídas com o apoio de vocês.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me ajudado a superar as dificuldades e chegar nesta etapa.

Em especial, 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. Da mesma forma, agradeço com carinho ao meu noivo Lucas, com quem tenho compartilhado toda esta longa caminhada. Dedico este trabalho a minha melhor amiga e eterno amor da minha vida, minha mãe (*in memoriam*). Ela é a grande responsável por todos os meus êxitos.

Agradeço ao professor Italo Nunes de Oliveira, meu orientador, pelo apoio, amizade, diálogo e aprendizado durante todos esses anos. A professora Adriana Ribeiro e Ana Júlia Cavalcante, pela motivação, colaboração e aprendizado. Sua colaboração foi fundamental para esta pesquisa. Aos demais professores Carlos Jacinto, Marcos Vermelho, Marcelo Lyra, Glauber, Solange Bessa e Evandro Gouveia: muito obrigada pelo apoio e motivação durante toda minha formação. Agradeço aos amigos Felipe França, Ueslen Rocha, Maria Socorro, Edmilson Vidal, Cícero Julião, Thaíla Figueiredo, Rafael Rocha, Carlos, Átila, Pablo, meu irmão Augusto e meus sobrinhos pela amizade e momentos de descontração e apoio.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada, ao Grupo de Física Teórica e Computacional, ao Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos, Grupo de Eletroquímica, ao Instituto de Física, ao Instituto de Química, bem como o apoio financeiro da Capes.

Resumo

Neste trabalho são investigadas as propriedades de umedecimento de amostras de quitosana dopada com derivados do grupo dansila. Esta investigação está dividida em duas etapas, onde são analisadas as propriedades das amostras nos estados fluido e sólido. Na primeira etapa, é caracterizada a dinâmica de umedecimento de géis de quitosana pura e dopada em substratos sólidos submetidos a diversos tratamentos de superfície: protocolo RCA, limpeza com solução Extran e silanização. Este estudo visa inferir qual o tratamento de superfície é mais adequado para a fabricação de filmes de quitosana em substratos sólidos com propriedades condutoras. Na segunda etapa, são exploradas as alterações induzidas por radiação UV na dinâmica de umedecimento de fluidos depositados sobre filmes de quitosana dopados com derivados de dansila. Em ambas etapas, a análise das propriedades de umedecimento é realizada usando as técnicas goniométricas do ângulo de contato dinâmico e de gota pendante. A descrição dos resultados obtidos são realizadas dentro da abordagem da teoria Cinético-Molecular. As medidas realizadas demonstram que os tratamentos que induzem a formação de grupos hidroxila na superfície dos substratos são os mais adequados para a fabricação de dispositivos eletroópticos à base de quitosana. No que diz respeito aos efeitos associados à radiação UV, os resultados indicam uma mudança significativa na hidrofobicidade dos filmes de quitosana dopada com derivados de dansila. Os principais mecanismos que governam a modificação na estrutura dos filmes são discutidos.

Palavras-chave: Quitosana, Dansilas, Tratamento de superfície.

Abstract

In this work, the wetting properties of chitosan samples doped with dansyl groups are investigated. Such an investigation is divided in two steps which analyze the sample properties on solid and fluid states. In the first step, it is characterized the wetting dynamics of doped and pure chitosan samples on solid substrates presenting distinct surface treatments: RCA protocol, cleaning with Extran solution and silanization. This study has the subject of identifying the most suitable treatment to produce chitosan films on solid substrates presenting conductance properties. In a second moment, it is verified the main modification induced by UV radiation on the wetting dynamics of fluids on doped chitosan films. In all cases, the wetting properties are analyzed by pendant drop and sessile drop goniometer techniques. The description of the main results are performed in the context of Molecular-Kinetic theory. The measurements show that surface treatments that induce the formation of hydroxyl are more suitable for the designing of electroptical devices based on chitosan. Concerning the effects associated with the UV radiation, the results show that a change in the hydrophilicity of chitosan film doped with derivatives of dansyl groups. The main mechanisms governing the structural modification of films are discussed.

Keywords: Chitosan, Dansyl, Surface Treatment.

Lista de Tabelas

4.1	Valores dos ângulos de contato de equilíbrio e densidade superficial de energia livre da interação dos fluidos com os substratos com os tratamentos de Extran, RCA e de silanização.	94
4.2	Energia livre de interação dos fluidos, junto com suas componentes dispersiva γ_S^d e polar γ_S^P para amostras de quitina e quitosana em diferentes graus de deacetilização [128].	95
4.3	Valores de tensão superficial (γ), densidade (ρ) e viscosidade (η) das amostras de quitosana e quitosana dopada com dansilas.	95
4.4	Tabela com parâmetros livre d e θ^0 de ajuste dos dados teóricos aos experimentais usando a teoria hidrodinâmica.	96
4.5	Valores dos parâmetros a_1 e a_2 usados na descrição da variação temporal do volume das gotas do géis de quitosana pura e dopada, para os diferentes tratamentos químicos dos substratos: eletrodo tratado com Extran, eletrodo tratado com RCA e lâminas de vidro silanizadas.	98
4.6	Valores dos ângulos de contato de equilíbrio e energias livre de interação do glicerol depositado sobre filmes de quitosana e quitosana dopada com cloreto de dansila e dansilglicina.	102

Lista de Figuras

1.1	Em a) temos um esquema que representa a estrutura mais simples dos polímeros, onde A é um monômero. Em b) temos um exemplo da estrutura exibida em a), que é o polietileno [7; 9].	18
1.2	Molécula de estireno que possui uma ligação dupla. Tal composto é polimerizado e resulta no poliestireno [7].	18
1.3	Polímeros do tipo linear, ramificado e reticulado [7].	20
1.4	Em a) é mostrada a estrutura de um homopolímero, em b) um copolímero aleatório, c) bloco copolimérico e d) copolímeros enxertados. Nestes casos, A e B são monômeros.	22
1.5	Estrutura química genérica do grupamento azo.	27
1.6	Microscopias eletrônicas de varredura de filmes de quitosana irradiados com laser UV, com fluência 5 J/cm^2 : a) imagem frontal, b) imagem frontal ampliada, c) imagem lateral e d) imagem lateral ampliada [37].	33
1.7	Diagrama de níveis de energia para a ligação hipotética A-B. A linha pontilhada inferior representa o estado eletrônico fundamental; as linhas pontilhada superior e sólida representam os estados excitados [39].	34
1.8	Esquema do processo de ablação de uma superfície polimérica pela ação de um laser [39].	35
1.9	Profundidade da ablação em função do logaritmo da fluência (F). A curva sólida representa os dados experimentais e a linha pontilhada representa o ajuste teórico usando a lei de Beer [38].	36

1.10	Fotoreticulação por meio de complexos doador-receptor [48].	38
1.11	Representação da reação de reticulação catiônica foto iniciada para a produção do poliéter[49].	38
2.1	Representação dos regimes parcial, completo e seco, que podem ocorrer após a deposição de uma gota fluida em um substrato sólido.	43
2.2	Líquido umedecendo o substrato sólido e exibindo um ângulo de contato θ [64]. Aqui podemos identificar a linha de contato L que delimita os meios sólido, líquido e gasoso.	44
2.3	Molécula neutra que apresenta um dipolo elétrico com cargas locais δ^+ e δ^- e comprimento l	47
2.4	Representação esquemática das possíveis orientações das cargas nas interações a) íon-dipolo e b) dipolo-dipolo [65].	47
2.5	Representação geométrica de um íon de carga Q , situado em X , na presença de uma molécula polar, com cargas locais δ^+ e δ^- situadas em Z e Y , respectivamente. O centro molecular está situado a uma distância r do ponto X [65].	48
2.6	Relações geométricas da interação dipolo-dipolo. [65].	48
2.7	Estrutura tridimensional do gelo, onde as pontes de hidrogênio são representadas pelas linhas pontilhadas [66].	53
2.8	Representação dos ângulos de contato a) de avanço e b) de recuo. A seta indica o sentido do movimento da linha de contato [58].	54
2.9	Ângulos de avanço e recuo da água em um substrato a base de cera de fluorocarboneto [58]. n representa o número de ciclos de aquecimento do substrato.	55

2.10	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 90^0 e C é a posição na qual a gota possui um ângulo de contato maior que 90^0 [64].	55
2.11	a) O líquido segue a rugosidade do sólido preenchendo as vacâncias. b) Caso de umedecimento completo onde 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	56
2.12	Imagem de uma gota fluida espalhando, na direção das setas, sobre uma superfície sólida.	59
2.13	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.	60
2.14	Ilustração do espalhamento de uma gota líquida, considerada como uma calota esférica, com área de contato circular em um substrato sólido plano [64].	63
2.15	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 [100].	69
3.1	Exemplo de um modelo de goniômetro, KSV CAM 101, composto por uma seringa, uma câmera CCD e uma base mecânica ajustável.	72
3.2	a) Representação de uma seringa com a gota pendante. Representações de gota pendante: b) em ambiente gasoso e c) em ambiente formado por um líquido imiscível [65; 104].	73
3.3	Representação esquemática da medida do ângulo de contato [104].	75
3.4	a) Aparato experimental usado nas medidas do ângulo de contato e de gota pendante. b) Configuração utilizada para a radiação UV de filmes poliméricos.	76

3.5	a) Representação do aumento da hidrofobicidade de uma lâmina de vidro soda-lime por meio do processo silanização, com as moléculas de surfactante (octadeciltriclorocilano) adsorvidas na superfície do substrato. b) Estrutura molecular do octadecil-triclorosilano.	79
3.6	a) Estruturas químicas da quitina. b) Estrutura monomérica da quitosana.	80
3.7	Espectro de absorção da quitosana nas regiões a) do UV - visível e b) do Infravermelho [108; 110].	81
3.8	a) Estrutura química do grupamento dansila. Estrutura química dos derivados do grupamento dansila: b) dansilglicina, c) cloreto de dansila e d) dansilcadaverina	82
3.9	Espectros de absorção das soluções de quitosana e quitosana dopada com dansilcloreto (DNS-cl), dansilglicina (DNS-gli) e dansilcadaverina (DNS-cad). Os dados foram fornecidos pelo Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL.	83
3.10	Esquema para preparação dos filmes quitosana + derivado de dansila depositados por casting. A) ITO original B) ITO ativado pela solução RCA e C) Filme de quitosana + derivado de dansila [105].	85
3.11	Imagens dos filmes fluorescentes de quitosana dopada com: a) dansilglicina e em b) cloreto de dansila. Tais filmes foram bombeados com radiação ultravioleta em $366nm$ [105].	85
3.12	Espectros de absorção (A) e emissão (b) dos filmes de quitosana dopada com dansilglicina (linha cheia) e cloreto de dansila (linha tracejada) [105]. .	86
3.13	Imagens de AFM em duas e três dimensões dos filmes de: a) quitosana, b) quitosana dopada com cloreto de dansila e c) quitosana dopada com dansilglicina [105].	87

- 4.1 Dinâmica de umedecimento do gel de quitosana para diferentes tratamentos químicos dos substratos: a) Lâminas com deposição de ITO tratadas com Extran (triângulos), b) lâminas com deposição de ITO tratadas com RCA (círculos) e c) lâminas de vidro silanizadas (diamantes). As linhas sólidas representam os ajustes teóricos de acordo com a teoria cinético-molecular. 90
- 4.2 Dinâmica de umedecimento do gel de quitosana dopada com cloreto de dansila para diferentes tratamentos de superfície dos substratos: a) Lâminas com deposição de ITO tratadas com Extran (triângulos), b) lâminas com deposição de ITO tratadas com RCA (círculos) e c) lâminas de vidro silanizadas (diamantes). As linhas sólidas representam os ajustes teóricos de acordo com a teoria cinético-molecular. Note que a dinâmica de relaxação do ângulo de contato é mais lenta do que a observada para o gel de quitosana pura. 91
- 4.3 Dinâmica de umedecimento do gel de quitosana dopada com cloreto de dansila para diferentes tratamentos de superfície dos substratos: a) Lâminas com deposição de ITO tratadas com Extran (triângulos), b) lâminas com deposição de ITO tratadas com RCA (círculos) e c) lâminas de vidro silanizadas (diamantes). As linhas sólidas representam os ajustes teóricos de acordo com a teoria cinético-molecular. 92
- 4.4 Fotos comparativas de gotas dos géis de quitosana pura e dopadas com derivados de dansila em substratos com diferentes tratamentos de superfície. 95
- 4.5 Dinâmica de relaxação do ângulo de contato do gel de quitosana sobre um eletrodo tratado com Extran. A linha sólida corresponde ao ajuste usando a teoria cinética molecular e a linha tracejada corresponde ao ajuste obtido por meio da teoria hidrodinâmica. Em detalhe a mesma comparação é realizada para o gel de quitosana dopada com cloreto de dansila. 96

- 4.6 Variação no volume da gota de quitosana dopada com dansilglicina em diferentes tratamentos substratos: a) Lâmina de vidro com deposição de ITO tratadas com RCA, b) Lâmina de vidro com deposição de ITO tratadas com Extran e c) lâminas de vidro silanizadas. As linhas sólidas são ajustes usando a expressão $V = a_1 - a_2 \cdot t$ 97
- 4.7 Espectro de absorção de filmes de quitosana antes e depois da irradiação em $260nm$ [110]. 99
- 4.8 Espectro de absorção dos filmes de quitosana dopada com: a) cloreto de dansila e b) dansilglicina. 100
- 4.9 Dinâmica de umedecimento o glicerol depositado sobre filme de quitosana bombeado com um e cinco pulsos laser. 100
- 4.10 Dinâmica de umedecimento do glicerol depositado sobre filme de quitosana dopada com cloreto de dansila bombeado com um e cinco pulsos laser. . . . 101
- 4.11 Dinâmica de umedecimento do glicerol depositado sobre filme de quitosana dopada com dansilglicina bombeado com um e cinco pulsos laser. 101
- 4.12 Microscopias eletrônicas de varreduras em filmes de quitosana dopada com dansilglicina: a) filme não-irradiado e b) filme irradiado por uma fonte laser UV. Na irradiação foram utilizados 15 pulsos com $100 \mu J$ de energia, numa taxa de repetição de 1 Hz. Note que não há formação da estrutura esponjosa característica da ablação no filme irradiado. 104

Sumário

1	Polímeros	16
1.1	Introdução Histórica	16
1.1.1	Classificação	19
1.1.2	Técnicas de caracterização de propriedades físicas e aplicações	25
1.2	Polímeros e corantes	26
1.2.1	Corantes	26
1.2.2	Polímeros dopados com Corantes	28
1.3	Efeitos da radiação ultravioleta em filmes poliméricos	29
1.3.1	Fotooxidação	30
1.3.2	Fotoablação	32
1.3.3	Fotoreticulação	36
1.4	Objetivos	39
2	Fenômeno de Umedecimento	41
2.1	Ângulo de contato de líquidos em sólidos	43
2.2	Interações na Interface Sólido-Líquido	45
2.2.1	Interações de Coulomb	46
2.2.2	Interações Envolvendo Moléculas Polares	46
2.3	Histerese do ângulo de contato	53
2.3.1	Rugosidade na superfície	54
2.3.2	Outros fatores que causam histerese	58
2.4	Modelos Teóricos	58

2.4.1	Teoria cinético-molecular	59
2.4.2	Modelo Hidrodinâmico	70
3	Métodos experimentais	71
3.1	Goniometria	71
3.1.1	Método de Gota pendante	72
3.1.2	Medidas de ângulo de contato	74
3.2	Aparato experimental	76
3.3	Preparação dos filmes e amostras	77
3.3.1	Substratos sólidos com diversos tratamentos de superfície	77
3.3.2	Lâminas de soda-lime sem deposição de ITO - Silanização	78
3.3.3	Amostras líquidas e géis	79
3.3.4	Preparação do géis de quitosana	83
3.3.5	Preparação dos filmes de quitosana depositados por casting sobre eletrodos ITO	84
4	Resultados	88
4.1	Dinâmica de umedecimento de géis de quitosana dopada em substratos vítreos - tratamentos de superfície	89
4.2	Efeito da radiação UV sobre as propriedades de umedecimento de filmes poliméricos à base de quitosana	99
5	Conclusão	106
	Referências Bibliográficas	108

Capítulo 1

Polímeros

O desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e sensores baseados em sistemas orgânicos têm motivado o estudo de novos materiais. Dentro deste contexto, sistemas poliméricos tem desempenhado um papel de destaque pela ampla variedade de aplicações em que podem ser utilizados. De fato, matrizes poliméricas têm sido usadas na fabricação de cristais fotônicos [1], sensores biológicos [2], dispositivos emissores de luz [3; 4], lasers [5; 6], entre outras aplicações.

Neste capítulo iremos abordar conhecimentos básicos acerca da fenomenologia de sistemas poliméricos. De início, será feita uma introdução histórica que revelará diante de que condições se desenvolveram a produção e aplicação dos polímeros. A seguir, trataremos da classificação dos polímeros, onde serão mostrados aspectos como natureza, estrutura, mecanismos de polimerização, comportamento térmico, técnicas de caracterização das propriedades físicas e aplicações. Em adição, discutiremos acerca de corantes e polímeros dopados com corantes, principais características e aplicações. Por fim, revelaremos quais os efeitos da radiação ultravioleta em amostras poliméricas.

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 Alexander Parkes, que observou que

a cânfora era um excelente plastificante. O nitrato de celulose foi utilizado por Thomas Edson em um filme com figuras em movimento, caracterizando 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 plástico, produzido por Dr. 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, que foi acelerado nas décadas posteriores.

A compreensão acerca da estrutura destes materiais veio com Hermann Staudinger e W. T. Carothers, a partir do desenvolvimento 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 [7–9].

Um grande passo na história destes materiais foi dado pelos ganhadores do prêmio Nobel, 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 cruzada 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, tornando-os competitivos com os metais. Durante as dé-

cadadas 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 [8; 9].

A palavra polímero é derivada do grego: poli, que significa muitos, e meros, que significa partes. Conceitualmente, os polímeros são moléculas grandes (macromoléculas), constituídas da repetição de pequenas unidades químicas, chamadas monômeros. Tais unidades se polimerizam para gerar a cadeia molecular polimérica. Em geral, estes compostos possuem cadeia molecular longa com alta massa molecular. Na Figura 1.1a, 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 1.1b. 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.

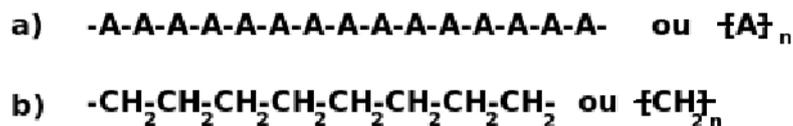


Figura 1.1: Em a) temos um esquema que representa a estrutura mais simples dos polímeros, onde A é um monômero. Em b) temos um exemplo da estrutura exibida em a), que é o polietileno [7; 9].

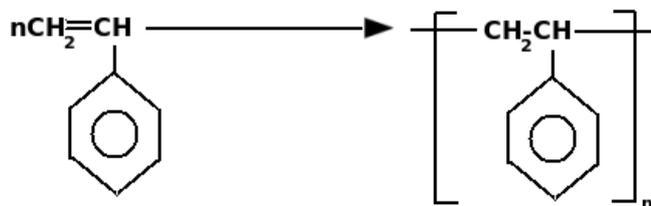


Figura 1.2: Molécula de estireno que possui uma ligação dupla. Tal composto é polimerizado e resulta no poliestireno [7].

Uma característica dos polímeros é que a viscosidade aumenta com a elevação na massa molecular. Isto decorre do fato que cadeias longas (com maior massa molecular) tendem

a gerar emaranhamento molecular, aumentando assim a viscosidade. Acima de um peso molecular crítico, a viscosidade varia de forma mais acentuada, causada pelo emaranhamento molecular que restringe o movimento das moléculas. Em geral, 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: polímeros produzidos 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 requerido, próximo ao valor no qual o emaranhamento ocorre. Desta forma, fortes efeitos viscoelásticos estão presentes nos fluidos poliméricos, já que as moléculas são longas e flexíveis. Nas próximas seções serão apresentadas as diversas classificações dos polímeros.

1.1.1 Classificação

A classificação dos polímeros leva em consideração a natureza do material, a estrutura química, o tipo de monômero, mecanismos nos quais a polimerização ocorreu e o comportamento térmico. A partir disso, é possível desvendar o comportamento básico dos polímeros.

1.2.2.1 Naturais ou sintéticos

Como foi dito na seção anterior, os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Proteínas, ácidos nucleicos, celulose, enzimas e a quitosana são exemplos de polímeros naturais. Já adesivos como durepox, PVC e o poliéster são exemplos de alguns polímeros sintéticos [7].

1.2.2.2 Estrutura Polimérica e funcionalidade

De acordo com a estrutura da cadeia, os polímeros são classificados como lineares, ramificados ou reticulados, conforme a Figura 1.3.

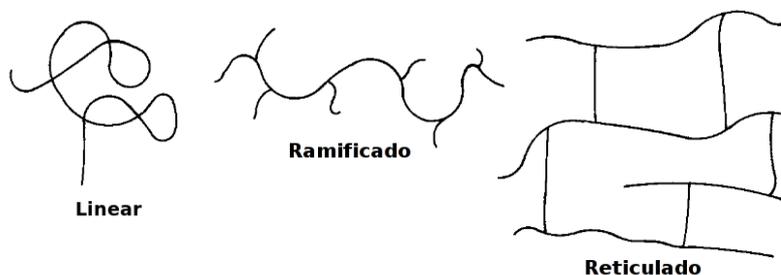


Figura 1.3: Polímeros do tipo linear, ramificado e reticulado [7].

No intuito de compreender que tipo de moléculas os polímeros podem formar, introduziremos o termo funcionalidade, que é a capacidade que a molécula tem de se ligar ou o número de sítios permitidos para ligação com outras moléculas perante condições específicas de polimerização. Se a molécula possui um, dois ou mais sítios livres para ligação ela é monofuncional, bifuncional ou polifuncional, respectivamente. Na Figura 1.2, vemos que o estireno possui uma ligação dupla, sendo portanto bifuncional. Dependendo da funcionalidade, o polímero pode apresentar estruturas diferentes. Os bifuncionais, podem realizar duas ligações e assim só podem ser lineares. Já os polifuncionais podem ser ramificados, onde grupos pendantes surgem, ou reticulados, nos quais as cadeias são interligadas entre si. A conhecida resina epoxy é um pré-polímero. Quando este líquido viscoso reage com um composto específico, ele se torna duro e a estrutura formada é reticulada. Esse tipo de reação é chamada de cura.

Alterando a estrutura dos polímeros, as propriedades dos mesmos são alteradas. Esta alteração pode ocorrer na solubilidade, por exemplo. Os polímeros ramificados são solúveis em alguns solventes a temperatura ambiente. Entretanto, se alterarmos um grupo substituinte, é possível reduzir a solubilidade. Pelo fato das cadeias estarem fortemente interligadas nas estruturas reticuladas, os polímeros com este tipo de estrutura não se dissolvem. Este tipo de estrutura é estável, rígida e com alta temperatura de fusão. O comportamento térmico, mecânico e elétrico pode ser amplificado quando o polímero apresenta diversas

seqüências de estruturas reticuladas interligadas. Neste caso, polímeros são chamados de escada [7].

1.2.2.3 Amorfo ou Cristalino

Polímeros no estado sólido podem ser amorfos ou cristalinos. Durante o resfriamento ou em soluções altamente concentradas de polímeros líquidos, na tentativa de minimizar a energia potencial, as moléculas se agregam via atração e ficam o mais próximo possível umas das outras. Estas moléculas se agrupam de forma regularmente ordenada, formando sólidos cristalinos com ordem translacional de longo alcance. O polietileno exhibe esta conformação cristalina.

Os polímeros amorfos não formam sólidos com ordem translacional de longo alcance, mas sim de curto alcance. Isso decorre do fato de as moléculas serem flexíveis gerando imperfeições no arranjo sólido e diminuindo o grau de cristalinidade do material. Estes compostos se vitrificam produzindo vidros sólidos amorfos com cadeias aleatórias e emaranhadas. Tanto nos polímeros amorfos quanto nos cristalinos, a fusão (“*processo de melting*”) ocasiona uma desordem no arranjo. O policarbonato, material amplamente utilizado na indústria, é um exemplo de polímero amorfo. Há ainda polímeros cujo arranjo molecular é intermediário a de um sólido cristalino e de um líquido isotrópico. Estes são chamados de cristais líquidos poliméricos [7].

1.2.2.4 Homopolímeros ou Copolímeros

Os polímeros podem ainda ser classificados a partir da sua estrutura fundamental. Se o polímero apresenta uma única espécie monomérica, é chamado de homopolímero. O poliestireno é um homopolímero. A estrutura deste tipo de composto é exemplificada na Figura 1.4a, onde A é o monômero. O DNA é um outro exemplo de homopolímero.

Quando a cadeia contém mais de uma espécie monomérica, como no Acetato de Vinil Etileno, o polímero é chamado de copolímero. Se a cadeia está disposta de forma aleatória, o copolímero é aleatório, como na Figura 1.4b). Caso os monômeros formem pequenas seqüências $A-A-A-A$ ou $B-B-B-B$ que se repetem e são quimicamente ligadas, temos

1.2.2.6 Mecanismos de Polimerização

A polimerização é o processo no qual os monômeros reagem entre si resultando em moléculas poliméricas. A polimerização pode ocorrer por meio de três processos principais: método da adição, método de crescimento sequencial [7; 9] e método enzimático [8; 9]. Na maior parte dos organismos vivos, a polimerização ocorre enzimaticamente.

1. Polimerização por adição

Neste tipo de polimerização, os monômeros são adicionados sequencialmente, de forma que a cadeia cresce rapidamente. Este processo ocorre em monômeros contendo ligações duplas ou triplas e geralmente em monômeros insaturados. Esta reação acontece em três estágios. A primeira etapa é a iniciação, onde radicais livres adicionados ao sistema abrem as ligações duplas das moléculas dos monômeros, produzindo novas espécies ativadas. Posteriormente vem o processo de propagação. Neste passo, há uma reação em cadeia: a nova espécie ativada adiciona um monômero, que se torna uma outra nova espécie ativada, que por sua vez adiciona outro monômero, repetindo este procedimento milhares de vezes. Este processo termina quando a cadeia ainda está com o tamanho finito. Por fim, a etapa de terminação, na qual diversas reações ocorrem nas terminações da cadeia, levando a uma variedade de grupos terminais. O polietileno e o poliestireno, por exemplo, surgem através da reação por adição [9].

2. Polimerização passo a passo

Na polimerização passo a passo, as moléculas pequenas (monômeros, dímeros ou trímeros, etc.) reagem para formar moléculas maiores. Um importante processo pertencente a este tipo de polimerização é a condensação. Quando duas moléculas se ligam, moléculas menores como H_2O e HCl são eliminadas na reação. O poliéster é um exemplo de polímero que pode ser produzido por condensação. Este tipo de mecanismo de polimerização é largamente utilizado pela indústria [9].

3. Polimerização enzimática

Em geral, poucos textos abordam este tipo de polimerização, já que a maioria trata apenas da polimerização em polímeros sintéticos. A maioria dos polímeros naturais se assemelham fortemente aos polimerizados passo a passo. No entanto, os organismos vivos produzem seus polímeros enzimaticamente, com a estrutura sendo controlada pelo DNA, que é por si só um polímero [8].

1.2.2.7 Comportamento térmico

Diante do comportamento térmico dos polímeros, é possível classificá-los como termofixos ou termoplásticos [7].

1. Polímeros Termoplásticos

Os polímeros termoplásticos podem apresentar moléculas 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 moléculas reticuladas e não suportam diversos ciclos de aquecimento e resfriamento, pois a estrutura química se altera. O composto pode ser moldado diante da aplicação de calor, mas sua liberdade de fluir é comprometida pela estrutura reticulada rígida. Devido a rigidez de sua estrutura, tais compostos se decompõem quando são submetidos a temperaturas muito altas. As resinas epoxy e araldite são os exemplos mais comuns deste tipo de polímero.

1.1.2 Técnicas de caracterização de propriedades físicas e aplicações

As propriedades físicas associadas a estrutura química dos polímeros podem ser caracterizadas por algumas técnicas experimentais. Usando difração de raio X, é possível determinar certas propriedades estruturais dos polímeros no estado cristalino, tais como os espaçamentos inter e intra molecular, bem como a conformação e a configuração da cadeia. Para realizar a identificação molecular numa amostra polimérica, são utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho. Neste caso, determina-se a funcionalidade química, o comprimento e a seqüência da cadeia, além da conformação e análise espacial. A análise da superfície e microestrutura dos polímeros é realizada por meio de microscopia eletrônica. Já a espectroscopia de massa identifica mecanismos de degradação e resíduos químicos voláteis, além de medir a massa molecular do material.

Na análise da degradação de tais compostos, é possível observar que estes ao serem ligeiramente degradados por calor ou oxidação tendem a apresentar uma coloração amarelada. Além destes métodos de análise de polímeros, há também outros como a espectroscopia de luz ultravioleta [8]. Para o desenvolvimento de aplicações dos polímeros na eletro-ótica é fundamental caracterizar as propriedades ópticas lineares e não-lineares destes materiais. Para esta finalidade, as técnicas de Z-Scan e mistura de quatro ondas são as mais utilizadas [14; 15].

O uso destas técnicas permitiu a aplicação de polímeros na fabricação de guias de ondas [16], de dispositivos emissores de luz (LED) [4] e de outros dispositivos eletro-óticos [17]. Nos últimos anos, os polímeros têm sido utilizados também em diversas aplicações voltadas para as áreas médica, ambiental e de tecnologia de informação, tais como pele sintética para curativos, fibrocimento sem amianto (que diminui os danos ambientais nas construções) e memórias plásticas que utilizam os spins dos elétrons para guardar os dados.

1.2 Polímeros e corantes

Nesta seção vamos abordar as propriedades de polímeros dopados com corantes. Entretanto, para isso, inicialmente introduziremos as principais características de corantes.

1.2.1 Corantes

Diversos corantes naturais são utilizados desde o período pré-histórico, fato revelado em pinturas rupestres. Hieroglifos egípcios eram coloridos com corantes e alguns deles descreviam tanto como extraí-los de animais ou vegetais, bem como estes poderiam ser utilizá-los. A primeira utilização 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 [18].

A classe de corantes que apresentam o grupamento azo foi descoberta entre 1861 e 1863. Mostrada na Figura 1.5, 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 de foi descoberta: corantes à base de antraquinona.

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.

Ao longo dos anos, os corantes passaram a ser desenvolvidos com propriedades específicas voltadas para determinadas aplicações, deixando de ter apenas a função de colorir. É possível citar diversas aplicações marcantes destes compostos, tais como a impressão a jato de tinta, armazenamento óptico de dados, mostradores de cristas líquidos, dispositivos

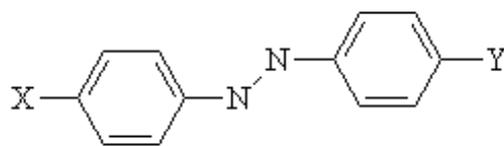


Figura 1.5: Estrutura química genérica do grupamento azo.

lasers, conversores de energia solar e marcadores biológicos [18–20].

Classificação

A classificação dos corantes poder ser feita pela estrutura química e de acordo com a aplicação. Podemos ainda dividi-los em naturais ou sintéticos.

Classificação por aplicação

Abaixo seguem as principais classes de corantes de acordo com sua aplicação, com uma breve descrição das principais características e exemplos de sua utilização [18; 19].

- Corantes Reagentes: Estes formam uma ligação covalente com a fibra têxtil. A estrutura químicas destes corantes é a mais simples. As principais características são o forte brilho e banda de absorção estreita. Os corantes mais usados como os azo e os antraquinonas fazem parte desta classe. Corantes reagentes com alto grau de pureza são utilizados em impressão a jato de tinta e em tecidos como o algodão.
- Corantes Dispersos: Esta classe é insolúvel em água. Por isso são resistentes a lavagem e são muito aplicados em tecidos como poliéster, nylon e celulose.
- Corantes Diretos: Apesar de serem solúveis em água, tais corantes podem ser tratados quimicamente para a redução do grau de solubilidade. São usados em couro, papel, nylon e celulose.
- Corantes Vat: São insolúveis em água, sendo aplicado em fibras celulósicas. Alguns corantes à base de antraquinonas estão inclusos em tal classe.
- Corantes Sulfurosos: Apesar de apresentarem um baixo custo e uma boa resistência à lavagem, estes agredem o ambiente e constituem um grupo pequeno de corantes. Mesmo assim, ainda são utilizados no algodão.

- Corantes Básicos: Apresentam características e aplicações semelhantes aos corantes dispersos. Todavia, alguns deles se destacam por apresentarem atividade biológica e serem empregados em medicamentos como os anti-sépticos.
- Corantes Ácidos: Também são solúveis em água e apresentam uma ampla aplicabilidade, sendo utilizados nas indústrias têxtil e de alimentos, bem como na identificação de sistemas biológicos.
- Corantes Solventes: Apesar de serem insolúveis em água, são solúveis em alguns solventes apolares. São utilizados para colorir plástico, óleos, gasolinas e ceras. Os corante à base de antraquinona são maioria neste grupo.

1.2.2 Polímeros dopados com Corantes

A adição de corantes pode alterar as propriedades físicas e químicas dos polímeros, induzindo o surgimento de propriedades desejadas. Em particular, os corantes são utilizados aditivos em polímeros para torná-los comercialmente mais atrativos e maquiá suas características indesejadas, tais como a variação de coloração do material ao longo do tempo. Neste caso, os corantes devem ser adicionados de forma que não alterem as principais características do polímero.

Estudos recentes revelam um amplo leque de aplicações que envolvem polímeros dopados com corantes. Com a descoberta da condutividade em polímeros, foi possível a aplicação destes materiais em diversos dispositivos eletrônicos e ópticos, que em geral se utilizam de polímeros semi-condutores. As técnicas de fabricação de dispositivos com polímeros são mais econômicas que as com outros materiais [3]. Aliado a flexibilidade estrutural e alta qualidade ótica dos polímeros dopados com corantes, este fator torna possível a fabricação industrial em larga escala de tais dispositivos. No ramo da ótica, guias de onda podem ser produzidos a partir de fibras poliméricas dopadas com corantes. Estas são leves, facilmente integradas umas as outras e apresentam grande capacidade de transporte de energia. Estes podem ser usados ainda na modulação eletro-óptica, chaveamento óptico, displays e aplicações em telecomunicações [21]. Além disso, filmes

poliméricos dopados com corante podem exibir alta capacidade de armazenamento de dados e de imagens holográficas, sendo usados como meio de gravação óptica [22].

Uma das principais características atribuídas aos polímeros é o fato de serem bons isolantes elétricos. Entretanto, é possível torná-los condutores a partir da dopagem com agentes redutores ou oxidantes. Os polímeros condutores têm sido aplicados em células solares, baterias de baixo peso, sensores, capacitores, biosensores, janelas inteligentes, displays, entre outros [2; 8; 23]. Destacam-se ainda aplicações intrigantes como os músculos artificiais [24], os supercapacitores [25] e lasers de estado sólido [6]. Um exemplo de polímero condutor é o "pirrol preto", que é um derivado do pirrol e caracteriza-se por ser altamente estável no ar.

Os filmes poliméricos podem ainda ser utilizados como meio ativo para a fabricação de lasers de diodo [3], bem como em lasers que usam um cristal fotônico polimérico dopado com corante [1]. Há ainda o uso de filmes poliméricos dopados com corante na fabricação de diodos emissores de luz (PLED's), cuja eficiência pode ser elevada pela dopagem do polímero com corantes fosforescentes. Entretanto, a degradação faz com que o tempo de vida de tais PLED's seja curto (dezenas de horas), limitando assim o número de possíveis aplicações [26].

1.3 Efeitos da radiação ultravioleta em filmes poliméricos

Quando filmes poliméricos são expostos à luz ultravioleta, suas superfícies podem sofrer alterações químicas e físicas. Em destaque, as reações fotoquímicas ¹ são algumas das responsáveis pela degradação de polímeros quando expostos à luz do sol, por exemplo. A extensão destas reações depende da intensidade da luz, do coeficiente de absorção do material, dos reagentes, dentre outros fatores [27].

A radiação ultravioleta têm sido utilizada para fotoestabilização de polímeros [28], aumento da hidroflicidade de superfícies poliméricas [27], e para produzir padrões e na-

¹Reação fotoquímica corresponde a uma reação química induzida pela luz.

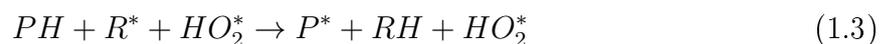
noestrutura nas superfícies poliméricas [29]. A seguir, vamos focar nos principais processos fotoquímicos que ocorrem nos filmes poliméricos quando irradiados pela luz ultravioleta (UV): Fotooxidação, ablação e fotoreticulação. O conhecimento acerca de tais processos são importantes para a interpretação dos resultados que serão apresentados no capítulo 4 deste trabalho.

1.3.1 Fotooxidação

O processo de fotooxidação corresponde à oxidação de um material induzida por radiação eletromagnética. Em filmes poliméricos, a fotooxidação ocorre na superfície do filme e é em geral induzida por radiação UV. Este processo é o principal responsável pela degradação de polímeros expostos à ação do ambiente.

Diversos polímeros comerciais sofrem modificações químicas ao serem bombeados com UV devido à presença de impurezas ou aditivos que possuem grupos cromóforos ². A absorção consiste da interação do fóton com o grupo cromóforo, que é a única parte da molécula afetada durante a absorção. A fonte de luz mais importante é a luz do sol, que é absorvida pelas impureza e aditivos presentes nos polímeros, principalmente os plásticos [30].

A fotooxidação ocorre em três passos: A iniciação, a propagação e a terminação [31]. Na iniciação, o polímero (PH) contendo grupos cromóforos (RH) produz radicais livres (*) na presença de oxigênio quando irradiado por luz ultravioleta:

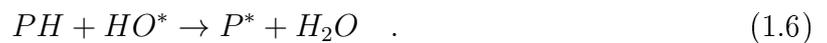


onde P^* é o radical alquila do polímero e HO_2^* é o radical hidroperóxido.

Os radicais hidroperóxidos formados podem reagir entre si para produzir moléculas de

²Grupo cromóforo é um conjunto de átomos que é responsável pela cor do composto.

peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que podem ser ainda convertidas em radicais hidroxilas (HO^*) pela ação da radiação UV. Estes, por sua vez, podem reagir novamente com o polímero (PH) para produzir radicais alquila:



Na etapa correspondente à propagação, há a formação dos radicais peróxidos do polímero (POO^*) pela reação dos radicais alquila (P^*) com o oxigênio:



Esta é uma reação muito rápida. No próximo passo, há uma extração do átomo de hidrogênio por um radical peróxido do polímero (POO^*) para gerar um novo radical alquila (P^*) e hidroperóxido do polímero ($POOH$):



Posteriormente há a decomposição do hidroperóxido do polímero gerando novos radicais livres como o oxí (OP^*) e hidroxila (HO^*) (este passo é uma ramificação da cadeia):



Este processo é iniciado pela transferência de energia dos grupos carbonilas (CO), presentes no polímero, para o grupo hidroxila formado. Os radicais oxí e hidroxila extraem o hidrogênio da cadeia polimérica para formar o mesmo radical alquila:





A fotooxidação introduz carbonilas, carboxilas, hidroxilas ou grupos peróxidos nos polímeros. Por fim, os radicais oxi podem sofrer inúmeras reações, com a formação de grupos cetona, decomposição do radical hidroperóxido, entre outras. Na fase da terminação, há a reação de diferentes radicais livres uns com os outros, resultando na reticulação do polímero. Estes radicais podem se recombinar, como por exemplo:



Esta recombinação pode ser influenciada pela concentração dos radicais formados, pelos parâmetros estruturais da matriz polimérica, mobilidade da cadeia, irradiação de luz, etc. Algumas reações de terminação causam a reticulação, o que deixa a rede polimérica frágil e quebradiça. Essa é a maior causa das fissuras e fraturas em polímeros. Algumas das maneiras de proteger os polímeros da degradação causada pela fotooxidação são adicionar pigmentos que absorvem luz, antioxidantes, e fotoestabilizadores [30].

Diversos trabalhos retratam um aumento da polaridade (aumento da hidroflicidade) na superfície de filmes poliméricos, tais como filmes de quitosana, devido a oxidação induzida por radiação UV [27; 32; 33]. Os processos de reticulação, degradação ou ramificação ocorrem competitivamente em alguns polímeros, alterando suas propriedades mecânicas [34].

1.3.2 Fotoablação

Em 1982 foi descoberta a remoção de material da superfície de polímeros sólidos orgânicos pela aplicação de radiação laser pulsada, com comprimento de onda na região do ultravioleta. Este processo foi chamado de fotoablação [35; 36] e tem como principal característica a formação de uma estrutura esponjosa no filme, como mostra a Figura 1.6.

A profundidade da ablação varia de alguns ângstrons a vários microns por pulso e pode ser controlada pelo número de pulsos e da fluência do laser, sendo possível inclusive evitar

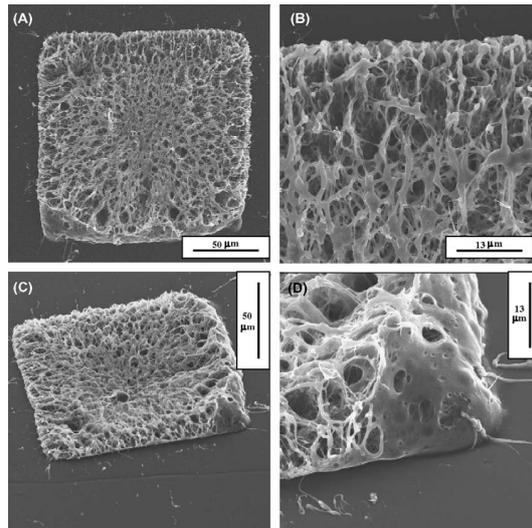


Figura 1.6: Microscopias eletrônicas de varredura de filmes de quitosana irradiados com laser UV, com fluência 5 J/cm^2 : a) imagem frontal, b) imagem frontal ampliada, c) imagem lateral e d) imagem lateral ampliada [37].

danos térmicos. Esta profundidade da região ablada depende do coeficiente de absorção da amostra [38]. Usando o processo de ablação é possível gerar um padrão na superfície cuja geometria pode ser definida pelo feixe laser [39]. A largura temporal típica do pulso UV para causar o processo de ablação varia de $5 - 20 \text{ ns}$. Este processo tem aplicações em cirurgias [40], microeletrônica por meio da litografia [41] e na modificação de superfícies [42].

A ablação ocorre quando a luz absorvida faz com que haja transições eletrônicas de um estado fundamental singlete para um primeiro estado excitado singlete (caminho a), como mostra a Figura 1.7, gerando a quebra de algumas ligações químicas. O estado eletrônico excitado pode sofrer decomposição, que é uma reação fotoquímica ou sofrer uma conversão interna para o estado fundamental vibracionalmente excitado (caminho b), que é considerado um processo térmico. Este último é o chamado processo fototérmico, onde os fótons atuam como fonte de energia térmica. O excesso de energia que é usado para quebrar as ligações irá permanecer no produto da reação e será dissipado nos fragmentos ejetados da superfície [39].

O processo de ablação pode ser visualizado melhor na Figura 1.8, onde temos o feixe incidindo na superfície polimérica e sendo absorvido em a), a quebra de ligações em

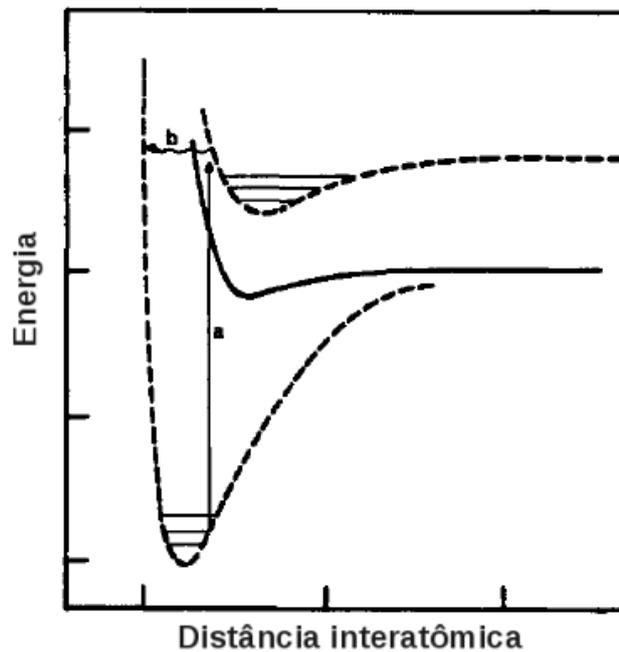


Figura 1.7: Diagrama de níveis de energia para a ligação hipotética A-B. A linha pontilhada inferior representa o estado eletrônico fundamental; a linhas pontilhada superior e sólida representam os estados excitados [39].

b) e a ejeção de fragmentos da superfície polimérica em c). A informação acerca dos fragmentos pode ser feita através de experimentos de espectroscopia de massa, de emissão, de infravermelho e fluorescência induzida por laser. Alguns experimentos comprovam que, sobre certas circunstâncias, o processo térmico pode contribuir para a ablação [43].

No limite de absorção de Beer, o processo de ablação pode ser representado como [38; 44]:

$$l_f = \frac{1}{\alpha} \log \frac{F}{F_0} \quad , \quad (1.13)$$

onde l_f é a profundidade por pulso, α é o coeficiente de absorção da amostra e F é a fluência (número de Joules por pulso por unidade de área). F_0 é o limiar de fluência para que o processo de ablação ocorra.

Embora esta teoria descreva satisfatoriamente grande parte dos processos de ablação em polímeros, há dois pontos que precisam ser ressaltados: (I) assume implicitamente que a ablação só ocorre após todos os pulsos terem sido transmitidos pela amostra e (II) que a largura do pulso é irrelevante para a ocorrência do fenômeno. Por esta razão,

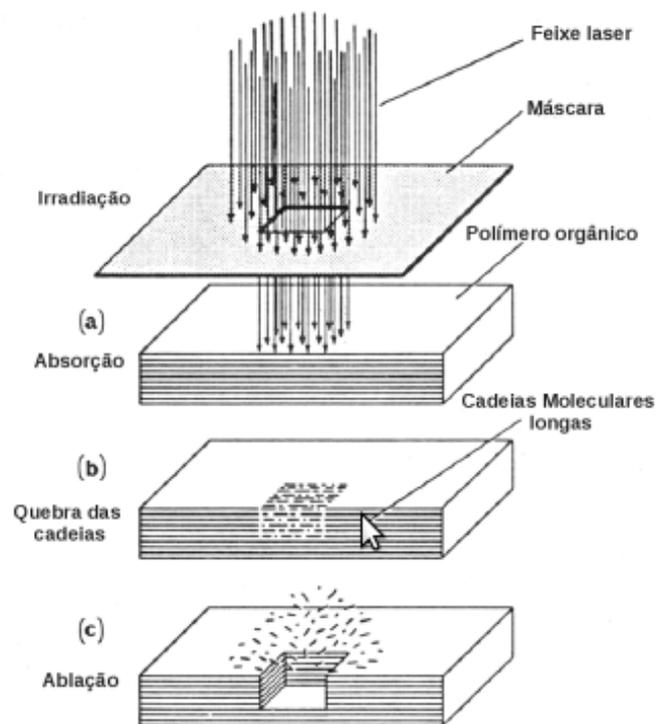


Figura 1.8: Esquema do processo de ablação de uma superfície polimérica pela ação de um laser [39].

há discrepâncias com relação aos dados experimentais, conforme podemos comprovar na Figura 1.9. Em particular, é possível notar que a Equação 1.13 (linha tracejada) apresenta boa concordância com os dados experimentais (linha sólida) na região de baixa fluência [38; 43].

Diversos trabalhos têm sido realizados em busca de modelo que descreva de forma mais ampla, incorporando os efeitos associados ao comprimento de onda da radiação incidente [43], da difusão térmica na amostra [38] e da duração do pulso [45]. Em experimentos realizados com poliamida, foi comprovado que a ablação ocorre de camada em camada, com a profundidade da cavidade gerada sendo uma função do número de pulsos do feixe incidente[39]. Além disso, foi observado em amostras de quitosana que o processo de ablação ocorre juntamente com a modificação na estrutura química da amostra [37].

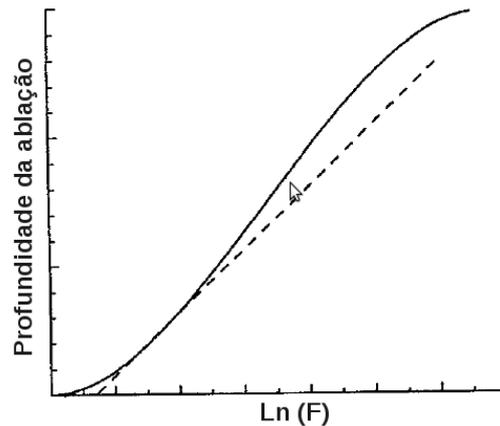


Figura 1.9: Profundidade da ablação em função do logaritmo da fluência (F). A curva sólida representa os dados experimentais e a linha pontilhada representa o ajuste teórico usando a lei de Beer [38].

1.3.3 Fotoreticulação

A fotoreticulação é a formação de ligações covalentes entre duas moléculas ou entre duas partes diferentes de uma molécula induzida por radiação nas regiões do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético. Em polímeros, este processo pode ser acelerado pela adição de fotossensibilizadores [46]. A capacidade do polímero sofrer fotoreticulação depende da estrutura química, da massa molecular e do ordenamento dos segmentos do polímero. As reações de fotodegradação e fotoreticulação em geral são efeitos competitivos que ocorrem quando o polímero é irradiado. Porém, em alguns compostos como o PVC e o poliestireno, o processo de fotoreticulação é predominante [47]. A fotoreticulação polimérica resulta na formação de uma estrutura tridimensional, que é insolúvel. Contudo, o produto da reação pode formar uma espécie de gel em determinados solventes.

De modo geral, há diversas maneiras nas quais a fotoreticulação pode ocorrer em um polímero [48; 49]. A seguir serão descritas algumas delas:

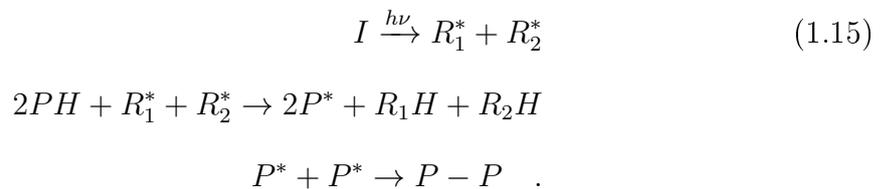
1. Durante a irradiação dos polímeros, são formados macrorradicais (P^*) que dão origem a uma rede reticulada ao se recombinarem, conforme é exemplificado na seguinte

reação:



Os poliésteres insaturados sofrem este tipo de reação quando irradiados no ultravioleta.

2. A fotoreticulação pode ser iniciada pela fotodecomposição de fotossensibilizadores ou fotoiniciadores (I) que são adicionados aos polímeros:



onde R_1^* e R_2^* são radicais livres gerados da fotodecomposição dos fotossensibilizadores. Esta é uma reação em cadeia e é a mesma que ocorre nas reações de cura.

3. A fotoreticulação também pode ocorrer por meio da reação entre doadores (D) e receptores (A) de elétrons de grupos ligados na cadeia principal do polímero. Durante a irradiação, ocorre a formação de um complexo doador-receptor chamado exciplexo [48]. Em seguida há a transferência de hidrogênio, de forma que os macroradicais gerados se recombinam para dar origem a rede reticulada, conforme ocorre entre o poli(dimetilaminoestireno) (D) e o poli(vinilbenzofenona) (A) mostrado na Figura 1.10.
4. Similar ao que ocorre na reticulação pela ação de fotossensibilizadores, na reticulação catiônica fotoiniciada há um doador e um receptor de elétrons. Na presença de um receptor de elétrons, há a formação de um radical catiônico em amostras poliméricas sob irradiação ultravioleta. Isto dá origem a uma reação em cadeia em que os radicais

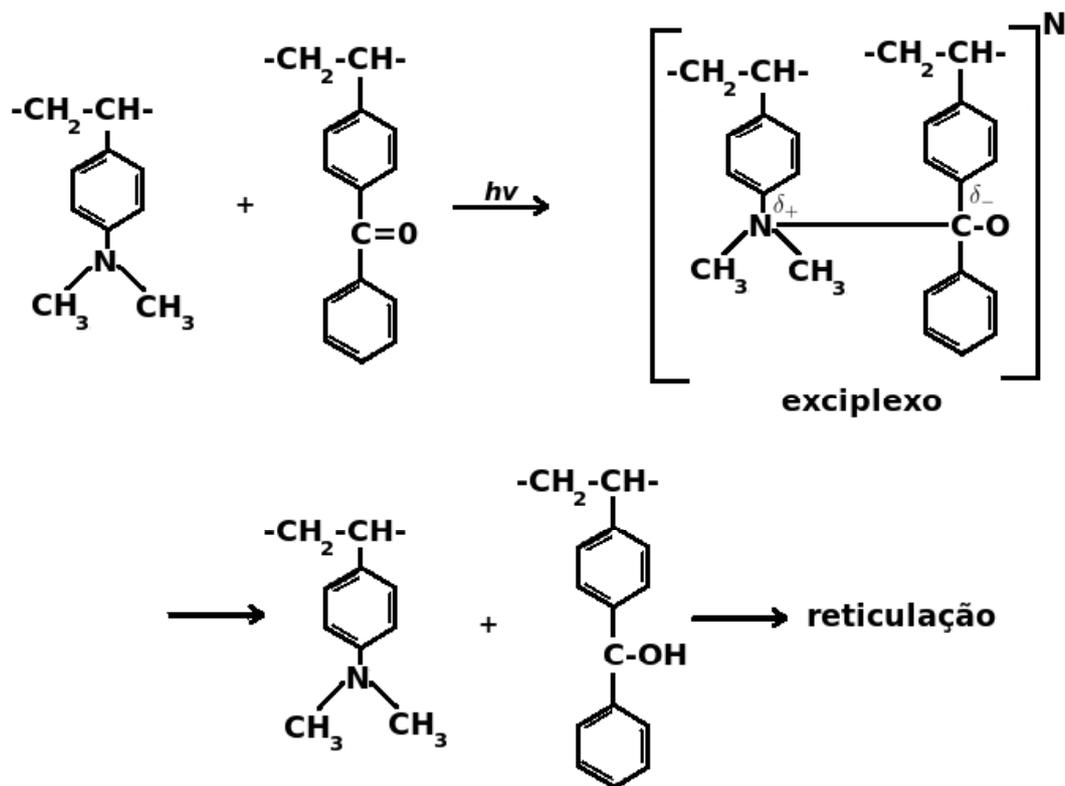


Figura 1.10: Fotoreticulação por meio de complexos doador-receptor [48].

catiônicos reagem com os monômeros da cadeia polimérica, formando uma estrutura reticulada. Um exemplo deste tipo reticulação é a produção do poliéter, exibido na Figura 1.11.

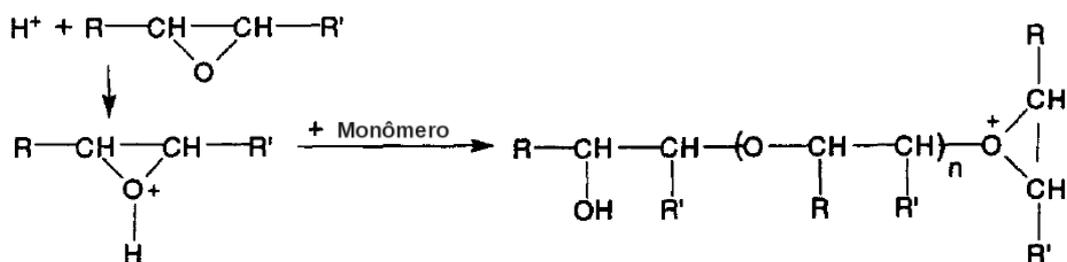


Figura 1.11: Representação da reação de reticulação catiônica fotoiniciada para a produção do poliéter[49].

A reação de fotoreticulação tem sido aplicada na formação de hidrogéis [50], estabilização de micelas poliméricas [51] e melhora das propriedades, entre elas as mecânicas como força e tensão de alguns biocompostos a base de celulose [52]. Pesquisas recentes mostram que a fotoreticulação de filmes poliméricos não altera a rugosidade da superfície porém a deixa mais hidrofílica [53].

1.4 Objetivos

O objetivo deste trabalho é investigar as propriedades de adesão de amostras de quitosana dopadas em substratos sólidos que sofreram diferentes tratamentos químicos. Em particular, será investigado qual o tratamento químico mais adequado para a fabricação de dispositivos eletroópticos a base de filmes de quitosana dopados com derivados do grupo dansila. Além disso, o efeito da radiação UV sobre filmes de quitosana depositados sobre substratos vítreos condutores será explorado. Neste caso, será estudado como radiação pulsada de baixa fluência modifica as propriedades de umedecimento do filmes. Para tanto, serão apresentados os resultados de medidas do ângulo de contato dinâmico realizadas no Laboratório de Fluidos Complexos do Instituto de Física da UFAL.

No primeiro capítulo desta dissertação, foi realizada uma pequena revisão acerca da fenomenologia dos sistemas poliméricos, dando ênfase nos efeitos associados a adição de corantes. Foram apresentados ainda os fenômenos associados a modificações na estrutura química dos polímeros, tais como os mecanismo de fotooxidação, ablação e reticulação foto-induzida.

Uma vez que serão investigadas as propriedades de adesão de amostras de quitosana, o capítulo 2 deste trabalho é dedicado à caracterização do fenômeno de umedecimento, também conhecido como fenômeno de molhamento (Wetting Phenomena). Mais especificamente, serão discutidas as interações microscópicas que governam a evolução temporal e o estado estacionário de amostras fluidas quando depositadas em substratos sólidos. Além disso, serão mostrados os principais modelos usados na descrição do fenômeno de umedecimento. Os conhecimentos adquiridos nesse capítulos serão de grande importância para a compreensão dos resultados obtidos nos nossos experimentos.

O capítulo 3 desta dissertação será dedicado à apresentação das amostras investigadas e dos aparatos experimentais utilizados. Em particular, serão discutidas as principais propriedades físico-químicas da quitosana, um biopolímero com potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos e biomédicos [54–56]. Além disso, serão apresentadas as pro-

priedades dos derivados de dansila, tais como espectro de absorção e emissão. A seguir, serão exibidos os aparatos experimentais usados tanto nas medidas goniométricas. Os resultados obtidos serão apresentados e analisados no capítulo 4, discutindo como os tratamentos de superfície alteram as propriedades de adesão das amostras em estudo. Por fim, apresentaremos as principais conclusões deste trabalho.

Capítulo 2

Fenômeno de Umedecimento

A compreensão do mecanismo de espalhamento de fluidos sobre substratos sólidos é de grande interesse devido ao enorme número de aplicações tecnológicas em que este processo é observado. Tintas, lubrificantes e corantes líquidos estão presentes na vida diária e são pequenos exemplos de fluidos que são frequentemente utilizados em atividades que vão desde o uso pessoal e ao uso industrial. Denominado como fenômeno de molhamento ou umedecimento, o espalhamento de fluidos sobre substratos sólidos exibe uma rica fenomenologia associada a interação efetiva entre as moléculas do fluido e do substrato [57]. Desta forma, tanto a natureza do fluido como a natureza físico-química do substrato sólido afetam diretamente este tipo de fenômeno. 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 e hidrofóbicas, entre outros [58].

A caracterização do fenômeno de umedecimento utilizando novas matérias tem permitido o desenvolvimento de aplicações inovadoras em diferentes áreas. Um bom exemplo disso é a melhoria dos processos 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 [59]. Para tentar contornar este problema, têm 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 [60].

O estudo sobre o fenômeno de umedecimento é utilizado ainda na caracterização de novos materiais com potencial para diferentes aplicações. Medidas sobre as propriedades de umedecimento de fluidos orgânicos são realizadas para determinar sua aplicabilidade como lubrificantes em dispositivos e engrenagens metálicas [61]. Além disso, medidas para determinar as propriedades de umedecimento auxiliam no desenvolvimento de lubrificantes oftálmicos, adequados para lentes de contato ou óculos [62]. Outra aplicação é no desenvolvimento pesticidas mais eficientes [63]. Recentemente, têm sido proposta a utilização da deposição de uma camada de polímero biocompatível específico em frutas e verduras com o intuito de conservá-las por mais tempo e protegê-las de parasitas. Este polímero deve espalhar-se sobre a superfície de frutas e verduras de maneira a formar uma camada polimérica homogênea. Desta forma, medidas acerca do espalhamento de polímeros biocompatíveis vêm sendo realizadas neste intuito.

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. Será apresentada ainda uma breve revisão das principais interações observadas durante a deposição de fluidos sobre os substratos sólidos. Este conhecimento será necessário para interpretação de alguns resultados no capítulo 4 desta dissertação. Além disso, serão apresentados os principais modelos utilizados na descrição do fenômeno de umedecimento, com ênfase na teoria cinética molecular, usada na compreensão dos efeitos da irradiação UV sobre as propriedades de umedecimento dos filmes poliméricos estudados.

2.1 Ângulo de contato de líquidos em sólidos

Nesta seção, será analisado o comportamento de uma porção líquida depositada em um substrato sólido, na presença de um gás [58; 64–66]. Quando uma pequena gota é depositada em um substrato sólido, três regimes distintos podem ocorrer: 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, caracterizada pela existência de um ângulo de contato θ_E entre a tangente à gota e a superfície do substrato, como representado na Figura 2.1. No umedecimento completo, a gota forma um filme espesso e o ângulo de contato θ_E é nulo. 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. Um esquema com tais regimes pode ser observado na Figura 2.1.

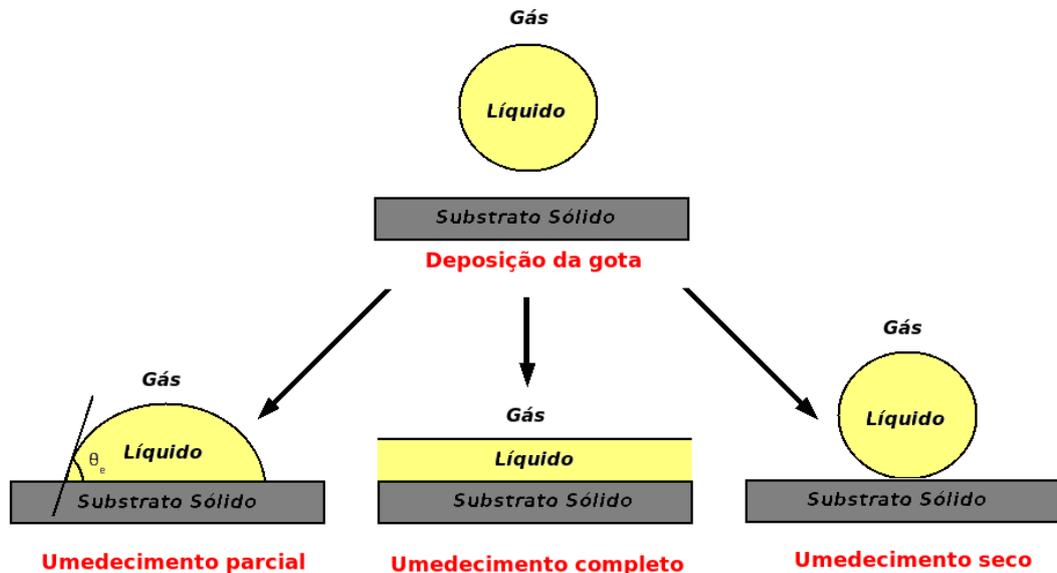


Figura 2.1: Representação dos regimes parcial, completo e seco, que podem ocorrer após a deposição de uma gota fluida em um substrato sólido.

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.

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

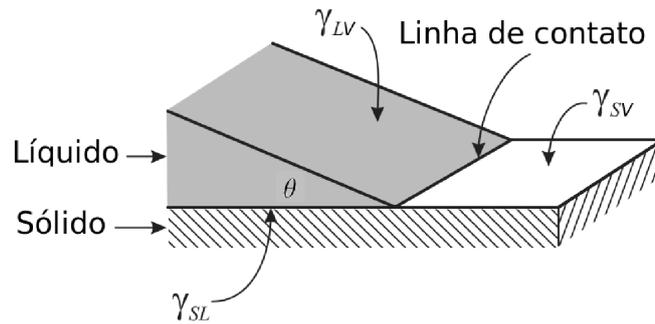


Figura 2.2: Líquido umedecendo o substrato sólido e exibindo um ângulo de contato θ [64]. Aqui podemos identificar a linha de contato L que delimita os meios sólido, líquido e gasoso.

de Young. Em particular, esta relaciona o valor para o ângulo de contato de equilíbrio às 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. A equação de Young é definida como:

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

Vale ressaltar que a equação de Young é válida apenas na configuração de equilíbrio, com a linha de contato permanecendo estática. Outra característica desta equação é que ela é adequada para caracterizar apenas superfícies planas e lisas. Entretanto, a grande parte das situações de ocorrência do fenômeno de umedecimento corresponde às situações fora do equilíbrio. A equação de Young será deduzida no Apêndice A na seção A1.

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

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

A equação aparentemente estabelece 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 [58].

Fora do equilíbrio, podemos ainda 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 Interações na Interface Sólido-Líquido

As interações coesivas que mantêm as moléculas de um líquido unidas e as interações adesivas entre o líquido e o sólido determinam o comportamento de umedecimento, ou seja, o quanto um líquido se espalha sobre um substrato sólido. Em outras palavras, o fenômeno de umedecimento é fortemente influenciado pelas forças intermoleculares [65; 66], tal como ocorre com a temperatura de ebulição e miscibilidade de líquidos. De fato, a afinidade entre dois fluidos e a afinidade de um fluido e um substrato sólido dependem das interações intermoleculares entre os meios envolvidos. Neste tópico descreveremos algumas forças intermoleculares que fazem um papel importante no umedecimento. A descrição destas interações auxiliará a compreensão dos resultados experimentais que serão apresentados no capítulo 4.

2.2.1 Interações de Coulomb

As interações de Coulomb são responsáveis pela coesão em algumas fases da matéria como em líquidos e em sólidos iônicos. Estas interações são muito fortes e de longo alcance, governando o processo de umedecimento quando há o envolvimento de superfícies ou líquidos carregados [65]. Uma vez que natureza da interação Coulombiana pode ser atrativa ou repulsiva, diferentes cenários para o umedecimento podem ser observados. Se a interação efetiva entre um fluido iônico e as moléculas do substrato for atrativa, isto favorecerá a um umedecimento completo ou um umedecimento parcial com um pequeno ângulo de contato ($\theta_E \ll 90^\circ$). No caso da interação efetiva ser repulsiva, há tendência de um umedecimento parcial com um ângulo de contato alto ($180^\circ < \theta_E < 90^\circ$) ou de um umedecimento seco [67].

A influência das interações de Coulomb tem sido comprovada por meio de experimentos de ângulo de contato com a gota fluida depositada numa superfície carregada, em um eletrodo ou ainda num substrato dielétrico [68–70]. Com isso, o mecanismo de variação do umedecimento via aplicação de potencial externo pode ser aplicado no controle de microfluidos [68]. A interação de Coulomb pode ainda ser aplicada na adsorção seletiva de colóides em substratos sólidos. Tais substratos são tratados e contém padrões de materiais com cargas diferentes. Portanto, ao depositar o colóide negativamente carregado no substrato, apenas as partes positivamente carregadas irão atrair as moléculas do colóide [71].

2.2.2 Interações Envolvendo Moléculas Polares

Muitas moléculas orgânicas apresentam um dipolo elétrico efetivo apesar de não exibirem uma carga elétrica líquida, conforme a Figura 2.3. Tais moléculas são chamadas de polares e têm como característica o fato de não serem centro-simétricas, como as moléculas de ácido fluorídrico HF , por exemplo. As moléculas polares de uma amostra fluida podem interagir com outras moléculas polares ou íons de um substrato, afetando diretamente o processo de umedecimento. A seguir, será realizada uma breve revisão das

possíveis interações envolvendo moléculas polares [65].

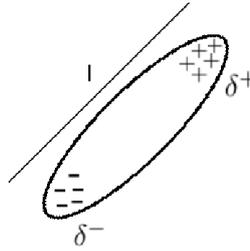


Figura 2.3: Molécula neutra que apresenta um dipolo elétrico com cargas locais δ^+ e δ^- e comprimento l .

Interação entre íons e moléculas polares

A interação entre íons e uma molécula polar é de natureza Coulombiana e tende a reorientar o dipolo elétrico molecular de forma a minimizar a energia potencial do sistema, como representado na Figura 2.4 [65]. Neste caso, é possível ver as configurações espaciais que minimizam a energia potencial, tanto para a interação íon-molécula como para interação entre dois dipolos, sendo esta última discutida mais adiante.

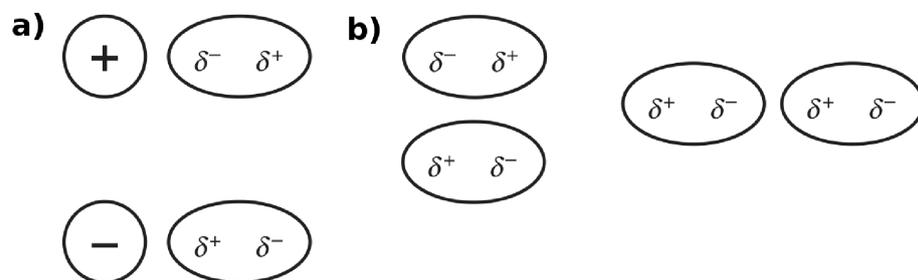


Figura 2.4: Representação esquemática das possíveis orientações das cargas nas interações a) íon-dipolo e b) dipolo-dipolo [65].

Conforme a configuração representada na Figura 2.5, a energia de interação efetiva entre um íon de carga Q , situada no ponto X , com uma molécula dipolar que apresenta cargas locais δ^+ e δ^- , situadas respectivamente a uma distância Z e Y do ponto X , é dada por

$$V(r) = -\frac{Q\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \quad , \quad (2.4)$$

onde r corresponde à distância entre o centro molecular e o íon, ϵ_0 é a permissividade dielétrica no vácuo e ϵ_r é a permissividade dielétrica no meio. Além disso, $\mu = \delta l$ é o

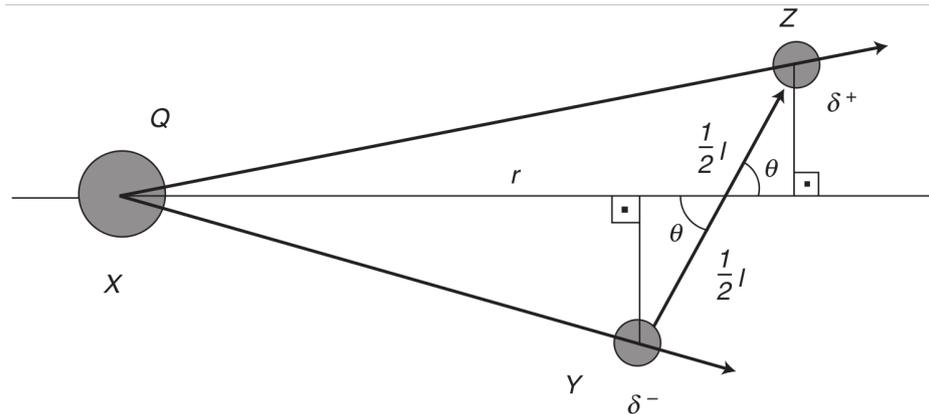


Figura 2.5: Representação geométrica de um íon de carga Q , situado em X , na presença de uma molécula polar, com cargas locais δ^+ e δ^- situadas em Z e Y , respectivamente. O centro molecular está situado a uma distância r do ponto X [65].

momento de dipolo da molécula, com $\delta = |\delta^+|$. A interação íon-dipolo apresenta um alcance mais curto que a interação íon-íon, já que a primeira decai com $1/r$ e a última decai com $1/r^2$. Entretanto, tal interação pode ser forte o suficiente pra manter íons e dipolos unidos e alinhados se a separação interatômica estiver entre $0.2nm$ e $0.4nm$. Vale salientar que a equação 2.4 é válida apenas se o comprimento molecular l for inferior à distância r , com íons e moléculas fixas. Se alguns graus de liberdade são permitidos, efeitos térmicos passam a ser relevantes e a interação efetiva decai com $1/r^4$.

Interação entre moléculas dipolares

A interação entre moléculas polares faz com que elas se orientem de forma a minimizar a energia potencial de interação, conforme a Figura 2.4b. Isto resulta em uma interação efetiva de curto alcance entre os dipolos. Se a configuração espacial entre os momentos de dipolo permanente de duas moléculas são μ_1 e μ_2 , o potencial efetivo é:

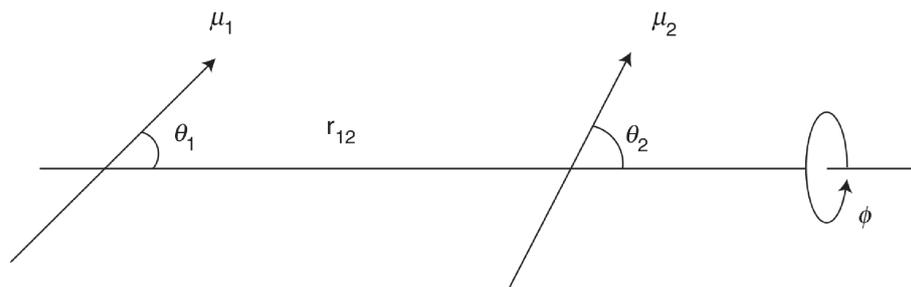


Figura 2.6: Relações geométricas da interação dipolo-dipolo. [65].

$$V(r_{12}, \theta_1, \theta_2, \phi) = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r_{12}^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi) \quad , \quad (2.5)$$

onde θ_1 e θ_2 são os ângulos polares entre as moléculas, enquanto ϕ representa o ângulo de rotação ao redor do eixo definido entre os centros moleculares, ϵ_0 é a permissividade dielétrica no vácuo, ϵ_r é a permissividade do meio e r_{12} é a distância entre os centros moleculares, sendo muito maior que o comprimento molecular.

A interação entre dipolos é mais fraca do que aquela observada entre íons, uma vez que decai com $1/r_{12}^3$. Mais uma vez, a equação 2.5 que estabelece a interação entre as moléculas é válida para dipolos fixos. Em sistemas reais, o potencial de interação obtido decai com $1/r_{12}^6$ e resulta da presença de vários graus de liberdade no sistema [65].

Interações entre moléculas polares e apolares

Embora tenham sido abordados os casos em que as moléculas possuíam uma distribuição de cargas fixa, a interação entre moléculas polares e apolares decorre da modificação das distribuições de carga nas moléculas. Em particular, o campo elétrico de uma molécula polar distorce os orbitais eletrônicos da molécula apolar, dando origem a um dipolo induzido. Este efeito também observado quando uma molécula apolar está nas vizinhanças de um íon [65].

É importante salientar que fluidos formados por moléculas que contêm um dipolo elétrico efetivo apresentam um caráter hidrofílico, ou seja, possuem afinidade com água, que é formada por moléculas polares. Como foi abordado anteriormente, a interação entre dipolos tende a gerar uma configuração que minimiza a energia livre do sistema, como mostrada na Figura 2.4b. Já sistemas formados por moléculas apolares apresentam um caráter hidrofóbico. De fato, quando moléculas apolares interagem com moléculas polares ou íons, a configuração de equilíbrio é aquela que reduz as deformações nos orbitais moleculares durante a formação do dipolo induzido.

A partir do caráter hidrofílico ou hidrofóbico de fluidos e substratos, é possível estimar o comportamento a ser observado durante o fenômeno de umedecimento. Um bom exemplo é o fato de gotas de água apresentarem um ângulo de contato inferior a 30° em

superfícies hidrofílicas e superior a 90° em superfícies hidrofóbicas. Se o ângulo de contato da água numa superfície é inferior a 10° , esta superfície é dita ser superhidrofílica. Por outro lado, se o ângulo de contato da água numa superfície é superior a 150° , esta superfície é dita ser superhidrofóbica. Interações entre sistemas hidrofílicos e hidrofóbicos são de grande importância na natureza, sendo responsável pela observação de estruturas micelares, agregados moleculares, formação de membranas, entre outras.

Interações de van der Waals

Em 1873 van der Waals formulou a equação de estado dos gases [65] e explicou porque os gases reais não obedecem a lei dos gases ideais. Para tanto, ele considerou a existência de forças intermoleculares atrativas de longo alcance, conhecidas como forças de van der Waals, cujo potencial é proporcional a $1/r^6$, onde r é a distância intermolecular. Embora as interações de van der Waals tenham sido propostas para explicar o comportamento termodinâmico de gases reais, sua origem é de natureza quântica.

Nos últimos anos, vários trabalhos teóricos e experimentais têm demonstrado que as interações de van der Waals desempenham um papel fundamental durante o fenômeno de umedecimento [58; 72; 73]. A seguir, será feita uma breve revisão acerca das interações de van der Waals.

Interações de dispersão de London

Em 1930, London propôs um explicação baseada na mecânica quântica para a existência de forças (intermoleculares e de dispersão) entre moléculas não-polares. Em particular, ele considerou a existência de oscilações momentâneas na nuvem eletrônica de um átomo, dando origem a um dipolo temporário na molécula. Por sua vez, este dipolo varia rapidamente de forma que sua média temporal é nula. Contudo, o campo elétrico gerado pelo dipolo momentâneo induz a formação de outros dipolos em outras moléculas próximas. Como consequência, surgem forças dispersivas de natureza atrativa entre moléculas com polaridade induzida.

Este tipo de interação está presente em meios fluidos moleculares e desempenham um

papel fundamental nas propriedades dos gases e líquidos [74], filmes finos [75], na adesão e na tensão superficial [76], adsorção [77], umedecimento [78], entre outros. As interações de dispersão são de longo alcance ($0.2 - 15nm$) e devem ser repulsivas para distâncias pequenas [65; 66].

Interações repulsivas

A atração molecular mediada pela interação de London é uma das responsáveis pela coesão de um meio fluido formado por moléculas apolares. Contudo, interações de natureza repulsiva podem ser observadas quando há a superposição dos orbitais moleculares devido à redução da distância entre moléculas vizinhas. Este tipo de interação é denominada de repulsão de Born e decorre do Princípio de Pauli, o qual estabelece que dois elétrons não podem apresentar o mesmo conjunto de números quânticos. Uma simplificação deste tipo de interação repulsiva é o potencial de núcleo rígido. Em 1909, Mie propôs que o potencial intermolecular total para duas moléculas apolares esfericamente simétricas e isoladas no espaço livre seria simplesmente a soma dos potenciais atrativo e repulsivo:

$$V_{total}(r) = V_{atrativo}(r) + V_{repulsivo}(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \quad . \quad (2.6)$$

onde r é a distância intermolecular, enquanto A , B , n e m são constantes, com $m > n$. Um caso especial da equação 2.6, é o potencial de Lennard-Jones:

$$V_{total}(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad . \quad (2.7)$$

Na equação 2.7, o primeiro termo corresponde as interações de van der Waals e o segundo as interações repulsivas (comumente apresentadas por $m = 12$). Diversos trabalhos têm utilizado este potencial para descrever a interação entre as moléculas que formam o substrato sólido e moléculas dos líquidos durante o fenômeno de umedecimento [79–83].

Interações do tipo ponte de hidrogênio

A presença das interações do tipo ponte de hidrogênio foi descoberta entre 1902 e 1914 por químicos alemães. O termo ponte de hidrogênio foi definido em 1930 por L. Pauling e representa o nome dado a interação que ocorre quando um átomo A eletronegativo, ligado covalentemente com o hidrogênio, está nas proximidades de átomos fortemente eletronegativos como F, Cl, O e N. Ao se ligar covalentemente com o hidrogênio, o átomo A induz uma distorção na nuvem eletrônica do átomo de hidrogênio formando um dipolo local, com o hidrogênio sendo o polo positivo. Desta forma, o átomo de hidrogênio pode se ligar a átomos negativamente carregados de moléculas adjacentes.

A ponte de hidrogênio pode ter um caráter parcialmente iônico ou covalente, dependendo da eletronegatividade dos átomos envolvidos. Quando os átomos que irão interagir possuírem grau de eletronegatividade diferentes, como por exemplo H^+ e Cl^- , a interação é parcialmente iônica e de origem eletrostática. Porém, se os elétrons de um átomo podem ocupar os orbitais moleculares restantes de outro átomo, a interação possuirá caráter covalente e de origem quântica.

Um bom exemplo do papel desempenhado pelas pontes de hidrogênio é o comportamento termodinâmico da água. Isto porque a água apresenta uma alta temperatura de fusão e evaporação, bem como um elevado valor para o calor latente de evaporação quando comparada a outras moléculas do mesmo tamanho. A baixa compressibilidade e a alta capacidade de solubilidade também são consequências da presença das pontes de hidrogênio na água. Na Figura 2.7 temos a ilustração da estrutura química do gelo, onde as linhas pontilhadas representam as pontes de hidrogênio.

A formação de pontes de hidrogênio e seu papel nas propriedades físicas de um composto podem ser medidas por meio de espectroscopia do infravermelho, espectroscopia Raman, ressonância magnética nuclear e difração de raios x. As pontes de hidrogênio são fundamentais em sistemas biológicos cujas moléculas contêm átomos de nitrogênio ou oxigênio na sua estrutura química e que contêm água como solvente. As pontes de hidrogênio são formadas entre as macromoléculas biológicas, tais como aminoácidos e os

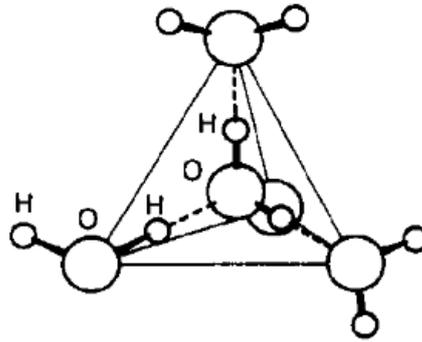


Figura 2.7: Estrutura tridimensional do gelo, onde as pontes de hidrogênio são representadas pelas linhas pontilhadas [66].

ácidos nucleicos e bases, que estão presentes em toda matéria viva [65].

Bem como todas as outras forças intermoleculares, as pontes de hidrogênio desempenham um papel importante durante o fenômeno de umedecimento. Isto pode ser comprovado a partir da comparação das propriedades de umedecimento do álcool metílico sobre superfícies planas recobertas com diferentes compostos, tais como CF_2 , CH_3 ou CH_2 . O maior ângulo de contato foi obtido na superfície recoberta com CF_2 e o menor naquela recoberta com CH_3 . Ou seja, nas superfícies com hidrogênio foram obtidos os menores ângulos de contato e como consequência uma maior energia de adesão. Isto é uma evidência de que a ponte de hidrogênio fornece uma energia de adesão adicional [84].

2.3 Histerese do ângulo de contato

Como foi dito anteriormente, o fenômeno de umedecimento está associado à deposição de um fluido sobre um substrato, que por sua vez é caracterizado pelo ângulo de contato. 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 2.8.

Em muitos casos, é considerado que o fenômeno umedecimento ocorre em superfícies sólidas lisas, quimicamente homogêneas e que não exibem adsorção. Neste sólido ideal, os ângulos de contato de avanço e recuo são os mesmos. Entretanto, em situações reais

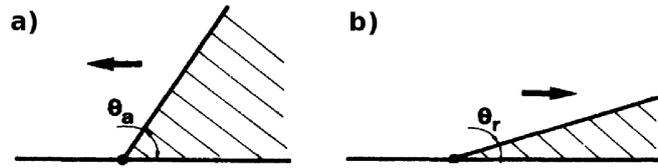


Figura 2.8: Representação dos ângulos de contato a) de avanço e b) de recuo. A seta indica o sentido do movimento da linha de contato [58].

alguns fatores como rugosidade, heterogeneidade química e adsorção na superfície podem influenciar na dinâmica do ângulo de contato, de forma que os ângulos de contato de avanço e recuo são distintos [58; 64; 65]. Nestes casos, a diferença entre eles é chamada de histerese (H):

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (2.8)$$

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 2.9 [58]. 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.

2.3.1 Rugosidade na superfície

O umedecimento de um sólido depende da energia de interação do líquido com o substrato e da rugosidade da superfície do substrato. A rugosidade da superfície é resultado de imperfeições durante a deposição do substrato e que em sua maioria não são vistas a olho nu [64]. Como a rugosidade ocorre em escala microscópica, as imperfeições podem

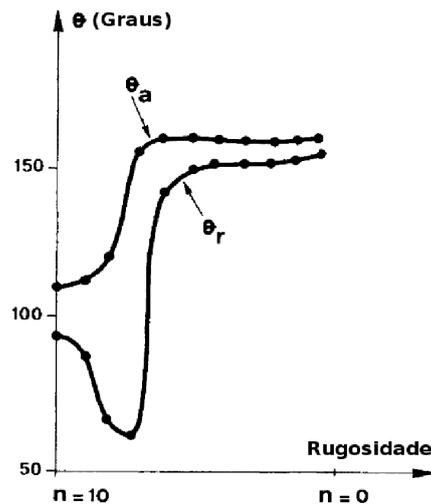


Figura 2.9: Ângulos de avanço e recuo da água em um substrato a base de cera de fluorocarboneto [58]. n representa o número de ciclos de aquecimento do substrato.

ser observadas através de técnicas ópticas como microscopia de varredura eletrônica e microscopia de força atômica. As imperfeições de um substrato tendem a ser um obstáculo durante o espalhamento do fluido, como ilustra a Figura 2.10:

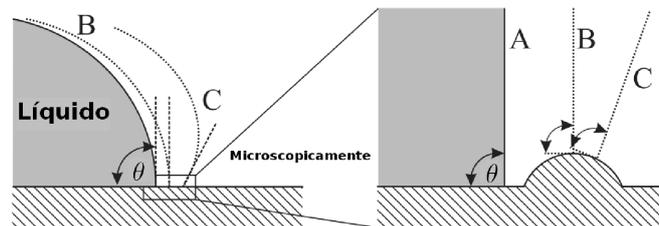


Figura 2.10: Representação de uma gota avançando sobre uma saliência microscópica. No lado esquerdo temos a vista a olho nú. No lado direito são representados os detalhes microscópicos. A posição inicial da figura é representada por A, B é a posição onde a gota assume o ângulo de contato de 90° e C é a posição na qual a gota possui um ângulo de contato maior que 90° [64].

Em 1936, Wenzel assumiu que a gota assume o formato imposto pelo sólido, de forma que ela preenche as ranhuras do sólido. Ele modificou a equação de Young e relacionou o ângulo de contato à rugosidade pela equação:

$$\cos \theta_{ap} = \alpha \cos \theta \quad , \quad (2.9)$$

onde θ_{ap} é o ângulo de contato aparente, $\cos \theta$ 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).

Se em um material liso e plano, o ângulo de contato é 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 obtido 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. Em resumo, a hidrofobicidade e hidrofilicidade do material sólido é modificada pela inserção de rugosidade no mesmo.

Atualmente, diversas formas de produzir rugosidade de forma controlada na superfície de um substrato têm sido usadas. Podem ser formadas microestruturas por meio da deposição de membranas porosas no substrato sólido, bombardeio do substrato com feixe de elétrons, estruturamento fotoresistivo, entre outras [65].

Qualquer modificação no substrato sólido, como a inserção de defeitos, modifica a histerese e conseqüentemente o ângulo de contato médio. A equação de Wenzel só descreve bem os resultados experimentais quando o fluido preenche as microestruturas no sólido, Figura 2.11a. 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 2.11b. 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.

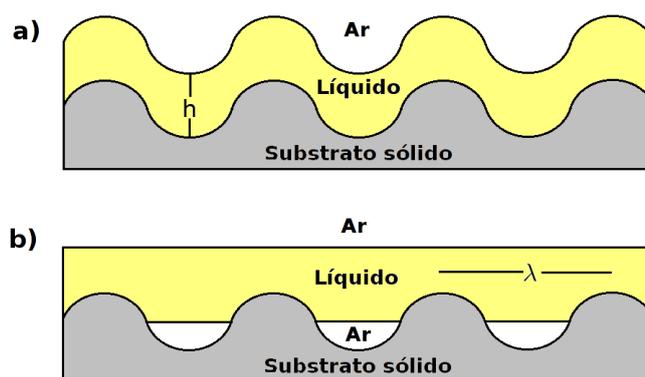


Figura 2.11: a) O líquido segue a rugosidade do sólido preenchendo as vacâncias. b) Caso de umedecimento completo onde o líquido não preenche as vacâncias devido à presença de bolhas de ar. A espessura do filme líquido é h e o comprimento de escala do sólido é λ .

As forças intermoleculares 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 finos, que preenchem as cavidades do sólido, pois esta não é a configuração que apresenta a energia mínima do sistema [85].

Cassie propôs uma equação que descreve o umedecimento em uma superfície que é composta por sólido e ar [86], como na Figura 2.11b:

$$\cos \theta_{ap} = f \cos \theta + (1 - f) \cos 180^\circ = f \cos \theta + f - 1 \quad , \quad (2.10)$$

com f sendo a fração de superfície sólida umedecida.

Um bom parâmetro para determinar qual das configurações pode ocorrer é o comprimento $\zeta = \frac{h^2}{a}$, com a sendo o tamanho da molécula líquida:

- $\lambda > \zeta \rightarrow$ O filme líquido segue a rugosidade do filme;
- $\lambda < \zeta \rightarrow$ A superfície líquida é plana.

Desta maneira, é possível ajustar o comprimento ζ de acordo com a prosposta desejada.

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 [85–87]. Muito embora a formação de superfícies hidrofóbicas tenha sido amplamente desenvolvida por métodos artificiais, é possível encontrar este tipo de superfície na natureza: asas de borboletas, bem como as folhas da Lotus, do alface e da Ginko Biloba têm características superhidrofóbicas [87–89].

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 [90]. Se a estrutura geométrica é fator primordial para a observação da superhidrofobicidade, este comportamento superhidrofóbico é denominado estado de Wenzel [90–92]. Os principais métodos usados para produzir superfícies superhidrofóbicas são a litografia laser [93], revestimento de superfícies

camada por camada [94], processamento sol-gel [95], corrosão por plasma [96] e reação eletroquímica [97].

2.3.2 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 [64].

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. Outros fatores relevantes para observação da histerese são o tamanho da gota, reorientação molecular e adsorção das moléculas do líquido [98].

2.4 Modelos Teóricos

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. Nas próximas seções, serão apresentados os modelos utilizados para descrever a dinâmica de umedecimento e sua conexão com parâmetros microscópicos.

2.4.1 Teoria cinético-molecular

A teoria cinético-molecular descreve a dinâmica de umedecimento considerando processos moleculares que ocorrem nas vizinhanças da linha de contato. Este modelo estabelece como as propriedades de adsorção da superfície, assim como a viscosidade do fluido, influenciam diretamente o movimento da linha de contato. Em particular, o modelo determina qual é a conexão entre os parâmetros que definem a velocidade da linha de contato e a variação do ângulo de contato com o tempo.

Inicialmente, considere uma gota de um fluido viscoso que se espalha sobre um substrato sólido, envolta por um ambiente gasoso. A superfície do substrato é formada por um número Δn de sítios idênticos por unidade área, onde uma molécula do fluido pode ser adsorvida. Esta é uma situação fora do equilíbrio e o deslocamento de uma molécula do líquido resulta no deslocamento de uma ou mais moléculas do ambiente gasoso. 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.

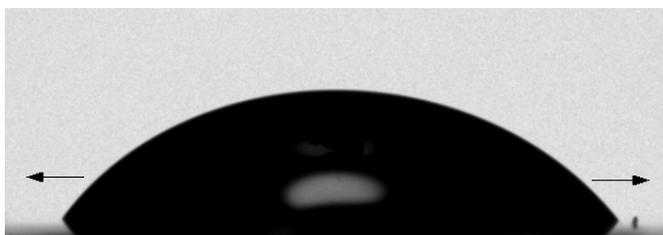


Figura 2.12: Imagem de uma gota fluida espalhando, na direção das setas, sobre uma superfície sólida.

Se a linha de contato de contato move-se na direção das setas na Figura 2.12, 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 2.13. Nesta, ε_+ é a diferença

de energia entre os estados inicial e ativado e ε_- 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_- :

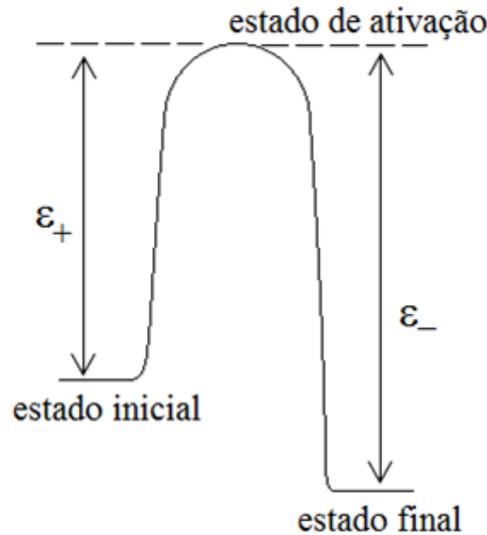


Figura 2.13: Representação da barreira de potencial entre os estados inicial e final. ε_+ é a diferença de energia entre o estado inicial e o ativado, enquanto ε_- representa a diferença entre os estados final e o ativado.

$$p_+ = \exp\left(\frac{-\varepsilon_+}{kT}\right) \quad , \quad (2.11)$$

$$p_- = \exp\left(\frac{-\varepsilon_-}{kT}\right) \quad , \quad (2.12)$$

com k sendo a constante de Boltzmann e T a temperatura.

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

$$\frac{\hbar^2}{8\pi m_i} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + (E - V) \psi = 0 \quad . \quad (2.13)$$

Se poço de potencial corresponde a uma caixa cúbica de lado l , os autovalores da energia são:

$$\varepsilon_n = \frac{h^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{8\pi ml^2} \quad , \quad (2.14)$$

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

$$\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{2\pi ml^2} \quad . \quad (2.15)$$

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 de um sistema com i estados é:

$$Z = \sum_i w_i \left(\frac{-\varepsilon_i}{kT} \right) \quad , \quad (2.16)$$

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 2.16 por uma integral:

$$Z = \int_0^\infty \exp\left(\frac{-h^2 n^2}{2ml^2 kT}\right) dn = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} l}{h} \quad . \quad (2.17)$$

A teoria de Eyring [99] fornece a taxa na qual as partículas transitam entre os estados separados por um estado de mais alta energia, denominado de estado ativado, representado pelo número 3 na Figura 2.13. Tal taxa K é dada pela taxa de mudança de estados multiplicada pela probabilidade de estar no estado final, que é ν :

$$K = \nu K^* \frac{\bar{p}}{m^*} \quad , \quad (2.18)$$

onde m^* é a massa reduzida da partícula, $\frac{\bar{p}}{m^*}$ é a velocidade média 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:

$$K = \nu \frac{Z^* \bar{p}}{Z_n m^*} . \quad (2.19)$$

Aqui, Z^* é a função de partição para as moléculas que ocupam o estado de ativação. Como ν é a probabilidade de estar em um determinado estado, ele será dado pelas equações 2.11 ou 2.12. Assim, as taxas de transição para os estados com energias ε_+ e ε_- são:

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

$$K_- = \frac{Z^* \bar{p}}{Z_- m^*} \exp\left(\frac{-\varepsilon_-}{kT}\right) , \quad (2.21)$$

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

$$\frac{\bar{p}}{m^*} = \frac{\left[\int_0^\infty \frac{\bar{p}}{m^*} \exp\left(\frac{-p^2}{2m^*kT}\right) dp \right]}{\int_{-\infty}^\infty \exp\left(\frac{-p^2}{2m^*kT}\right) dp} , \quad (2.22)$$

cujos resultados são

$$\frac{\bar{p}}{m^*} = \frac{kT}{(2\pi m^* kT)^{1/2}} . \quad (2.23)$$

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:

$$K_+ = \frac{kT}{h} \frac{Z^*}{Z_+} \exp\left(\frac{-\varepsilon_+}{kT}\right) , \quad (2.24)$$

e

$$K_- = \frac{kT}{h} \frac{Z^*}{Z_-} \exp\left(\frac{-\varepsilon_-}{kT}\right) . \quad (2.25)$$

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

$$K_{liq} = K_+ - K_- = 0 \longrightarrow K_+ = K_- . \quad (2.26)$$

Desta maneira, pelas equações 2.24 e 2.25 temos:

$$\frac{Z_-}{Z_+} = \exp\left(\frac{\varepsilon_+ - \varepsilon_-}{kT}\right) . \quad (2.27)$$

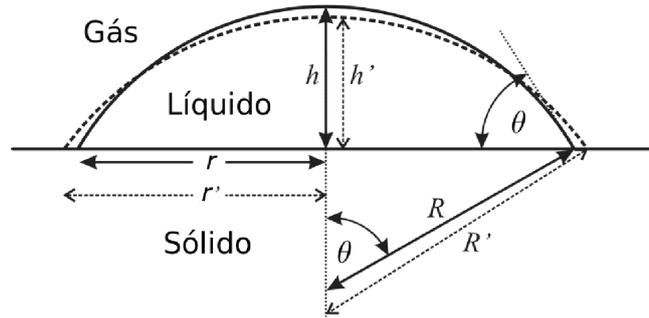


Figura 2.14: Ilustração do espalhamento de uma gota líquida, considerada como uma calota esférica, com área de contato circular em um substrato sólido plano [64].

Vamos considerar que a gota é uma calota esférica, cujo raio da base é r , conforme a Figura 2.14. Por meio da equação de Young-Laplace, obtemos que a diferença de pressão da gota em movimento é:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} , \quad (2.28)$$

onde θ é o ângulo de contato e γ é a tensão superficial que age na interface gás/líquido.

No equilíbrio:

$$\Delta p^0 = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos \theta^0}{r} , \quad (2.29)$$

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

A diferença $\Delta p - \Delta p^0$ dá a 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_- . Desta forma, o trabalho realizado por unidade de deslocamento da linha de contato é dado por:

$$W = \gamma(\cos \theta^0 - \cos \theta) \quad . \quad (2.30)$$

As forças necessárias para causar o fluxo do líquido irão apenas alterar as barreiras de energia ε_+ e ε_- , aumentando uma e diminuindo outra, conforme a Figura 2.13. O trabalho realizado pode ser obtido pela diferença de pressão $\Delta p - \Delta p_0$. Caso o trabalho seja utilizado apenas para aumentar ou diminuir as barreiras de energia, ele é representado por $W = \Delta n \delta w$, com Δn 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 $W/\delta n$, enquanto a energia ε_- entre estado final e o topo da barreira de potencial é acrescida da mesma quantidade $W/\delta n$. Desta forma, a taxa líquida com que as transições entre os estados inicial e final ocorrem durante o movimento da linha de contato será:

$$\begin{aligned} K_{liq} &= \frac{kT}{h} \left[\frac{Z^*}{Z_+} \exp\left(\frac{W - \Delta n \varepsilon_+}{\Delta n k T}\right) - \frac{Z^*}{Z_-} \exp\left(\frac{-W - \Delta n \varepsilon_-}{\Delta n k T}\right) \right] \\ &= K_+ \exp\left(\frac{W}{\Delta n k T}\right) - K_- \exp\left(\frac{-W}{\Delta n k T}\right) \quad . \end{aligned} \quad (2.31)$$

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

$$\varepsilon_+ = \varepsilon_- = \Delta g_S^* \quad . \quad (2.32)$$

Como consequência, temos:

$$k_W^0 = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta g_s^*}{\Delta n k T}\right) , \quad (2.33)$$

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

$$K_{liq} = k_W^0 \left[\exp\left(\frac{W}{\Delta n k T}\right) - \exp\left(\frac{-W}{\Delta n k T}\right) \right] \quad (2.34)$$

$$= 2k_W^0 \sinh\left(\frac{+W}{\Delta n k T}\right) . \quad (2.35)$$

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 2.35, a velocidade da linha de contato é dada por:

$$v = \lambda K_{liq} = 2k_W^0 \lambda \sinh\left(\frac{W}{\Delta n k T}\right) , \quad (2.36)$$

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 2.30 na Equação 2.36, temos:

$$v = 2k_W^0 \sinh\left[\left(\frac{\gamma}{\Delta n k T}\right) (\cos \theta^0 - \cos \theta)\right] . \quad (2.37)$$

A equação 2.37 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 Δn (que daqui em diante nomearemos apenas de n) e a densidade de energia por unidade de área $\Delta g_s^* = \frac{\Delta G_S^* \cdot n}{N}$. 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 [100]. Considerando um fluido de viscosidade cinética η_L , é possível escrever a densidade de ener-

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

$$\Delta G_W^* = \Delta G_V^* + \Delta G_S^* \quad . \quad (2.38)$$

Caso haja alguma outra forma de dissipação de energia, sua contribuição corresponderá a um termo adicional na Equação 2.38. Segundo a teoria de Eyring para transição entre estados com complexo de ativação e na presença de uma força dissipativa [99], a viscosidade pode ser relacionada a uma densidade de energia de dissipação pela seguinte equação:

$$\eta_L = \frac{h}{\nu_L} \exp \frac{\Delta G_V^*}{NkT} \quad , \quad (2.39)$$

onde ν_L é o volume de uma molécula líquida e N é o número de Avogadro. Substituindo a equação 2.38 na 2.33, temos:

$$k_W^0 = \frac{kT}{h} \exp \left(\frac{-\Delta G_s^*}{NkT} \right) = \frac{kT}{h} \left(\frac{-\Delta g_s^*}{nkT} \right) \quad . \quad (2.40)$$

Definindo

$$k_S^0 = \frac{kT}{h} \exp \left(\frac{-\Delta g_s^*}{nkT} \right) \quad , \quad (2.41)$$

vemos que:

$$k_W^0 = \frac{hk_S^0}{\nu_L \eta_L} \quad . \quad (2.42)$$

Substituindo a equação 2.42 na 2.37, obtemos a equação da velocidade da linha de contato dependente da viscosidade:

$$v = \frac{2k_S^0 h \lambda}{\eta_L \nu_L} \operatorname{senh} \left[\left(\frac{\gamma}{\Delta nkT} \right) (\cos \theta^0 - \cos \theta) \right] \quad . \quad (2.43)$$

A equação 2.43 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 [101]. Considerando uma gota com formato de uma calota esférica, temos que o volume da gota é dado por:

$$V = \frac{\pi}{3} \frac{r^3}{\text{sen}^3\theta} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad , \quad (2.44)$$

onde r é o raio da base circular da gota e θ é o ângulo de contato, como definido na Figura 2.14. Resolvendo a equação 2.44 para r e negligenciando a possibilidade de evaporação da gota (volume constante), podemos escrever que:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = -\frac{\partial \theta}{\partial t} \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{(1 - \cos \theta)^2}{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{\frac{4}{3}}} \quad . \quad (2.45)$$

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 2.43 e 2.45, tem-se que:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -a \frac{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{\frac{4}{3}}}{(1 - \cos \theta)^2} \text{senh} [b(\cos \theta^0 - \cos \theta)] \quad , \quad (2.46)$$

onde a e b são constantes definidas como:

$$a = \left(\frac{\pi}{3V} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{2k_s^0 \lambda}{\eta_L \nu_L} \quad , \quad b = \frac{\gamma}{2nkT} \quad . \quad (2.47)$$

A solução da equação 2.46 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.

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 [101], 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 ($\theta^0 > 0$)

$$\Delta g_s^* \sim f(\theta^0) \quad , \quad (2.48)$$

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

$$f(\theta^0) \sim Wa^0 = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta^0) \quad . \quad (2.49)$$

Aqui Wa^0 é o trabalho realizado durante a adesão entre o líquido e o sólido. Se a identidade 2.48 é válida, então em uma primeira aproximação podemos expressar a variação da energia livre superficial por unidade de área (Δg_s^*) como:

$$\Delta g_s^* = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta^0) \quad , \quad (2.50)$$

e

$$k_s^0 = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\gamma_{LV}(1 + \cos \theta^0)}{nkT}\right) \quad . \quad (2.51)$$

Substituindo este resultado na equação 2.43, 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 $\lambda = \frac{1}{\sqrt{n}}$:

$$v = \frac{2kT\lambda}{\eta_L\nu_L} \exp\left[\frac{-\gamma_{LV}(1 + \cos\theta^0)}{nkT}\right] \sinh\left[\frac{\gamma_{LV}}{2nkT}(\cos\theta^0 - \cos\theta)\right] \quad (2.52)$$

A utilidade da equação 2.52 depende da validade da equação 2.50. A relação acima apresentada para Δg_S^* e Wa^0 não é óbvia, mas é uma relação qualitativa. Desta forma, a equação 2.52 fornece pelo menos uma análise qualitativa de como o ângulo de contato dinâmico irá ser afetado pelas mudanças nas características de umedecimento do sistema.

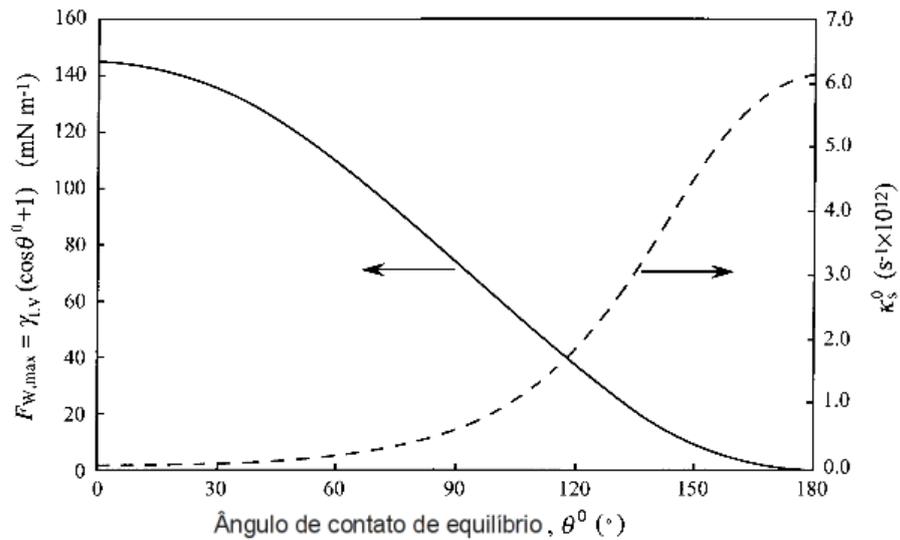


Figura 2.15: Força motora da tensão superficial $F_{W,max}$ (—) e frequência cinético-molecular k_S^0 (- -) para água como função do ângulo de contato de equilíbrio [100].

Na Figura 2.15 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.

2.4.2 Modelo Hidrodinâmico

O modelo hidrodinâmico foi desenvolvido por Cox e Voinov, e tem como característica considerar que a principal resistência ao movimento da linha de contato é a viscosidade. Ou seja, o processo de espalhamento dinâmico é dominado pela dissipação viscosa [102].

A relação entre velocidade de espalhamento v e ângulo de contato θ é:

$$\theta^3 = \theta^0{}^3 \pm 9 \frac{\eta v}{\gamma} \ln \left(\frac{L}{L_S} \right) \quad (2.53)$$

com L sendo o comprimento característico de capilaridade, definido como $L = \sqrt{\left(\frac{2\gamma}{\rho g}\right)}$, enquanto L_S é o comprimento de deslizamento, que indica a direção do movimento do líquido: $L_S > 0$ - o líquido avança e $L_S < 0$ - o líquido recua sobre a superfície. Usando um procedimento similar ao usado na seção 2.4.1, obtemos a taxa de variação do ângulo de contato como função do tempo para este modelo:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{\frac{4}{3}}}{(1 - \cos \theta)^2} d(\theta^3 - c^3) \quad (2.54)$$

sendo $d = - \left[\left(\frac{3V}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{9\eta}{\gamma} \ln \left(\frac{L}{L_S}\right) \right]^{-1}$ e $c = \theta^0$.

Para reproduzir os dados experimentais é possível utilizar este modelo com dois parâmetros variáveis: L_S e c . A principal falha, diferentemente da teoria Cinético-molecular, é não considerar as características do substrato sólido, apenas aquelas relacionadas ao líquido espalhando na superfície. Além disso, só descreve bem os dados experimentais em fluidos com viscosidade alta e portanto baixa velocidade de espalhamento, já que considera a viscosidade como principal fonte de dissipação de energia.

No capítulo 4, será utilizado o conhecimento apresentado neste capítulo para descrever a dinâmica de relaxação de diferentes gels poliméricos, dopados com compostos derivados da dansila. Em particular, veremos como a irradiação com UV modifica a energia de interação do fluido com o substrato sólido.

Capítulo 3

Métodos experimentais

No capítulo 2 foi realizada uma breve revisão sobre a fenomenologia do processo de umedecimento de uma amostra líquida sobre um substrato sólido. Como vimos, a interação efetiva na interface líquido/substrato desempenha um papel fundamental durante o umedecimento. Além disso, uma teoria cinética molecular foi apresentada com o objetivo de relacionar tal interação efetiva com o valor do ângulo de contato de equilíbrio. Neste capítulo, serão descritas as principais características das amostras e dos aparatos experimentais usados na obtenção dos resultados que serão apresentados no próximo capítulo desta dissertação. Em particular, serão detalhadas as técnicas goniométricas da medida de ângulo de contato e a técnica de gota pendante.

3.1 Goniometria

O primeiro método utilizado para medir a tensão superficial de fluidos foi obtido por Tate em 1964, muito semelhante ao método da gota pendante que será detalhado mais adiante. Anos mais tarde, diversos outros métodos foram utilizados, tais como a ascensão capilar, placa de Wilhelmy e a goniometria [65]. O último é o mais utilizado devido a simplicidade do aparato experimental.

A goniometria analisa o formato da gota líquida quando depositada sobre um substrato sólido. Para tanto, é utilizado um equipamento chamado goniômetro, formado por uma

câmera alinhada a uma base mecânica ajustável e um dispositivo para armazenamento e ejeção de líquido sobre um substrato, como mostra a Figura 3.1. Os modelos comerciais contêm uma câmera digital acoplada a uma placa de aquisição de dados, que permitem a análise geométrica da gota por meio de um software especializado.

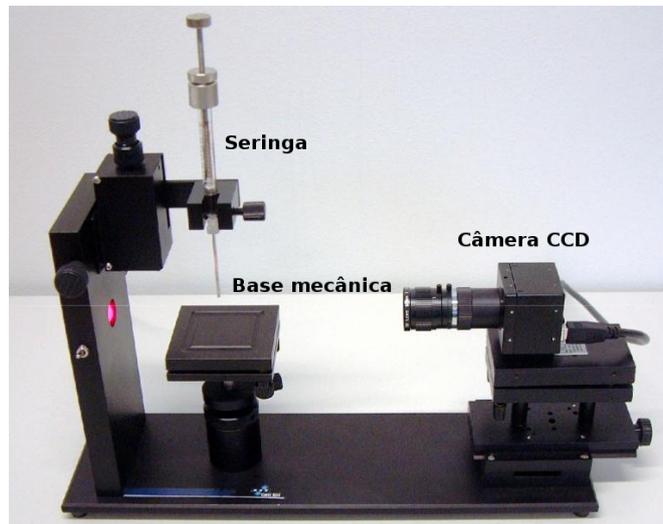


Figura 3.1: Exemplo de um modelo de goniômetro, KSV CAM 101, composto por uma seringa, uma câmera CCD e uma base mecânica ajustável.

Em uma situação de equilíbrio, o uso do software permite estimar o perfil geométrico da gota, reproduzindo-o com uma curva teórica que melhor se ajusta à imagem obtida. A reprodução do perfil geométrico da gota está associada a algumas grandezas físicas que podem ser calculadas por meio de três métodos: de Young-Laplace, Polinomial ou Bashforth/Adams. A escolha do método depende das propriedades dos fluidos e da simetria da gota. Em nossas medidas, foi escolhido o método de Young-Laplace para a determinação das propriedades físicas de interesse: ângulo de contato, a tensão superficial e volume da gota. A seguir apresentaremos em maiores detalhes as técnicas de análise de gota pendante e de medida do ângulo de contato.

3.1.1 Método de Gota pendante

O método de gota pendante consiste na análise da geometria de uma gota suspensa. Para melhor descrever, considere um líquido armazenado em um seringa, que por sua vez está acoplada a uma agulha metálica de ponta reta. Ao aplicar uma leve pressão no

ênbolo da seringa, o líquido escoá para fora da agulha e duas situações podem ocorrer, a depender do volume do fluido que foi ejetado. Se o volume da gota for menor que um volume crítico, esta permanece atada à agulha e apresenta uma forma geométrica que depende da tensão superficial na interface fluido/gás. Se o volume da gota ejetada for maior que um volume crítico, esta se desprende da agulha [65]. Vale ressaltar que o volume crítico da gota depende das propriedades viscoelásticas do fluido [103].

A técnica de gota pendante consiste em analisar a geometria de gotas com volume menor que o crítico, de forma que estas ficam suspensas na agulha, de acordo com a Figura 3.2a. O intuito é medir a tensão superficial do líquido na superfície de contato com o gás no qual ele está imerso, que pode ser o ar, como na Figura 3.2b. É possível ainda medir a tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis, conforme a Figura 3.2c.

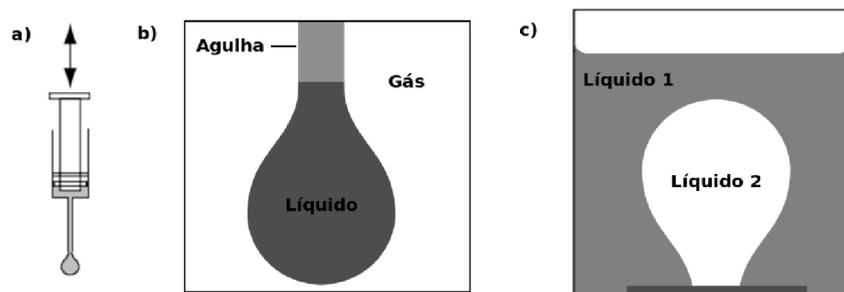


Figura 3.2: a) Representação de uma seringa com a gota pendante. Representações de gota pendante: b) em ambiente gasoso e c) em ambiente formado por um líquido imiscível [65; 104].

Em uma configuração ideal de equilíbrio, a gota pendante está envolta em um ambiente gasoso, de maneira que as forças de capilaridade e da gravidade se contrabalanceiam:

$$\sum F_{gota} = 2\pi r\gamma - V\rho g = 0 \quad , \quad (3.1)$$

onde V e ρ são o volume e a densidade da gota, respectivamente. r é o raio da agulha e γ é a tensão superficial na interface gás/fluido. Desta forma, tensão superficial é dada por:

$$\gamma = \frac{V\rho g}{2\pi r} \quad . \quad (3.2)$$

Todavia, a equação 3.1 descreve uma situação ideal, onde nenhum resíduo da gota

permanece na agulha. Em situações reais, uma fração da gota fica na parede externa da agulha, resultando em um peso real para a gota menor que $V\rho g$. Desta forma, um fator de correção adimensional β é inserido e a tensão superficial é reescrita como :

$$\gamma = \frac{V\rho g}{2\pi r\beta} . \quad (3.3)$$

Conforme a equação 3.3, é possível notar que a tensão superficial é proporcional ao volume da gota. Contudo, esta dependência tende a desaparecer quando o volume da gota se aproxima do volume crítico. Neste caso, o valor obtido para a tensão superficial é bem próximo ao medido em amostras fluidos de grande volume.

A obtenção da tensão superficial de um líquido desconhecido não requer os valores de β e r . Para tanto, é necessário apenas ter a densidade, o volume e a tensão superficial de um líquido conhecido, usado como referência conforme a equação:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} , \quad (3.4)$$

com W_1 , W_2 , γ_1 e γ_2 sendo os pesos e as tensões superficiais dos líquidos de referência e desconhecido, respectivamente.

A realização da técnica de gota pendante necessita que não haja vibrações no aparato experimental, para que a gota não se desprenda da agulha antes de o volume crítico ser atingido. Outros cuidados necessários são a purificação do líquido e a limpeza cautelosa da seringa e agulha utilizadas no experimento. Tais cuidados evitam a obtenção de resultados imprecisos e pouco confiáveis.

3.1.2 Medidas de ângulo de contato

Outra medida que pode ser realizada usando um goniômetro é a medida dos ângulos de contato estático e dinâmico. Neste caso, a gota é depositada sobre uma superfície sólida por uma seringa ou dispositivo similar, conforme a Figura 3.3. A gota formada sobre o substrato é então fotografada e sua forma geométrica pode ser analisada. Os goniômetros

comerciais digitalizam a imagem da gota e, por meio de um software específico, estimam as dimensões e o perfil da gota, traçando uma reta tangente ao perfil da gota nas proximidades da linha de contato entre as três fases (sólido, líquido e gás). Desta maneira, é possível determinar o ângulo de contato θ formado.

No caso estacionário, o ângulo medido corresponde ao ângulo de contato de equilíbrio e a tensão superficial pode ser ajustada pela equação de Young-Laplace. No caso em que a gota se espalha sobre o substrato, o ângulo medido corresponde ao ângulo de contato dinâmico e a descrição do experimento pode ser realizada por meio da Teoria Cinética-Molecular. Neste caso, tanto o valor da energia livre de Gibbs de umedecimento, como o número de sítios envolvidos durante o processo de adsorção podem ser obtidos. Vale salientar que há dois ângulos de contato que podem ser medidos: a direita e a esquerda. Devido a imperfeições na superfície do substratos, estes dois ângulos podem diferir e o valor do ângulo de contato deve ser considerado como a média aritmética destes.

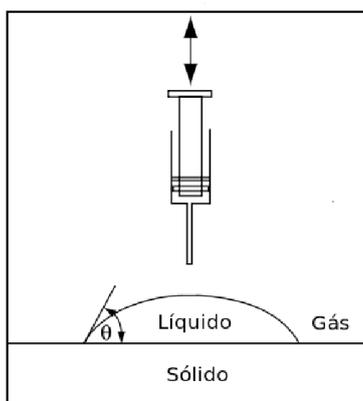


Figura 3.3: Representação esquemática da medida do ângulo de contato [104].

A realização das medidas do ângulo de contato requer alguns cuidados. Caso o líquido investigado seja volátil, o experimento deve ser realizado em uma atmosfera saturada, de forma a evitar variações da dinâmica de umedecimento decorrentes da evaporação da gota. Outro cuidado a ser tomado diz respeito à limpeza da superfície do substrato, que não pode conter contaminantes e impurezas. Isto porque contaminantes e impurezas induzem a formação de regiões heterogêneas e rugosidade sobre o substrato, fatores predominantes para observação de histerese do ângulo de contato.

3.2 Aparato experimental

As medidas de tensão superficial e do ângulo de contato foram realizadas no Laboratório de Fluidos Complexos do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas. Para tanto, foi utilizado o goniômetro CAM 101 da KSV Instruments, com precisão de $\pm 0.1^\circ$ na medida do ângulo de contato. Este equipamento é composto de uma câmera CCD, uma base mecânica ajustável e seringa micrométrica, todos contendo ajuste fino. Na captação das imagens, os *frames* foram gravados em intervalos $16ms$. Acoplamos ao goniômetro um sistema de controle de temperatura montado no próprio laboratório, como na Figura 3.4a. Este sistema é constituído por uma placa Peltier montada sobre um dissipador de calor, um multímetro e uma fonte de tensão. O isolamento do forno é feito com um caixa de isopor, contendo duas janelas de vidro laterais para iluminação e captação das imagens. Na parte superior do forno, há uma janela dupla de vidro por onde a agulha é inserida e que tem como finalidade evitar à contaminação do substrato por poeira dispersa no ar. A precisão obtida foi de $\pm 0.1^\circ C$ durante sucessivas medidas da temperatura, cujo monitoramento foi realizado por um multímetro digital Agilent-ET2930.

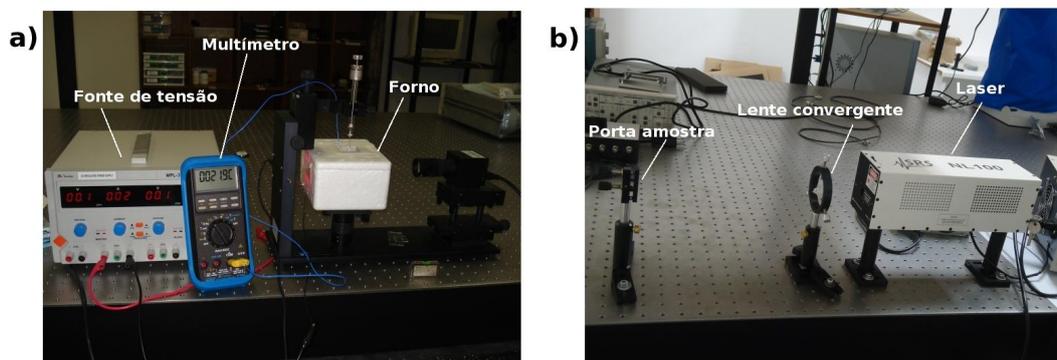


Figura 3.4: a) Aparato experimental usado nas medidas do ângulo de contato e de gota pendente. b) Configuração utilizada para a radiação UV de filmes poliméricos.

Como foi dito no capítulo 1, um dos objetivos deste trabalho é a análise dos efeitos causados pela radiação UV sobre as propriedades de umedecimento de filmes poliméricos dopados com derivados do grupamento dansila. Para tanto, foi utilizado um laser de Nitrogênio NL 100 da Stanford Research Systems (SRS), com comprimento de onda de 337 nm, energia de pulso de $100 \mu J$, largura de pulso de 3 ns e taxa de repetição de 1 Hz.

O feixe do laser NL 100 possui um perfil retangular (3 x 7 mm), de forma que foi utilizada uma lente convergente de 5cm de foco, situada a 32cm de distância do filme para garantir uma irradiação homogênea dos filmes situados no porta amostra, conforme é apresentado na Figura 3.4b.

3.3 Preparação dos filmes e amostras

Nesta seção, iremos descrever detalhadamente de que forma foram preparados os tratamentos de superfície dos substratos e as amostras usadas em nossos experimentos. É importante salientar que o preparo das amostras foi realizado pela prof. Adriana Ribeiro e pela aluna de mestrado Ana Júlia C. da Silva, pertencentes ao grupo de Eletroquímica do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

3.3.1 Substratos sólidos com diversos tratamentos de superfície

Como substrato sólido, foram utilizadas lâminas de vidro *soda-lime* com e sem deposição de ITO (*Indium Tin Oxide*). Nas lâminas com deposição de ITO (Delta Technology), foram realizadas dois tipos de limpeza: a) limpeza usando o protocolo RCA e b) limpeza usando uma solução de Extran. Nos vidros sem deposição de ITO, foi realizado um tratamento químico para aumentar a hidrofobicidade da superfície, por meio de uma técnica de silanização. Os detalhes de cada um dos tratamentos serão dados a seguir.

Lâminas de *soda-lime* com deposição de ITO - Uso de solução RCA

A solução RCA consiste de uma mistura de Hidróxido de Amônio (28%) e Peróxido de Hidrogênio (37%) em água destilada na proporção de 1:4:20. Em lâminas com deposição de ITO com cerca de 1cm^2 de área, o tratamento foi realizado por meio de imersão das lâminas em solução RCA por 30 minutos, mantida sobre placa de aquecimento. Após atingir 60 °C, a temperatura foi gradativamente reduzida para 40 °C, sendo mantida por 20 minutos. Após esse procedimento, as lâminas foram lavadas duas vezes com água destilada. No intuito de eliminar os traços de água ainda existentes nas lâminas, essas

foram lavadas com álcool isopropílico e secas com fluxo de nitrogênio. A seguir, as lâminas devidamente tratadas foram então armazenadas em um dessecador à vácuo [105].

Lâminas de *soda-lime* com deposição de ITO - Limpeza com Extran

Neste tipo de tratamento, foi preparada uma solução de água destilada e Extran MA 01 alcalino (Merck) na proporção de 10:1, formando o que nós chamamos de solução Extran. Em lâminas com cerca de 1cm^2 de área, o tratamento foi realizado por imersão das mesma na solução Extran durante 30 minutos, seguida por uma lavagem individual das lâminas com água destilada. A fim de retirar todo o Extran ainda contido nas lâminas, estas foram mantida em recipiente contendo água destilada por 30 minutos e lavadas com água destilada uma última vez. Os resíduos de água destilada foram eliminados por imersão das lâminas em álcool isopropílico por 30 minutos. Decorrido esse tempo, as lâminas foram retiradas e secas à temperatura ambiente, sendo armazenadas em dessecador à vácuo [105].

3.3.2 Lâminas de *soda-lime* sem deposição de ITO - Silanização

O aumento na hidrofobicidade de lâminas de vidro *soda-lime* foi feita por meio de um processo de silanização. Inicialmente, as lâminas de vidro foram imersas em álcool isopropílico e sonicadas durante 30 min [106]. Após a sonicação, as lâminas foram lavadas com água destilada para retirar resíduos de álcool isopropílico. Com a finalidade de remover possíveis contaminantes e gorduras da superfícies, foi preparada um solução ácida, denominada de "solução piranha", constituída por 4ml de água destilada, 6ml de peróxido de hidrogênio e 10ml de ácido sulfúrico, adicionados nessa sequência para evitar acidentes decorrente da liberação de calor durante a dissociação do ácido sulfúrico. Cada uma das lâminas foi imersa por 4 segundos na solução piranha, sendo lavadas em seguida com água destilada e secas com gás de nitrogênio. Estas etapas correspondem ao processo de limpeza das lâminas. A silanização das lâminas foi realizada por meio da imersão das lâminas em solução de $39\ \mu\text{l}$ do surfactante Octadeciltroclorosilano (octadecil) em

50 mL de tolueno. Cada uma das lâminas foi imersa durante 8 segundos, sendo lavadas novamente com água destilada para retirar os resíduos da solução. Após a lavagem, as lâminas são armazenadas em placas de petri fechadas e levadas a um forno a 200 °C, por 1 hora. Em seguida, as lâminas retiradas do forno foram resfriadas na temperatura ambiente e colocadas no dessecador à vácuo.

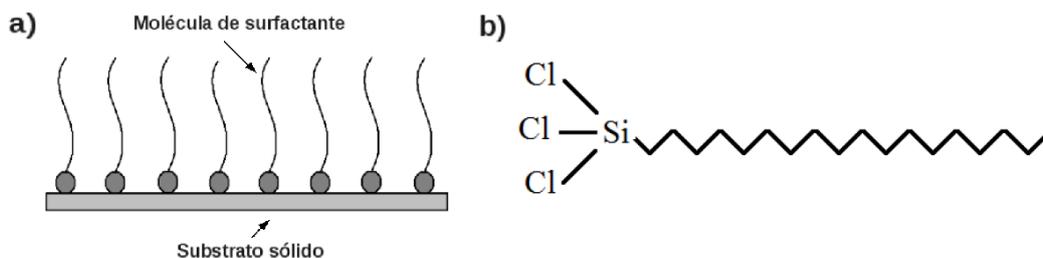


Figura 3.5: a) Representação do aumento da hidrofobicidade de uma lâmina de vidro soda-lime por meio do processo de silanização, com as moléculas de surfactante (octadecil-triclorosilano) adsorvidas na superfície do substrato. b) Estrutura molecular do octadecil-triclorosilano.

Neste tratamento, a parte polar das moléculas de octadecil aderem à superfície do vidro *soda-lime* por meio de ligações químicas ou pontes de hidrogênio, dependendo da natureza química do substrato [107]. Como resultado, forma-se uma monocamada hidrofóbica na superfície dos filmes, uma vez que a cauda alifática fica livre para interagir com os líquidos que serão depositados sobre a superfície.

3.3.3 Amostras líquidas e géis

Como foi estabelecido no primeiro capítulo desta dissertação, um dos objetivos deste trabalho visa investigar as propriedades de adesão de géis poliméricos dopados com derivados do grupamento dansila. Neste tópico iremos apresentar os detalhes da preparação das amostras utilizadas em nossos experimentos. Em particular, foram usados três géis de quitosana: puro, dopado com dansilglicina e dopado com cloreto de dansila. A seguir, descreveremos as propriedades da quitosana e dos derivados do grupamento dansila.

Quitosana

A quitina é um composto orgânico muito abundante na natureza e que pode ser extraído do exoesqueleto de alguns crustáceos e insetos [54]. Do ponto de vista químico, a quitina é um polissacarídeo muito semelhante a celulose, como mostra a Figura 3.6a, e que pode ser modificada por meio de uma reação de desacetilização. Tal reação dá origem a um polímero, denominado de quitosana, que tem como uma de suas principais características o fato de ser biocompatível, sendo solúvel em água e em alguns meios ácidos, tais como os ácidos acético e clorídrico. O peso molecular da quitosana varia entre 10^3 Da e 10^7 Da e sua estrutura monomérica é mostrada na Figura 3.6 b).

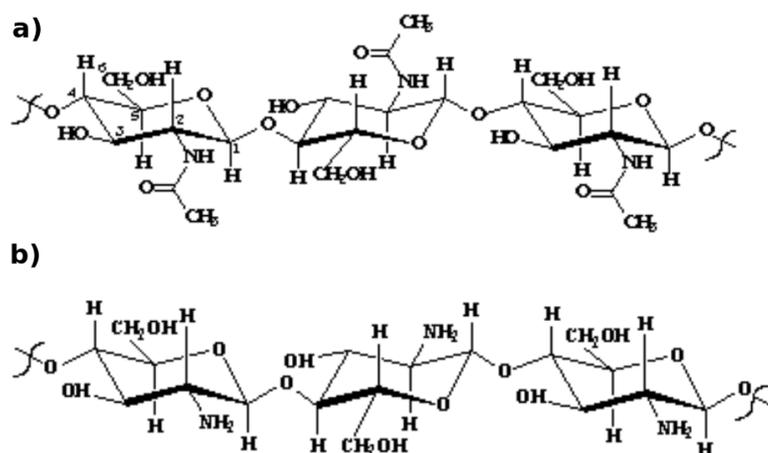


Figura 3.6: a) Estruturas químicas da quitina. b) Estrutura monomérica da quitosana.

A quitosana apresenta uma baixa absorção nas regiões do ultravioleta e do visível espectro eletromagnético [108], como mostra a Figura 3.7a. 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 [109]. 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 [108; 110]. A fotodegradação de filmes de quitosana tem sido identificada pela mudança na intensidade dos picos no espectro

vibracional típico da quitosana [110], mostrado na Figura 3.7b. Em particular, foi demonstrado que as ligações glicosídicas são afetadas durante irradiação UV na presença de O_2 , resultando em aumento na intensidade dos picos vibracionais associados ao grupo carbonila.

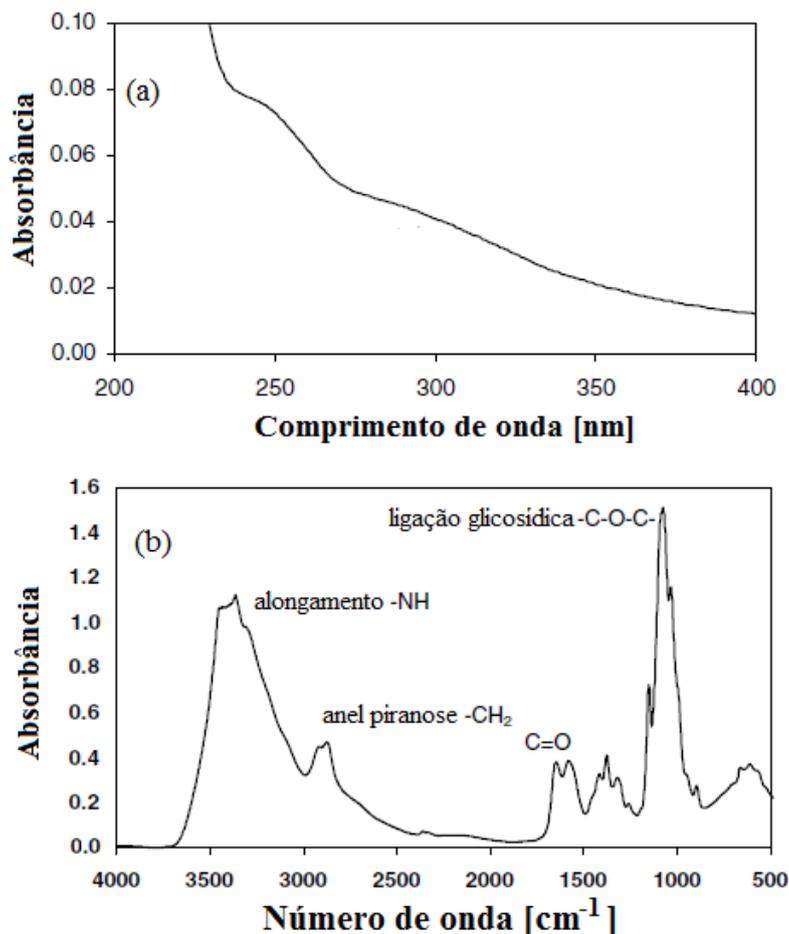


Figura 3.7: Espectro de absorção da quitosana nas regiões a) do UV - visível e b) do Infravermelho [108; 110].

A quitosana possui 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[54]. A baixa massa molecular e alta afinidade a corantes e íons metálicos tem aumentado o leque de aplicações deste biopolímero na áreas de dispositivos ópticos e biomédicos[111]. Em particular, corantes podem ser adicionados à quitosana de forma a modificar suas propriedades óticas, per-

mitindo sua utilização no desenvolvimento de sensores óticos [55; 56], em dispositivos para o armazenamento de luz [112] e em superfícies com propriedades reflexivas controláveis [113].

Derivados do Grupamento Dansila

Entre a grande variedade de corantes que podem ser utilizados para dopagem de quitosana, foram escolhidos alguns derivados da dansila pelo fato destes apresentarem uma excelente estabilidade química, forte fluorescência na região do visível, baixa massa molecular e disponibilidade comercial. De fato, tais características fazem os corantes derivados de dansila serem fortes candidatos a diversas aplicações [114]. Um bom exemplo disso é o fato que o cloreto de dansila (5-dimetilamina-1-naftaleno-sulfonil cloreto) tem sido amplamente utilizado como marcador de proteínas e aminoácidos [115].

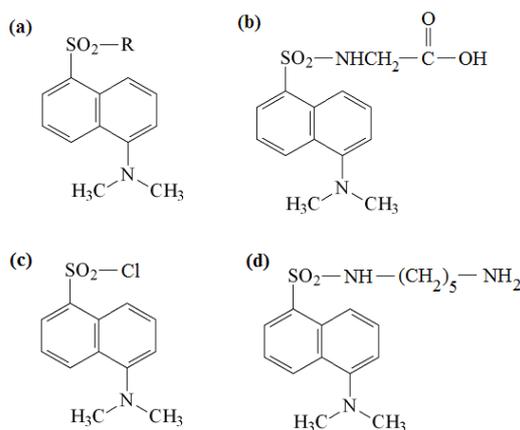


Figura 3.8: a) Estrutura química do grupamento dansila. Estrutura química dos derivados do grupamento dansila: b) dansilglicina, c) cloreto de dansila e d) dansilcadaverina .

Na Figura 3.8 são apresentadas as estruturas químicas do grupamento dansila e dos derivados usados nesse trabalho: dansilglicina, cloreto de dansila. Estes compostos apresentam uma boa absorção nas regiões do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético, com uma fluorescência na região do visível. Isto faz com que esta classe de compostos seja utilizada como marcadores biológicos [116]. O fato do derivados de dansila apresentarem uma banda de absorção na região do ultravioleta entre 250nm e 350 nm, Figura 3.9, está associado às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, com um alto comprimento de

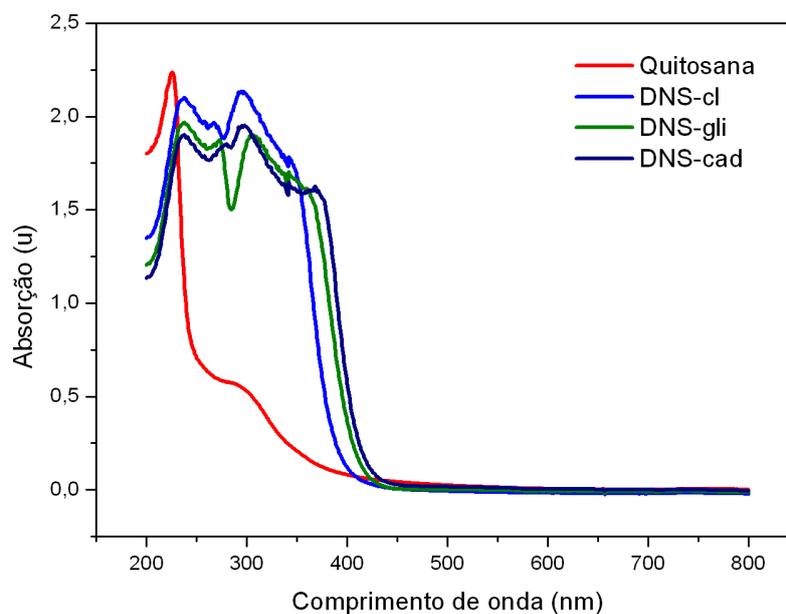


Figura 3.9: Espectros de absorção das soluções de quitosana e quitosana dopada com dansilcloreto (DNS-cl), dansilglicina (DNS-gli) e dansilcadaverina (DNS-cad). Os dados foram fornecidos pelo Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL.

conjugação dos orbitais moleculares. Dependendo da natureza química do radical ligado ao grupo dansila, a banda de absorção é deslocada devido a alterações no comprimento de conjugação: radicais de alta eletronegatividade (alto momento de dipolo) tendem a deslocar a banda de absorção para regiões de menores comprimentos de onda (*blue shift*), enquanto radicais insaturados contendo diversas ligações π tendem a deslocar a banda de absorção para a região de maiores comprimento de onda (*red shift*).

3.3.4 Preparação do géis de quitosana

Como foi dito anteriormente, um dos objetivos deste trabalho é o de caracterizar as propriedades de adesão de géis de quitosana pura e dopada em substrato vítreos com diferentes tratamentos químicos. A seguir, descreveremos o método de preparo das amostras de interesse.

Gel de quitosana

Para a obtenção do gel de quitosana foi preparada uma solução de 5,0 mL de Ácido Acético (CH_3COOH) com concentração de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e adicionado a essa solução 0,05 g de quitosana. A mistura foi então agitada até completa dissolução do biopolímero [105].

Gel de Quitosana dopado com derivados do grupo dansila

A dopagem do gel de quitosana foi feita a partir da adição de soluções dos compostos derivados do grupo dansila em acetonitrila. Para tanto, foi adicionado cloreto de dansila ou dansilglicina com concentração de $2,9 \text{ mol L}^{-1}$ em 5,0 mL de acetonitrila. A mistura é então agitada até completa dissolução das moléculas fluorescentes [105].

3.3.5 Preparação dos filmes de quitosana depositados por casting sobre eletrodos ITO

Os géis de quitosana dopados com derivados do grupo dansila foram depositados pelo método de casting¹ em lâminas de vidro com deposição de ITO, tendo como objetivo a formação de filmes poliméricos sobre um eletrodo transparente. A principal motivação para fabricação destes filmes é a possibilidade de desenvolver dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED), uma vez que os derivados de dansila são naturalmente fluorescentes. Contudo, é importante investigar como a radiação por UV modifica as propriedades estruturais dos filmes, uma vez que a estabilidade dos mesmo é um parâmetro fundamental para sua aplicabilidade no desenvolvimento de dispositivos eletro-ópticos.

A produção dos filmes poliméricos foi feita a partir do preparado de uma mistura composta de gel de quitosana e solução de um dos derivados de dansila (Cloreto de dansila ou dansilglicina) dissolvido em acetonitrila, numa proporção de 1:1 em volume. A mistura obtida foi então agitada durante 48 horas para sua completa homogeneização. Um volume de 30 mL da solução final foi depositada por casting sobre lâminas de vidro

¹Neste método a solução é espalhada sobre um substrato utilizando uma pipeta, em seguida o solvente é evaporado com o auxílio de uma estufa. Pode-se variar a espessura do filme realizando várias vezes a deposição sobre o mesmo substrato ou aumentando a concentração da solução polimérica.

soda lime com deposição de ITO de 1cm^2 , previamente tratadas com RCA. O tratamento com RCA foi escolhido devido ao fato que este libera íons de hidroxila na superfície do ITO, tornando-a hidrofílica. Isto favorece a formação dos filmes, uma vez que solução de quitosana dopada adere à superfície do substrato via interação dipolar, formação de pontes de hidrogênio ou interação de van der Waals, conforme a Figura 3.10.

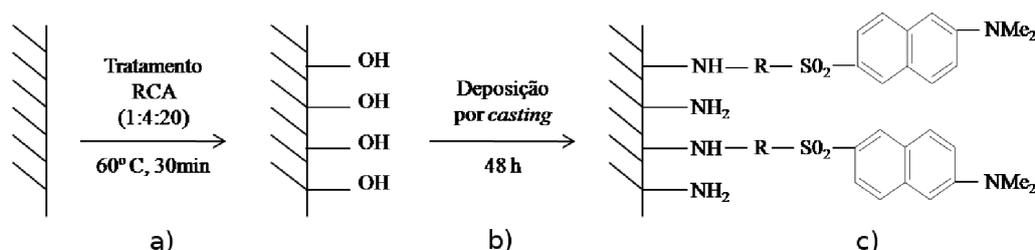


Figura 3.10: Esquema para preparação dos filmes quitosana + derivado de dansila depositados por casting. A) ITO original B) ITO ativado pela solução RCA e C) Filme de quitosana + derivado de dansila [105].

Após a deposição, o dispositivo formado (eletrodo + filme) foi cuidadosamente transferido para um recipiente coberto, mantido a temperatura ambiente por 48 horas para a evaporação dos solventes [105]. Os filmes formados apresentaram fluorescência quando irradiados por uma lâmpada de UV, de comprimento de onda de 366nm , como mostra a Figura 3.12 [105].

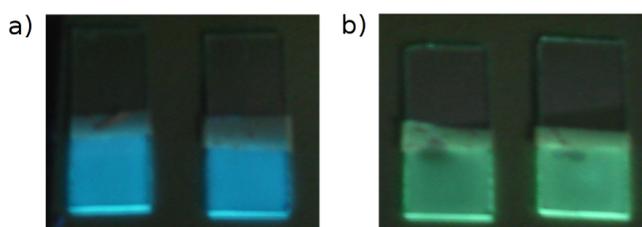


Figura 3.11: Imagens dos filmes fluorescentes de quitosana dopada com: a) dansilglicina e em b) cloreto de dansila. Tais filmes foram bombeados com radiação ultravioleta em 366nm [105].

A análise espectroscópica demonstrou que os filmes exibem uma banda de absorção na região do ultravioleta, centrada em torno de 320 nm para os filmes de quitosana dopada com dansilglicina e em torno de 340 nm para filmes de quitosana dopada com cloreto de dansila, como mostra a Figura 3.12 [105]. A análise do espectro de fluorescência dos filmes de quitosana dopada com dansilglicina revelou a existência de duas bandas de

emissão, centradas em 440 nm e 460 nm. Já os filmes de quitosana dopada com cloreto de dansila apresentam apenas uma banda de emissão centrada em 490nm. Os espectros de absorção e emissão foram gentilmente cedidos pela professora Adriana Ribeiro do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL, porém as medidas foram realizadas na UFPE pelo professor Severino Alves Júnior.

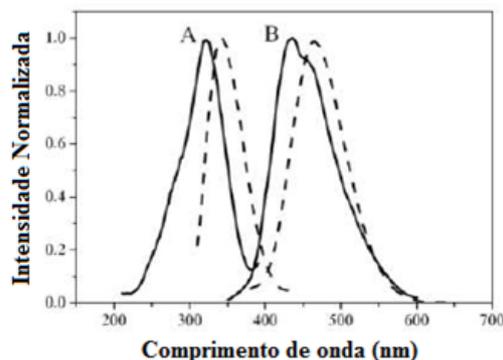


Figura 3.12: Espectros de absorção (A) e emissão (b) dos filmes de quitosana dopada com dansilglicina (linha cheia) e cloreto de dansila (linha tracejada) [105].

A morfologia superficial dos filmes obtidos foi caracterizada por meio de microscopia de força atômica (AFM), como mostrado na Figura 3.13. A análise das imagens em duas e três dimensões revelou a existência de uma rugosidade em escala nanométrica nos filmes, que varia dependendo da sua composição: $71,67nm$ em filmes de quitosana pura, $81,49nm$ para filmes de quitosana dopada com cloreto de dansila e $86,64nm$ para filmes de quitosana dopada com dansilglicina. Embora haja uma rugosidade em escala nanométrica nos filmes, esta não contribui para existência de uma histerese nas medidas do ângulo de contato [117–119] Isto se deve ao fato que uma superfície é considerada lisa quando sua rugosidade é inferior à $0,1 \mu m$. Contudo, medidas recentes têm indicado que a nanoarquitetura de uma superfície pode afetar suas propriedades de umedecimento [118; 120]. As imagens obtidas por AFM dos filmes de quitosana foram gentilmente cedidas pela professora Adriana Ribeiro do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL.

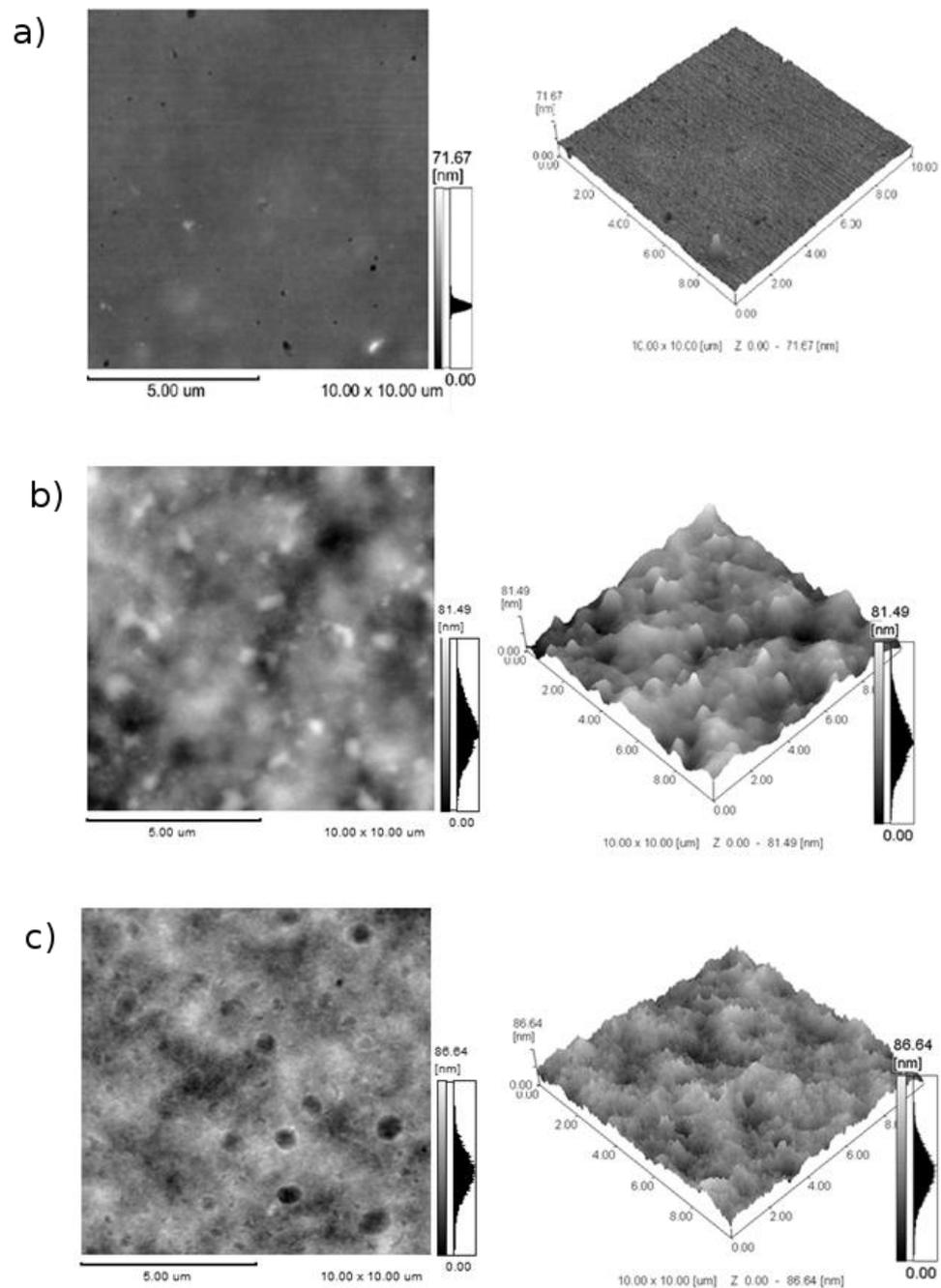


Figura 3.13: Imagens de AFM em duas e três dimensões dos filmes de: a) quitosana, b) quitosana dopada com cloreto de dansila e c) quitosana dopada com dansilglicina [105].

Capítulo 4

Resultados

Como foi dito no capítulo 1, existe um grande interesse no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos formados a partir de compostos orgânicos biocompatíveis. De fato, estes sistemas vêm sendo empregados com sucesso em diferentes áreas do conhecimento, com aplicações na medicina, na farmácia, na física e bioquímica. Um exemplo proeminente do caráter multidisciplinar do uso de polímeros biocompatíveis foi o uso da quitosana como matriz polimérica de corantes fotosensíveis para aplicações da terapia fotodinâmica do combate ao câncer [121]. Desde então, a caracterização e a utilização deste tipo de composto em novos dispositivos têm motivado pesquisas de âmbito fundamental e tecnológico.

Diversos trabalhos propuseram o uso de polímeros biocompatíveis como base para a fabricação de dispositivos emissores de luz (OLEDs) por meio da adição de corantes fluorescentes [122]. Dentro deste contexto, amostras de quitosana dopadas com compostos derivados do grupamento dansila apresentam-se como sistemas promissores pela facilidade de manipulação, baixo custo comercial e por apresentarem propriedades compatíveis com este tipo de aplicação [105]. Todavia, há a necessidade de caracterizar as propriedades de adesão destes sistemas em substratos vítreos condutores tratados quimicamente, um ponto fundamental para a fabricação de dispositivos emissores de luz. Uma vez realizada a deposição dos filmes poliméricos sobre eletrodos vítreos, é de extrema relevância determinar a estabilidade do dispositivo formado.

Neste capítulo, serão apresentados os principais resultados na caracterização das pro-

priedades de adesão de géis a base de quitosana sobre substratos condutores submetidos a diferentes tratamentos químicos. Usando medidas do ângulo de contato dinâmico, será demonstrado que tratamentos de superfície que aumentam a hidroflicidade dos substratos favorecem a formação de filmes poliméricos a base de quitosana. Além disso, serão apresentados resultados dos efeitos da radiação UV sobre a estabilidade de filmes de quitosana dopada com derivados do grupamento dansila. A partir das medidas do ângulo de contato de gotas de glicerina sobre os filmes, serão analisados os efeitos da radiação UV sobre a energia livre de Gibbs de umedecimento, decorrentes das alterações na estrutura química dos filmes. Em particular, mostraremos que há um aumento na hidroflicidade dos filmes que pode estar associado a formação de grupos hidroxila e carboxila.

4.1 Dinâmica de umedecimento de géis de quitosana dopada em substratos vítreos - tratamentos de superfície

Nesta seção, será analisada a dinâmica de umedecimento de fluidos a base de quitosana sobre lâminas de vidros com diferentes tratamentos químicos. Em particular, foram usados três tipos de substrato:

- Lâminas de vidro *soda-lime* com deposição de ITO e tratadas segundo o protocolo RCA;
- Lâminas de vidro *soda-lime* com deposição de ITO e tratadas com solução de Extran;
- Lâminas de vidro *soda-lime* silanizadas.

A caracterização da dinâmica de umedecimento nestes substratos por géis de quitosana é fundamental para inferir qual tratamento químico é mais adequado para a fabricação de filmes quitosana sobre eletrodos transparentes, uma vez que este é um requisito importante para o desenvolvimento de dispositivos eletroópticos baseados em sistemas orgânicos.

Na Figura 4.1 é apresentada a dinâmica de umedecimento do gel de quitosana pura em lâminas de vidro com deposição de ITO tratadas com Extran e RCA e em lâminas de vidro soda-lime silanizadas. As medidas foram realizadas a uma temperatura de 26°C. Em todos os casos, é possível observar que o ângulo de contato relaxa rapidamente para o seu valor de equilíbrio. Isto pode estar diretamente associado à alta viscosidade cinemática do gel de quitosana, que é em torno de 0,3340 Pa·s. Este valor é cerca de duas ordens de magnitude superior ao valor da viscosidade cinemática da água líquida nesta temperatura. O maior ângulo de contato de equilíbrio foi observado nas lâminas de vidro tratadas com octadecil-triclorosilano, demonstrando o caráter hidrofílico do gel de quitosana. De fato, superfície vítreas silanizadas apresentam uma alta hidrofobicidade [123; 124], resultando em um alto ângulo de contato de equilíbrio de 91,4° para a quitosana sobre este substrato.

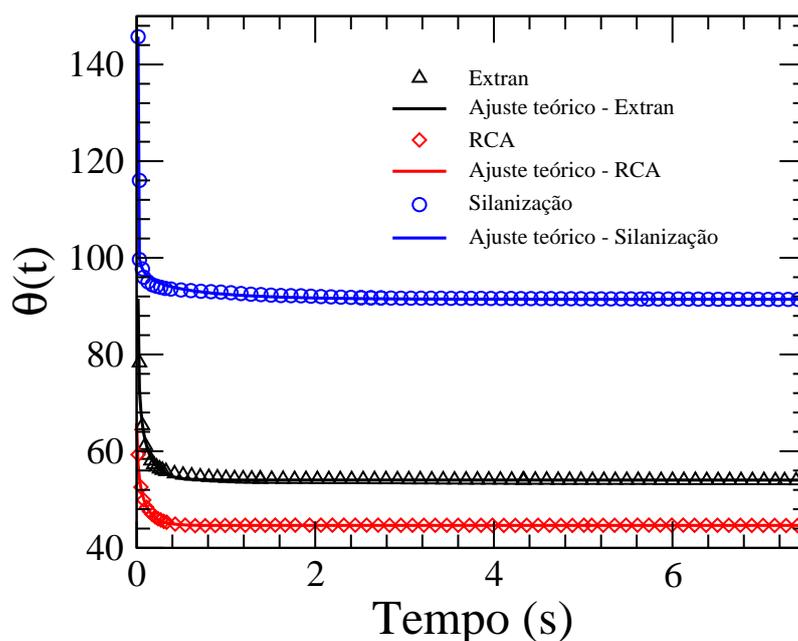


Figura 4.1: Dinâmica de umedecimento do gel de quitosana para diferentes tratamentos químicos dos substratos: a) Lâminas com deposição de ITO tratadas com Extran (triângulos), b) lâminas com deposição de ITO tratadas com RCA (círculos) e c) lâminas de vidro silanizadas (diamantes). As linhas sólidas representam os ajustes teóricos de acordo com a teoria cinético-molecular.

No que diz respeito aos substratos formados por lâminas de vidro com deposição de ITO, foi observado que o menor ângulo de contato de equilíbrio é obtido para as lâminas tratadas com solução de RCA, com $\theta^0 = 44,66^\circ$. Este tipo de tratamento químico induz

a formação de uma camada de íons hidroxila sobre a superfície do ITO [125]. Usando diferentes polímeros, estudos recentes revelaram que o tratamento químico com RCA modifica a função trabalho dos eletrodos de ITO [125; 126], bem como as suas propriedades de umedecimento [127]. A formação de uma camada de íons hidroxila aumenta a hidrofobicidade da superfície do eletrodo, de maneira que o grupo amina presente no monômero da quitosana tende a formar pontes de hidrogênio com íons hidroxilas do substrato. Já no tratamento dos eletrodos com solução de Extran, o ângulo de contato de equilíbrio apresenta um valor intermediário, com $\theta^0 = 54,03^\circ$, de forma que a superfície apresenta um caráter mediano entre os comportamentos hidrofílicos e hidrofóbicos.

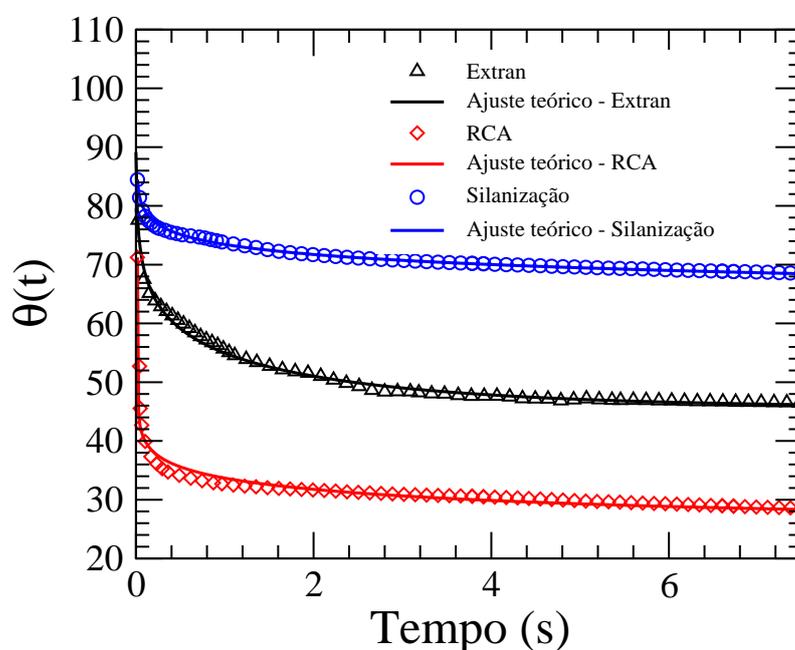


Figura 4.2: Dinâmica de umedecimento do gel de quitosana dopada com cloreto de dansila para diferentes tratamentos de superfície dos substratos: a) Lâminas com deposição de ITO tratadas com Extran (triângulos), b) lâminas com deposição de ITO tratadas com RCA (círculos) e c) lâminas de vidro silanizadas (diamantes). As linhas sólidas representam os ajustes teóricos de acordo com a teoria cinético-molecular. Note que a dinâmica de relaxação do ângulo de contato é mais lenta do que a observada para o gel de quitosana pura.

A análise dos efeitos dos tratamentos químicos nas propriedades de adesão dos substratos também foi realizada para os géis de quitosana dopada com derivados do grupo dansila. Na Figura 4.2, é apresentada a dinâmica de umedecimento da solução de quitosana dopada com cloreto de dansila para substratos com diferentes tratamentos

químicos. Como é possível notar, o ângulo de contato da amostra apresenta uma dinâmica de relaxação mais lenta do que a observada para o gel de quitosana pura. Isto está associado ao fato de que o gel de quitosana dopado com cloreto de dansila contém uma fração de acetonitrila, o que reduz significativamente a viscosidade cinemática da amostra para $0,0190 Pa \cdot s$. Mais uma vez, o maior ângulo de contato de equilíbrio foi obtido em lâminas de vidro silanizadas (sem deposição de ITO), com $\theta^0 = 59,81^\circ$. Contudo, o valor obtido é muito inferior ao observado para o gel de quitosana pura. Este resultado pode estar associado com a alta eletronegatividade do átomo de cloro presente na molécula de cloreto de dansila, que deve dar origem a uma contribuição polar para o potencial efetivo de interação entre as moléculas do fluido e do substrato. A redução acentuada no valor do ângulo de contato do gel de quitosana dopada com cloreto de dansila também foi observada em lâminas de vidro com deposição de ITO tratados com solução RCA e Extran. As lâminas tratadas com RCA geraram um menor ângulo de contato.

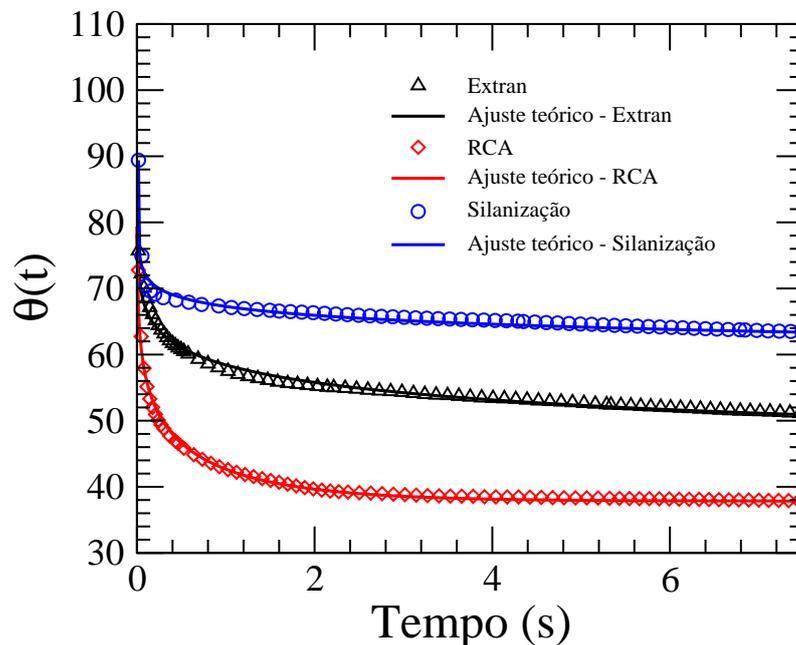


Figura 4.3: Dinâmica de umedecimento do gel de quitosana dopada com cloreto de dansila para diferentes tratamentos de superfície dos substratos: a) Lâminas com deposição de ITO tratadas com Extran (triângulos), b) lâminas com deposição de ITO tratadas com RCA (círculos) e c) lâminas de vidro silanizadas (diamantes). As linhas sólidas representam os ajustes teóricos de acordo com a teoria cinético-molecular.

A redução dos valores do ângulo de contato de equilíbrio nos diferentes substratos também foi observada para o gel de quitosana dopada com dansilglicina, como mostra a Figura 4.3. Porém, a redução no valor do ângulo de contato de equilíbrio nos substratos é menor do que aquele observado no gel dopado com cloreto de dansila. Em lâminas de vidro silanizadas, o ângulo de contato de equilíbrio foi de $63,5^\circ$, indicando que o radical glicina dá origem a uma contribuição polar para o potencial efetivo de interação na interface líquido/substrato. Mais uma vez, é possível notar que o ângulo de contato apresenta uma dinâmica de relaxação mais lenta que a observada no gel de quitosana pura, resultante da diminuição do valor da viscosidade cinemática da amostra devido à adição de acetonitrila no gel de quitosana, com $\eta = 0.0224 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Novamente o menor ângulo de contato foi obtido na superfície tratada com RCA.

Em todos as análises das propriedades de umedecimento dos géis de quitosana em substratos quimicamente tratados, foram realizados ajustes teóricos por meio da teoria cinético-molecular. Em particular, foi utilizado um programa na plataforma Mathematica 7 para a resolução da equação (2.33). Em todos os casos, o modelo teórico se ajustou de forma satisfatória aos dados experimentais, especialmente quando o ângulo de contato apresenta uma rápida relaxação para o seu valor de equilíbrio. A partir da teoria cinético-molecular, é possível obter alguns parâmetros importantes como a distância média entre os sítios adsorvidos (λ), o número de sítios adsorvidos n e as frequências k_w^0 e k_s^0 . Entretanto, o número de parâmetros livres dificultou a obtenção de valores dentro da faixa esperada para estas grandezas físicas. Para contornar este problema, foi utilizada a aproximação em que a contribuição superficial para a densidade de energia livre de umedecimento, g_s^* , é dada por [101]

$$g_s^* = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta^0) \quad , \quad (4.1)$$

onde θ_0 é o ângulo de contato de equilíbrio e γ_{LV} é a tensão superficial na interface líquido/gás. Na Tabela 4.1 é apresentado um resumo dos valores obtidos.

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores para o ângulo de contato de equilíbrio e para a densidade superficial da energia livre de umedecimento para cada amostra nos

Amostra	Tratamento	θ^0 (graus)	g_s^* (J/m ²)
Quitosana	Extran	54,03°	0,1065
Quitosana	RCA	44,66°	0,1149
Quitosana	Silanização	91,43°	0,0654
Quitosana + cloreto de dansila	Extran	45,65°	0,0499
Quitosana + cloreto de dansila	RCA	26,53°	0,0568
Quitosana + cloreto de dansila	Silanização	59,81°	0,0417
Quitosana + dansilglicina	Extran	47,82°	0,0568
Quitosana + dansilglicina	RCA	37,83°	0,0608
Quitosana + dansilglicina	Silanização	63,07°	0,0494

Tabela 4.1: Valores dos ângulos de contato de equilíbrio e densidade superficial de energia livre da interação dos fluidos com os substratos com os tratamentos de Extran, RCA e de silanização.

tratamentos já citados. Como é possível constatar, em uma mesma amostra, quanto menor o ângulo de contato de equilíbrio maior é a energia de interação com o substrato sólido, representada por g_s^* . Embora este resultado seja obtido a partir da Equação 4.1, ele está de acordo com esperado pela teoria cinética-molecular. Alguns valores obtidos em nossa aproximação para a energia livre de interação dos fluidos são próximos à aqueles obtidos por Fernandes e colaboradores [128] para amostras de quitina e quitosana em diferentes níveis de deacetilação, veja Figura 4.2.

Comparando os valores na Tabela 4.1 e na Tabela 4.2, constata-se que os valores para a energia livre nas amostras de quitosana e quitosana dopada com dansilas, em sua maioria, estão na mesma ordem de grandeza dos valores apresentados na literatura. As amostras de quitosana dopada com dansilcloreto e dansilglicina depositadas em superfícies silanidas (tratamento homeotrópico) são as que possuem os valores mais próximos àqueles da Tabela 4.2. Portanto, nossa aproximação aparenta ser consistente.

Na figura 4.4 são apresentadas imagens dos géis de quitosana pura e dopada com derivados da dansila em substratos com diferentes tratamentos químicos. A imagem foi obtida cerca de 7 segundos após o gotejamento dos géis.

Medidas de gota pendente foram realizadas nos géis à base de quitosana para calcular a tensão superficial na interface líquido-vapor ($\gamma_{LV} = \gamma$), cujos valores são exibidos na Tabela 4.2. Também são apresentados os valores para a densidade (ρ) e viscosidade (η)

	γ_s^P (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)	γ_s (mJ/m ²)
GlcNAc	29	33	62
GlcN	29	33	62
Chitin	11	41	52
Ch98	0.1	41	41.1
Ch95	0.4	38	38.4
Ch79	3	40	43
Ch67	~0.0	31	31

Tabela 4.2: Energia livre de interação dos fluidos, junto com suas componentes dispersiva γ_s^d e polar γ_s^P para amostras de quitina e quitosana em diferentes graus de deacetilação [128].

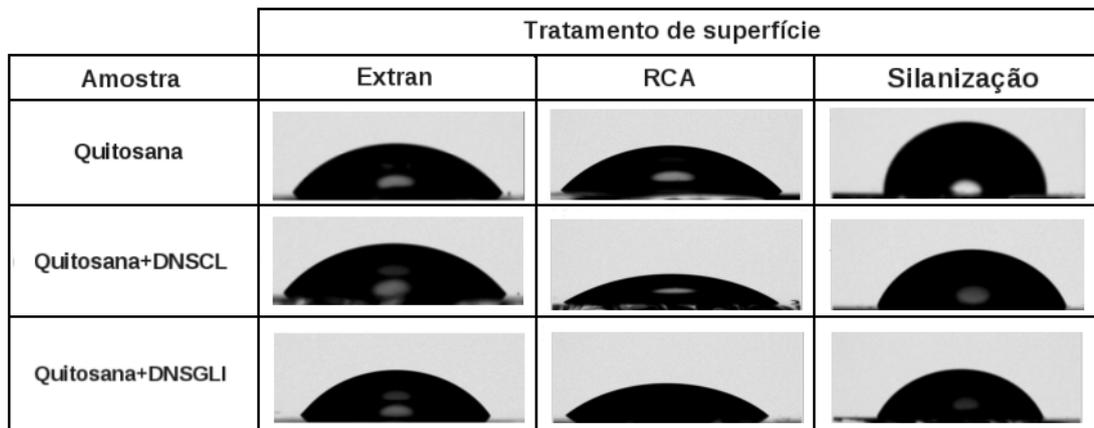


Figura 4.4: Fotos comparativas de gotas dos géis de quitosana pura e dopadas com derivados de dansila em substratos com diferentes tratamentos de superfície.

de cada amostra. As medidas foram realizadas a uma temperatura de 26°C.

Com objetivo de comparar os ajustes obtidos com as teorias hidrodinâmica e cinética molecular, na Figura 4.5 é apresentada a dinâmica de relaxação do ângulo de contato de uma gota do gel de quitosana sobre um eletrodo tratado com Extran. Como é possível verificar, a curva obtida a partir da teoria Cinética-Molecular (equação 2.46), se ajusta melhor aos dados do que a curva obtida por meio da teoria hidrodinâmica (equação 2.54),

Amostra	γ (mN/m)	ρ ($\frac{g}{cm^3}$)	η (Pa·s)
Quitosana	67,13	1,0078	0,3340
Quitosana dopada com cloreto de dansila	29,39	0,9146	0,0190
Quitosana dopada com dansilglicina	33,99	0,9695	0,0224

Tabela 4.3: Valores de tensão superficial (γ), densidade (ρ) e viscosidade (η) das amostras de quitosana e quitosana dopada com dansilas.

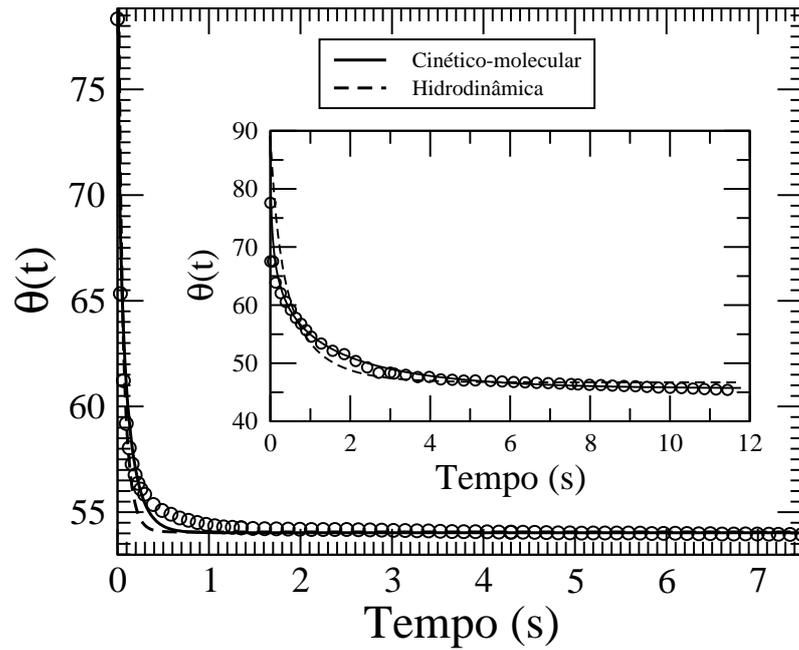


Figura 4.5: Dinâmica de relaxação do ângulo de contato do gel de quitosana sobre um eletrodo tratado com Extran. A linha sólida corresponde ao ajuste usando a teoria cinética molecular e a linha tracejada corresponde ao ajuste obtido por meio da teoria hidrodinâmica. Em detalhe a mesma comparação é realizada para o gel de quitosana dopada com cloreto de dansila.

especialmente no intervalo de tempo imediatamente posterior ao contato da gota com o substrato. O mesmo resultado é obtido para as amostras de quitosana com cloreto de dansila, como mostrado no detalhe da Figura 4.5. Na Tabela 4.4, temos os valores dos parâmetros d e ângulo de contato de equilíbrio θ^0 calculados através do ajuste teórico da teoria hidrodinâmica.

Amostra	Tratamento	d	$c = \theta^0(\text{radianos})$
Quitosana	Extran	2,49868	0,943566
Quitosana	RCA	3,76829	0,779251
Quitosana	Silanização	3,40694	1,60016
Quitosana + cloreto de dansila	Extran	0,290603	0,815217
Quitosana + cloreto de dansila	RCA	3,99071	0,512591
Quitosana + cloreto de dansila	Homeotrópico	0,0866438	1,19643
Quitosana + dansilglicina	Extran	0,208904	0,897922
Quitosana + dansilglicina	RCA	0,883498	0,666604
Quitosana + dansilglicina	Homeotrópico	1,24936	1.,215

Tabela 4.4: Tabela com parâmetros livre d e θ^0 de ajuste dos dados teóricos aos experimentais usando a teoria hidrodinâmica.

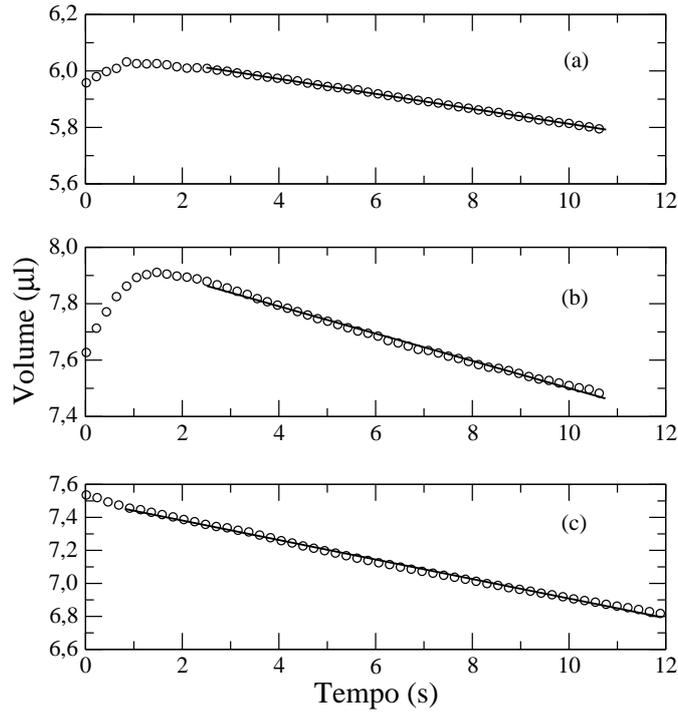


Figura 4.6: Variação no volume da gota de quitosana dopada com dansilglicina em diferentes tratamentos substratos: a) Lâmina de vidro com deposição de ITO tratadas com RCA, b) Lâmina de vidro com deposição de ITO tratadas com Extran e c) lâminas de vidro silanizadas. As linhas sólidas são ajustes usando a expressão $V = a_1 - a_2 \cdot t$.

A pequena discrepância entre os dados experimentais e as curvas obtidas a partir dos modelos teórico pode estar associada com variações do volume da amostra, em especial nas amostras dopadas. Isto se deve ao fato de que a acetona tende a evaporar durante as medidas do ângulo de contato. De fato, a evaporação é um efeito importante que pode afetar a dinâmica de relaxação do ângulo de contato durante o umedecimento do substrato sólido pelo líquido [129; 130]. Recentes trabalhos têm demonstrado que a evaporação do fluido é influenciada pela histerese na medida do ângulo de contato [131]. Desta forma, a contínua variação no valor do ângulo de contato de equilíbrio afeta diretamente o ajuste teórico, uma vez que os modelos apresentados não consideram eventuais variações temporais no volume da calota esférica da gota. Na Figura 4.6, é apresentada a variação temporal do volume de uma gota do gel de quitosana dopado com dansilglicina, em diferentes substratos. Em todos os casos, volume da gota diminui linearmente com tempo, apresentando um comportamento similar ao observado para a água [65; 132; 133]. Tal resultado é coerente já que as amostras à base de quitosana dopadas com dansilas possuem

Amostra	Tratamento	a_1	a_2
Quitosana	Extran	0,00935886	8,98853
Quitosana	RCA	0,0148662	10,3145
Quitosana	Silanização	0,0139963	11,6153
Quitosana + cloreto de dansila	Extran	0,0514118	7,62613
Quitosana + cloreto de dansila	RCA	0,0853489	6,31401
Quitosana + cloreto de dansila	Silanização	0,0340794	7,68791
Quitosana + dansilglicina	Extran	0,026538	6,13179
Quitosana + dansilglicina	RCA	0,0483572	8,08245
Quitosana + dansilglicina	Silanização	0,0591224	7,55234

Tabela 4.5: Valores dos parâmetros a_1 e a_2 usados na descrição da variação temporal do volume das gotas do géis de quitosana pura e dopada, para os diferentes tratamentos químicos dos substratos: eletrodo tratado com Extran, eletrodo tratado com RCA e lâminas de vidro silanizadas.

uma porcentagem significativa de solventes voláteis. Além disso, é possível notar que as taxas de evaporação variam de um substrato para outro, em concordância com diversos resultados da literatura que estabelecem a dependência da taxa de evaporação de um fluido com as propriedades físico-químicas do substrato [134]. A variação linear do volume da gota foi observada em todas as amostras, com $V = a_1 - a_2 \cdot t$. Na Tabela 4.5, são apresentados os valores para os coeficientes a_1 e a_2 para todos os sistemas investigados.

Os resultados apresentados nesta seção demonstram que a maior energia de interação de umedecimento ocorre em eletrodos tratados seguindo o protocolo RCA, para todos os fluidos investigados. Desta maneira, o uso do protocolo RCA é o mais indicado no tratamento dos substratos usados para a fabricação de dispositivos eletro-ópticos orgânicos à base do gel de quitosana. Nos casos em que as lâminas com e sem deposição de ITO foram respectivamente submetidas à limpeza com solução Extran e ao processo de silanização, foi observado que a dopagem com derivados do grupo dansila tende a reduzir o valor do ângulo de contato de equilíbrio. Contudo, a adição dos derivados de dansila reduz o valor da tensão superficial das amostras, resultando numa diminuição no valor da energia livre de umedecimento quando comparado ao valor obtido na deposição do géis de quitosana pura. Na próxima seção, serão explorados os efeitos da radiação UV sobre as propriedades de umedecimento de filmes a base de quitosana, usando como o fluido teste o glicerol.

4.2 Efeito da radiação UV sobre as propriedades de umedecimento de filmes poliméricos à base de quitosana

Nesta seção apresentaremos resultados experimentais para medidas do ângulo de contato do glicerol sobre filmes poliméricos a base quitosana, irradiados com UV. O intuito é verificar como a radiação ultravioleta altera a estrutura química dos filmes de quitosana, modificando assim a dinâmica de umedecimento de fluidos depositados sobre eles. Para tanto, foi utilizado um laser de Nitrogênio pulsado, com comprimento de onda de 337nm e taxa de repetição de 1 Hz, como foi descrito na seção 3.2. Os filmes de quitosana pura e dopada foram depositados por casting em lâminas de vidro com deposição de ITO, que foram previamente tratadas com solução RCA. Este tratamento foi escolhido por ser aquele que mais favorece a adesão dos géis de quitosana sobre o substrato, conforme foi apresentado na seção anterior.

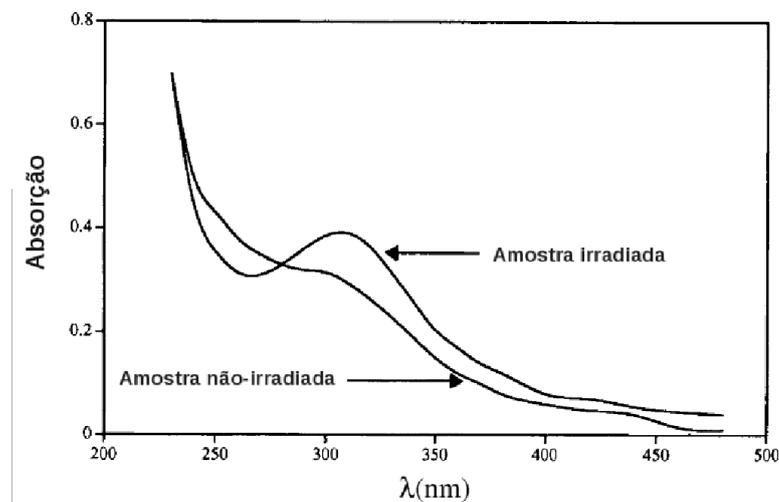


Figura 4.7: Espectro de absorção de filmes de quitosana antes e depois da irradiação em 260nm [110].

Inicialmente, foram medidos os espectros de absorção dos filmes de quitosana pura e dopada, antes e depois de irradiação no ultravioleta. Devido à baixa absorção da quitosana na região do UV- visível do espectro eletromagnético, houve problemas na medida do espectro de absorção dos filmes de quitosana pura. Contudo, o espectro de absorção da quitosana é bem conhecido na literatura, como mostra a Figura 4.7 [110]. Embora não

apresente ligações π em sua estrutura química, uma pequena banda de absorção pode ser observada na região de 320 nm, que está associada à deacetilação da amostra. De fato, após a irradiação com UV, um aumento significativo nesta banda têm sido reportado em diversos trabalhos, em decorrência do aumento do grau de deacetilação da amostra pela quebra da cadeia polimérica [108; 110].

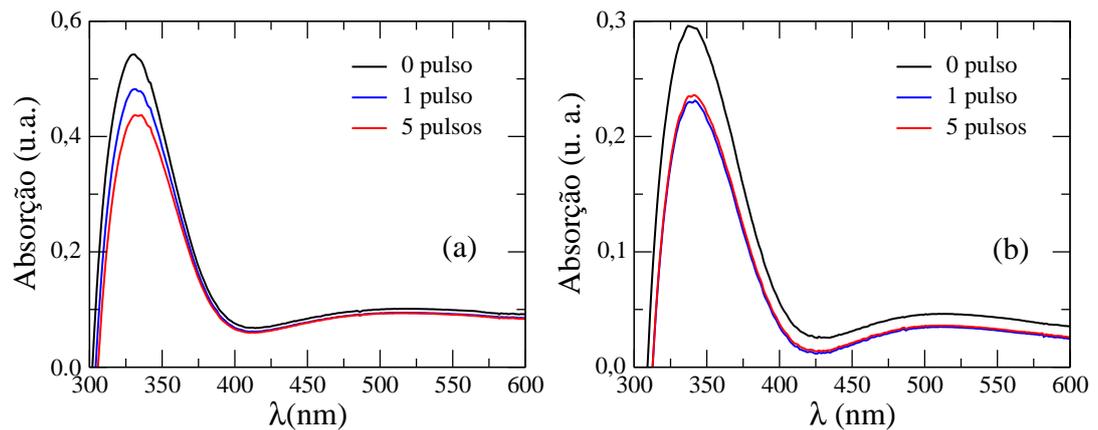


Figura 4.8: Espectro de absorção dos filmes de quitosana dopada com: a) cloreto de dansila e b) dansilglicina.

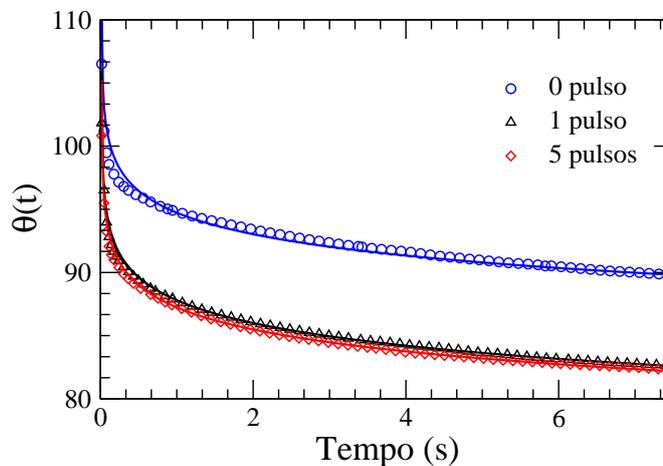


Figura 4.9: Dinâmica de umedecimento o glicerol depositado sobre filme de quitosana bombeado com um e cinco pulsos laser.

A Figura 4.8a mostra o espectro de absorção de filmes de quitosana dopada com cloreto de dansila, não irradiado e irradiados com um e cinco pulsos laser em $\lambda = 337nm$. A radiação ultravioleta não gera deslocamento da banda de absorção. Um comportamento similar foi obtido em filmes de quitosana dopados com dansilglicina, como mostra a Figura 4.8b. O fato de não haver mudanças no espectro de absorção na região do UV - visível

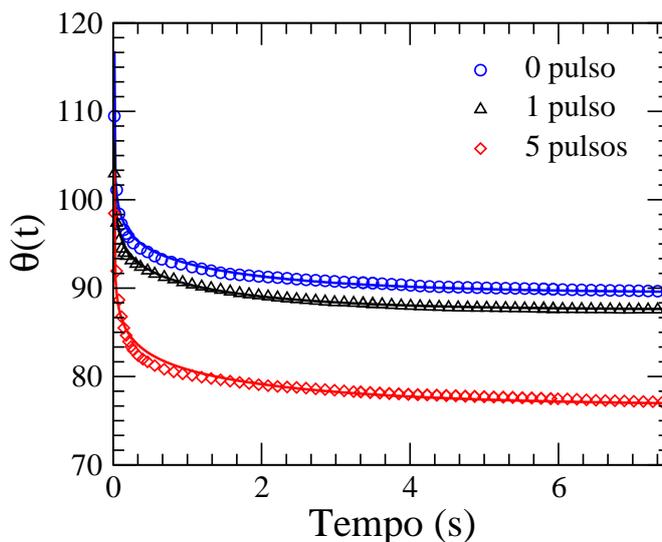


Figura 4.10: Dinâmica de umedecimento do glicerol depositado sobre filme de quitosana dopada com cloreto de dansila bombeado com um e cinco pulsos laser.

revela que a estrutura eletrônica dos filmes não foi radicalmente modificada e que as eventuais modificações estão sendo ocultadas pela forte absorção dos derivados do grupo dansila nesta região. Neste caso, apenas medidas na região do Infravermelho podem esclarecer que modificação ocorre na estrutura do filme.

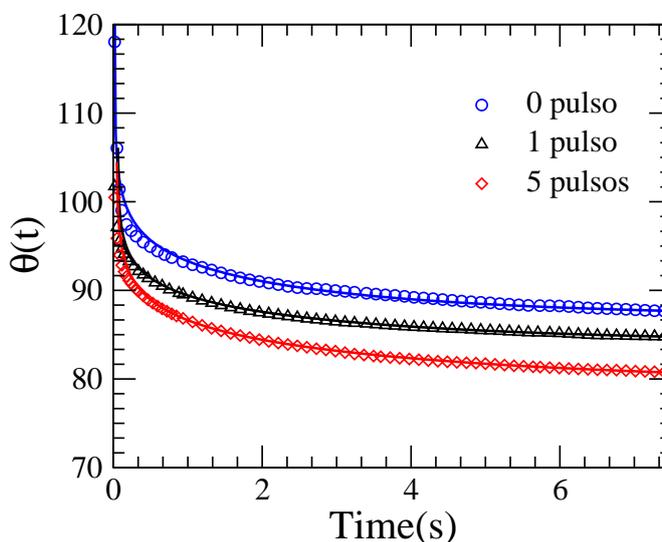


Figura 4.11: Dinâmica de umedecimento do glicerol depositado sobre filme de quitosana dopada com dansilglicina bombeado com um e cinco pulsos laser.

As modificações na estrutura superficial dos filmes podem ser investigadas por meio de medidas de ângulo de contato. Para tanto, foram utilizadas amostras de glicerol, com densidade de $1,261 \text{ g/cm}^3$ e viscosidade de $1,499 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. A tensão superficial do glicerol foi

Fluido	Filme	n° de pulsos	θ^0	g_s^* (J/m ²)
Glicerol	Quitosana	0	80,76°	0,0724
Glicerol	Quitosana	1	76,10°	0,0773
Glicerol	Quitosana	5	74,84°	0,0787
Glicerol	Quitosana + cloreto de dansila	0	89,46°	0,0629
Glicerol	Quitosana + cloreto de dansila	1	87,58°	0,0649
Glicerol	Quitosana + cloreto de dansila	5	76,73°	0,0766
Glicerol	Quitosana + dansilglicina	0	87,04°	0,0656
Glicerol	Quitosana + dansilglicina	1	84,12°	0,0687
Glicerol	Quitosana + dansilglicina	5	79,28°	0,0739

Tabela 4.6: Valores dos ângulos de contato de equilíbrio e energias livre de interação do glicerol depositado sobre filmes de quitosana e quitosana dopada com cloreto de dansila e dansilglicina.

medida pelo método de gota pendante, com $\gamma_{LV} = 0.06235$ N/m. Na Figura 4.9, é exibida a dinâmica de umedecimento do glicerol sobre filmes de quitosana pura, bombeados com laser ultravioleta em $\lambda = 337nm$. Como é possível constatar, a radiação ultravioleta gera um decréscimo no ângulo de contato de equilíbrio da gota de glicerol. Porém, esta variação parece depender muito pouco do número de pulsos usados na irradiação dos filmes. De fato, a dinâmica de umedecimento é governada pela interação efetiva na interface fluido/substrato, que varia com as modificações na estrutura química superficial do filme. Tais modificações tendem a ocorrer já no primeiro pulso, como consequência da ruptura do anel piranose [110] e/ou formação de grupos hidroxila, carbonila e amina na superfície do filme [135]. Desta forma, a redução no valor do ângulo de contato de equilíbrio e, por consequência, o aumento da energia livre de umedecimento está associado à formação de grupos hidroxila e carbonila na superfície do filme, aumentando assim sua hidroflicidade.

As medidas da dinâmica de umedecimento do glicerol sobre filmes de quitosana dopada com cloreto de dansila revelam uma sensibilidade maior dos filmes ao número de pulsos durante a irradiação UV, como mostra a Figura 4.10. Após cinco pulsos, é observada uma redução da ordem de 13° no valor do ângulo de contato de equilíbrio, revelando um aumento significativo na hidroflicidade e na energia livre de umedecimento do filme. Esta dependência do ângulo de contato com o número de pulsos está diretamente associada à presença do cloreto de dansila nos filmes. Uma vez que não há modificação no espectro de absorção dos filmes, esta dependência não está associada a degradação do cloreto de

dansila.

A dinâmica de umedecimento do glicerol em filmes de quitosana dopada com dansilglicina é mostrada na Figura 4.11. Mais uma vez, uma redução no valor do ângulo de contato de equilíbrio pode ser observada após o filme ser irradiado, dependendo do número de pulsos utilizados. Neste caso, a redução no valor do ângulo de contato foi um pouco inferior ao observado para a dopagem com cloreto de dansila, sendo da ordem de 8° . Esta diferença na redução do ângulo de contato de equilíbrio para as dopagem com cloreto de dansila e dansilglicina pode estar associada às características do grupo cloreto e glicina. Enquanto o cloro apresenta uma alta eletronegatividade, o grupo glicina apresenta um pequeno momento dipolar. O resumo das modificações no ângulo de contato de equilíbrio e da energia livre de umedecimento é apresentado na Tabela 4.6

A redução no valor do ângulo de contato de equilíbrio do glicerol nos filmes de quitosana dopados indica que há uma modificação na estrutura química à medida que os filmes são irradiados. Neste caso, há três hipóteses: fotooxidação dos filmes acompanhada de ruptura do anel piranose, ablação dos filmes e reticulação da rede polimérica. A seguir, discutiremos cada uma destas hipóteses.

Fotooxidação e ruptura do anel piranose

Assim como no caso do filme quitosana, os filmes de quitosana dopados com cloreto dansila podem sofrer fotodegradação devido à ruptura do anel piranose, acompanhada da formação de grupos hidroxila. Isto explicaria a redução do ângulo de contato de equilíbrio pelo aumento da hidroflicidade do filme ao ser irradiado em 337 nm. Contudo, observa-se que a redução do ângulo de contato de equilíbrio depende do número de pulsos usados na irradiação da amostra. Tal dependência estaria associada ao fato de que parte dos fótons seriam absorvidos pelas moléculas dos derivados da dansila, como indicado pela fluorescência dos filmes. Desta forma, apenas uma fração dos fótons estaria atuando na ruptura do anel piranose e formação dos grupos hidroxila e carboxila, responsáveis pelo aumento na hidroflicidade dos filmes.

Ablação dos Filmes

Como foi exposto no capítulo 1, filmes poliméricos podem sofrer ablação ao serem irradiados por uma fonte laser UV de alta fluência e com largura de pulsos de alguns nanosegundos. Este é um processo altamente destrutivo, caracterizado pela formação de uma estrutura esponjosa na superfície do filme [39]. A ablação dos filmes induz uma forte histerese no ângulo de contato, uma vez que a ejeção de material durante a irradiação gera uma expressiva rugosidade na superfície dos filmes de quitosana [37]. Contudo, a fonte laser usada nos nossos experimentos apresenta uma fluência baixa, da ordem de $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, de forma que a espessura do material ejetado seria inferior a $5,5 \text{ \AA}$. Nesta escala, a rugosidade dos filmes seria da ordem do diâmetro das moléculas de glicerol, de maneira que o filme pode ser considerado liso. A ausência de efeitos associados a ablação foi comprovada por medidas de microscopia eletrônica de varredura nas amostras antes e depois de irradiadas, como mostra a Figura 4.12. Note que não há formação da estrutura esponjosa característica da ablação no filme irradiado. Desta forma, a alteração no valor do ângulo de contato nas amostras dopadas com cloreto de dansila e dansilglicina não estão associados com o fenômeno de ablação.

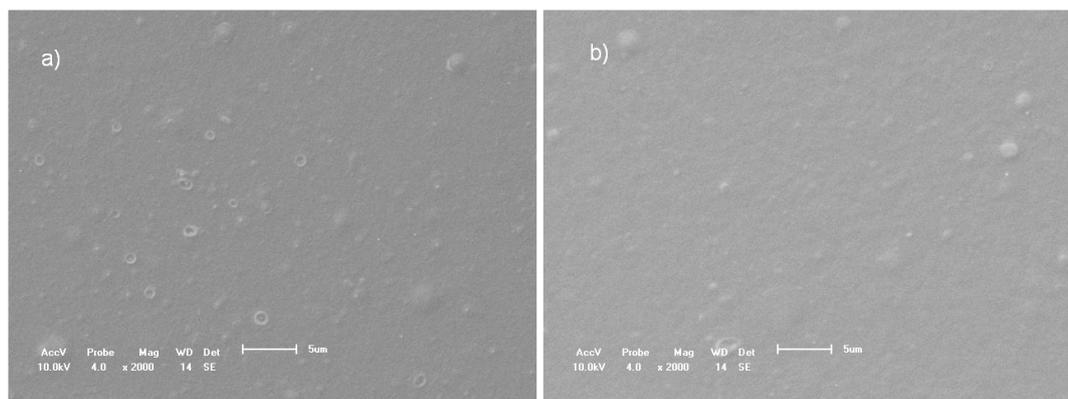


Figura 4.12: Microscopias eletrônicas de varreduras em filmes de quitosana dopada com dansilglicina: a) filme não-irradiado e b) filme irradiado por uma fonte laser UV. Na irradiação foram utilizados 15 pulsos com $100 \mu\text{J}$ de energia, numa taxa de repetição de 1 Hz. Note que não há formação da estrutura esponjosa característica da ablação no filme irradiado.

Reticulação foto-induzida

Um dos efeitos da radiação UV é produzir radicais hidroxila, carbonila e outros macroradicais decorrentes da quebra do anéis piranose [110; 135]. Estes radicais são muito ativos e em muitos casos podem interagir para formar novas estruturas poliméricas reticuladas. O processo de reticulação induzida por radiação UV têm sido reportado em blendas poliméricas contendo a quitosana em sua composição [34; 135]. Em particular, tem sido observado que os macroradicais produzidos pela quebra da cadeia principal polimérica tendem a formar novas estruturas na presença de dopantes. Embora este tipo de fenômeno seja amplamente observado em amostras de quitosana dopadas com outros polímeros [34; 135], há poucos relatos na literatura da ocorrência da reticulação foto-induzida em amostras formadas por quitosana e corantes [136–138]. Nos casos dos filmes investigados neste trabalho, a formação de redes reticuladas poderia induzir uma alteração nas propriedades de umedecimento dos filme, uma vez que o potencial de interação do fluido com o substrato seria alterado. Este tipo de alteração devido a foto-reticulação da quitosana têm sido usado para remover corantes em solução ácida e em água [139].

A modificação foto-induzida nas propriedades de umedecimento de filmes de quitosana pura e dopada pode estar associada a uma competição entre os processos foto-oxidação e foto-reticulação da rede polimérica [34]. Uma vez que as medidas do ângulo de contato não podem esclarecer quais as alterações estão ocorrendo na estruturas química dos filmes devido à radiação UV, são necessárias medidas complementares usando outras técnicas, tais como FTIR e espectroscopia Raman e de massa.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades de umedecimento de amostras de quitosana pura e dopada com derivados de dansila. Usando as técnicas goniométricas do ângulo de contato dinâmico e da gota pendante, foi possível caracterizar como tratamentos de superfície e radiação ultravioleta modificam as propriedades de umedecimento da quitosana nos estados fluido e sólido, respectivamente.

Em nossos estudos, buscamos inicialmente qual seria o tratamento de superfície mais adequado para a deposição dos géis de quitosana em substrato sólido previamente submetidos a diferentes tratamentos químicos. Por meio de medidas do ângulo de contato dinâmico, verificamos que a maior energia livre de umedecimento ocorre na deposição de géis de quitosana pura e dopada em lâminas de vidro com deposição de ITO tratadas segundo o protocolo RCA. Isto se deve ao fato deste tratamento químico induzir a formação de grupos hidroxilas na superfície do substrato. Nos casos em que as lâminas com e sem deposição de ITO foram respectivamente submetidas à limpeza com solução Extran e ao processo de silanização, foi observado que a dopagem com derivados do grupo dansila tende a reduzir o valor do ângulo de contato de equilíbrio. Contudo, a adição dos derivados de dansila reduz o valor da tensão superficial das amostras, resultando numa diminuição no valor da energia livre de umedecimento quando comparado ao valor obtido na deposição do gel de quitosana pura. Os resultados obtidos revelam que os tratamentos que liberam grupos hidroxila na superfície dos substratos são os mais adequados para

formação de filmes a base de quitosana sobre eletrodos transparentes.

Outro objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos associados à radiação ultravioleta nas propriedades de umedecimento de filmes de quitosana pura e dopada com dansilas. Para isso, foi utilizado o glicerol como fluido de referência para deposição nos filmes. Os filmes foram bombeados com uma fonte laser pulsada, de baixa fluência e com comprimento de onda 337 nm. Medidas de absorção revelaram que as modificações eletrônicas decorrentes da quebra da cadeia polimérica foram ocultadas pela alta absorção dos derivados de dansila na região do ultravioleta do espectro eletromagnético. Todavia, estas modificações na estrutura química afetam diretamente as propriedades de umedecimento dos filmes.

A partir da dinâmica de umedecimento do glicerol nos filmes poliméricos, foi constatado um aumento na hidroflicidade dos filmes causado pela radiação UV. Nos filmes de quitosana pura, o aumento da hidroflicidade pode estar associado aos processos de cisão do anel piranose e de fotooxidação. Além disso, foi observado que o aumento da hidroflicidade dos filmes uma pequena dependência com o número de pulsos usados na irradiação com UV. Já nos filmes de quitosan dopada com derivados de dansila, foi identificado um aumento na hidroflicidade dos filmes, com uma forte dependência com o número de pulsos usados na irradiação. Neste caso, diferentes processos podem ser responsáveis pelas mudanças nas propriedades superficiais do filmes, tais como os processos de reticulação foto-induzida, fotooxidação e quebra da estrutura polimérica. Assim, medidas adicionais usando técnicas como espectroscopia no infravermelho e de massa tornam-se necessárias para elucidar que tipo de modificação estrutural ocorre nos filmes.

Referências Bibliográficas

- [1] M. B. Christiansen, T. Bub, C. L. C. Smith, S. R. Petersen, M. M. Jorgensen, and A. Kristensen. Single mode dye-doped polymer photonic crystal lasers. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 20(115025), 2010.
- [2] M. Gerard, A. Chaubey, and B. D. Malhotra. Application of conducting polymer to biosensors. *Biosensors & Bioelectronics*, 17:345–359, 2002.
- [3] M. A. D. García, S. F. De Ávila, and M. G. Kuzyk. Dye-doped polymers for blue diode lasers. *Applied Physics Letters*, 80(24):4486–4488, 2002.
- [4] J. H. Burroughes, D. D. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347:539–541, 1990.
- [5] Ken Kuriki, Takeyuki Kobayashi, Nana Imai, Toshihiko Tamura, Yasuhiro Koike, and Yoshi Okamoto. Organic dye-doped polymer optical fiber lasers. *Polymers for Advanced Technologies*, 11:612–616, 2000.
- [6] F. Hide, M. D. García, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei, and A. J. Heeger. Semiconducting polymers: A new class of solid-state laser materials. *Science*, 273:1833–1836, 1996.
- [7] Robert O. Ebewele. *Polymer Science and Technology*. CRC Press, 2000.
- [8] L. H. Sperling. *Introduction to Physics Polymer Science*. Wiley - Interscience, 4 edition, 2006.

- [9] David 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] Norman March and Mario Tosi. *Polymers, Liquid Crystals, and Low-Dimensional Solids*. Plenum Press, 1984.
- [14] Marek Samoc, Anna Samoc, and Barry Luther-Davies. Femtosecond z-scan and degenerate four-wave mixing measurements of real and imaginary parts of the third-order nonlinearity of soluble conjugated polymers. *Journal of the Optical Society of America B*, 15(2):817–824, 1998.
- [15] Kaladevi Sendhil, C. Vijayan, and M. P. Kothiyal. Nonlinear optical properties of a porphyrin derivative incorporated in nafion polymer. *Optical Materials*, 27:1606–1609, 2005.
- [16] Hong Ma, Alex K.-Y. Jen, and Larry R. Dalton. Polymer-based optical waveguides: Materials, processing, and devices. *Advanced Materials*, 14(19):1339–1365, 2002.
- [17] Henning Sirrighaus, Nir Tessler, and Richard H. Friend. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science*, 280:1741–1744, 1998.
- [18] Heinrich Zollinger. *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Wiley-VCH, 3rd edition, 2003.

- [19] R. M. Christie. *Colour Chemistry*. RSC Paperbacks, 2001.
- [20] Klaus Hunger. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH, 3rd edition, 2003.
- [21] D. N. Urrios, M. Ghulinyan, P. Bettotti, N. Capuj, C. J. Oton, F. Lahoz, I. R. Martin, and L. Pavesi. Optical gain in dye-doped polymer waveguides using oxidized porous silicon cladding. *Proceedings of SPIE*, 6593(659321):1–7, 2007.
- [22] U. P. Wild, A. Rebane, and A. Renn. Dye-doped polymer films: From supramolecular photochemistry to molecular computer. *Advanced Materials*, 3(9), 1991.
- [23] Fred J. Davis. *Polymer Chemistry*. Oxford University Press, 2004.
- [24] R. H. Baughman. Conducting polymer artificial muscles. *Synthetic Metals*, 78:339–353, 1996.
- [25] G. A. Snook, P. Kao, and A. S. Best. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196:1–12, 2011.
- [26] Shun-Chi Chang, G. He, Fang-Chung Chen, Tzung-Fang Guo, and Y. Yang. Degradation mechanism of phosphorescent-dye-doped polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 79(13):2008–2090, 2001.
- [27] C.-M. Chan, T. M. Ko, and H. Hiraoka. Polymer surface modifications by plasmas and photons. *Surface Science Reports*, 24:1–54, 1996.
- [28] Qianghua Wu, Baojun Qu, Yunhua Xu, and Qiang Wu. Surface photo-oxidation and photostabilization of photocross-linked polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 68:97–102, 2000.
- [29] H. Hiraoka. Pulsed uv laser irradiation of polymer surfaces. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 92:129–133, 1995.
- [30] D. Feldman. Polymer weathering: Photo-oxidation. *Journal of Polymer and the Environment*, 10(4):163–173, 2002.

- [31] J. F. Rabek. *Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods*. Chapman&Hall, London, 1995.
- [32] M. Giacomelli Penona, S.J. Pickena, M. Wúbbenhorstb, and J. van Turnhout. Dielectric sorption analysis of pigmented epoxy coatings uv degraded at elevated pressures. *Polymer Degradation and Stability*, 92:1857–1866, 2007.
- [33] H. Kaczmarek, A. Szalla, H. Chaberska, and J. Kowalonek. Changes of surface morphology in uv-irradiated poly(acrylic acid)/poly(ethylene oxide) blends. *Surface Science*, 566–568:560–565, 1998.
- [34] 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.
- [35] R. Srinivasan and V. Mayne-Banton. Self-developing photoetching of poly(ethylene terephthalate) films by far-ultraviolet excimer laser radiation. *Applied Physics Letters*, 41(6):576–578, 1982.
- [36] R. Srinivasan and W. J. Leigh. Ablative photodecomposition: action of far-ultraviolet (193 nm) laser radiation on poly(ethylene terephthalate) films. *Journal of the American Chemical Society*, 104:6784–6785, 1982.
- [37] 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.
- [38] S. R. Cain and F. C. Burns. On single-photon ultraviolet ablation of polymeric materials. *Journal of Applied Physics*, 71(9), 1992.
- [39] R. Srinivasan and B. Braren. Ultraviolet laser ablation of organic polymer. *Chemical Review*, 89:1303–1316, 1989.
- [40] R. Srinivasan, P. E. Dyer, and B. Braren. Far-ultraviolet laser ablation of the cornea: Photoacoustic studies. *Lasers in Surgery and Medicine*, 6(6):514–519, 1987.

- [41] T. K. Lippert and S. Georgiou. *Polymers and light*. Springer, 2004.
- [42] H. Makamba, J. H. Kim, K. Lim, N. Park, and J. H. Hahn. Surface modification of poly(dimethylsiloxane) microchannels. *Electrophoresis*, 24:3607–3619, 2003.
- [43] E. Sutcliffe and R. Srinivasan. Dynamics of uv laser ablation of organic polymer surfaces. *Journal Applied Physics*, 60(9):3315–3322, 1986.
- [44] H. H. G. Jellinek and R. Srinivasan. Theory of etching of polymers by far-ultraviolet, high-intensity pulsed laser and long-term irradiation. *Journal of Physical Chemistry*, 88:3048–3051, 1984.
- [45] H. Schmidit, J. Ihlemann, B. Wolff-Rottke, K. Luther, and J. Troec. Ultraviolet laser ablation of polymers: Spot size, pulse duration, and plume attenuation effects explained. *Journal of Applied Physics*, 83:5458–5468, 1998.
- [46] D Bryce-Smith. *Photochemistry*, volume 2. RSC Publishing Logo, 1971.
- [47] J. G. Drobny. *Radiation Technology for Polymers*. CRC Press, 2nd edition, 2010.
- [48] J. F. Rabek. *Mechanisms of photophysical process and photochemical reactions in polymers*. John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [49] C. Decker. Photinitiated crosslinking polymerisation. *Prog. Polym. Sci.*, 21:593–650, 1996.
- [50] S. Seiffert, W. Oppermann, and K. Saalwächter. Hydrogel formation by photocrosslinking of dimethylmaleimide functionalized polyacrylamide. *Polymer*, 48:5599–5611, 2007.
- [51] J. Jiang, B. Qi, M. Lepage, and Y. Zhao. Polymer micelles stabilization on demand through reversible photo-cross-linking. *Macromolecules*, 40:790–792, 2007.
- [52] A. P. Kumar and R. P. Singh. Biocomposites of cellulose reinforced starch: Improvement of properties by photo-induced crosslinking. *Bioresource Technology*, 99:8803–8809, 2008.

- [53] B. G. Ilagan and B. G. Amsden. Surface modifications of photocrosslinked biodegradable elastomers and their influence on smooth muscle cell adhesion and proliferation. *Acta Biomaterialia*, 5:2429–2440, 2009.
- [54] M. Rinaudo. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 31:603–632, 2006.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley. Wetting and spreading. *Reviews of Modern Physics*, 81:739–805, 2009.
- [58] P. G. de Gennes. Wetting: Statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, 57(3):827–863, 1985.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] M. J. Doughty. Re-wetting, comfort, lubricant and moisturising solutions for the contact lens wearer. *Contact Lens Anterior Eye*, 22(4):116–126, 1999.

- [63] C. C. Thompson. The efficiencies of wetting agents used in agricultural sprays. *Science of Food and Agriculture*, 9(10):650–657, 2006.
- [64] Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, and Michael Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2003.
- [65] H. Yildırım Erbil. *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Blackwell Publishing, 2006.
- [66] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, second edition, 1991.
- [67] D. Nattland, P. D. Poh, S. C. Muller, and W. Freyland. Interfacial wetting in a liquid binary alloy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7:L457–L462, 1995.
- [68] K. H. Kang, I. S. Kang, and C. M. Lee. Wetting tension due to coulombic interaction in charge-related wetting phenomena. *Langmuir*, 19:5407–5412, 2003.
- [69] B. Shapiro, H. Moon, R. L. Garrell, and C. J. Kim. Equilibrium behavior of sessile drops under surface tension, applied external fields, and material variations. *Journal Applied Physics*, 93:5794, 2003.
- [70] E. Bormashenko, R. Pogreb, T. Stein, G. Whyman, and M. Hakham-Itzhaq. Electrostatically driven droplets deposited on superhydrophobic surfaces. *Applied Physics Letters*, 95:264102, 2009.
- [71] U. Jonas and C. Krugerb. The effect of polar, nonpolar, and electrostatic interactions and wetting behavior on the particle assembly at patterned surfaces. *Journal of Supramolecular Chemistry*, 2:255–270, 2002.
- [72] T. Aukrust and H. Hauge. Nonuniversal v from a van der waals theory of wetting transitions. *Physical Review Letters*, 54(16):1814–1816, 1985.
- [73] Arik Yochelis and Len M. Pismen. Thin films of van der waals fluid: From interface interactions to wetting transitions. *Colloids and Surfaces A*, 274:170–178, 2006.

- [74] R. H. French. Origins and applications of london dispersion forces and hamaker constants in ceramics. *Journal of American Ceramics Society*, 83(9):2117–2146, 2000.
- [75] L. R. Dalton, A. W. Harper, and B. H. Robinson. The role of london forces in defining noncentrosymmetric order of high dipole moment-high hyperpolarizability chromophores in electrically poled polymeric thin films. *Proceedings of the National Academy os Sciences of United Satates of America*, 94:4842–4847, 1997.
- [76] F. M. Fowkes. Surface effects of anisotropic london dispersion forces in n-alkanes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 84(5):510–512, 1980.
- [77] G. M. Dorris and D. G. Gray. Adsorption, spreading pressure, and london force interactions of hydrocarbons on cellulose and wood fiber surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 71(1):93–106, 1979.
- [78] D. Bonn, E. Bertrand, N Shahidzadeh, K. Ragil, H. T. Dobbs, A. I. Posazhennikova, D. Broseta, J. Meunier, and J. O. Indekeu. Complex wetting phenomena in liquid mixtures: frustrated-complete wetting and competing intermolecular forces. *Journal of physics:Condensed Matter*, 13:4903–4914, 2001.
- [79] Frédéric Leroy and Florian Müller-Plathe. Solid-liquid surface free energy of lennard-jones liquid on smooth and rough surfaces computed by molecular dynamics using the phantom-wall method. *The Journal of Chemical Physics*, 133(044110), 2010.
- [80] T. Ingebrigtsen and S. Toxvaerd. Contact angles of lennard-jones liquids and droplets on planar suerfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111:8518–8523, 207.
- [81] B. Peng and Y. X. Yu. A density functional theory with a mean-field weight function: Applications to surface tension, adsorption, and phase transition of a lennard-jones fluid in a slit-like pore. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112:15407, 2008.

- [82] E. Bertrand, T. D. Blake, and J. D. Coninck. Influence of solid–liquid interactions on dynamic wetting: a molecular dynamics study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21:464124, 2009.
- [83] T. F. Meister and D. M. Kroll. Density-functional theory for inhomogeneous fluids: Application to wetting. *Physical Review A*, 31:4055, 1985.
- [84] A. H. Elisson, H. W. Fox, and W. A. Zisman. Wetting of fluorinated solids by hydrogen-bonding liquids. *Thib Journal*, 57(622):622–627, 1953.
- [85] David Quéré. Rough ideas on wetting. *Physica A*, 313:32–46, 2002.
- [86] Akira Nakajima, Kazuhito Hashimoto, and Toshiya Watanabe. Recent studies on super-hydrophobic films. *È Monatshefte fur Chemie*, 132:31–41, 2001.
- [87] Minglin Ma and Randal M. Hill. Superhydrophobic surfaces. *Current Opnion in Colloid & Interface Science*, 11:193–202, 2006.
- [88] C. Neinhuis and W. Barthlott. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany*, 79:667–677, 1997.
- [89] R. M. Hill. Superspreading. *Current Opnion in Colloid Interface Science*, 3:247–254, 1998.
- [90] A. Lafuma and D. Quéré. Superhydrophobic states. *Nature Materials*, 2:457, 2003.
- [91] L. Zhai, F. Ç. Cebeci, R. E. Cohen, and M. F. Rubner. Stable superhydrophobic coatings from polyelectrolyte multilayers. *Nano Letters*, 4:1349, 2004.
- [92] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii. Super-water-repellent fractal surfaces. *Langmuir*, 12:2125, 1996.
- [93] H. Notsu, W. Kubo, I. Shitanda, and T. Tatsuma. Super-hydrofobic/superhydrophilic patterning of gold surfaces by photocatalytic lithography. *Journal of Materials Chemistry*, 15:1523–1527, 2005.

- [94] 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.
- [95] 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.
- [96] 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.
- [97] 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.
- [98] F. Z. Hu, G. Y. Chen, and Y. J. Du. *Interface of Materials*. East China University of Science & Technology Press, Shanghai, 2001.
- [99] S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring. *The Theory of Rate Process*. McGraw-Hill, New York, 1941.
- [100] 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.
- [101] 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.
- [102] Srinivas R. Ranabothu, Cassandra Karnezis, and Lenore L. Dai. Dynamic wetting: Hydrodynamic or molecular-kinetic? *Journal of Colloid and Interface Science*, 288:213–221, 2005.

- [103] L. Utracki and D. R. Imha. Dilute solution viscosities of polymers near the critical temperature; corresponding state relations. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(5):1052–1055, 1963.
- [104] Jim Goodwin. *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers: An introduction*. Wiley, 2004.
- [105] A. J. C. da Silva. Preparação de filmes fluorescentes de derivados de dansila para aplicação em sensores oled's. Trabalho de Conclusão de Curso, 2010.
- [106] Prapong Klysubun. *Nonlinear optical studies of dye-doped nematic liquid crystals*. PhD thesis, Department of Physics - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, March 2002.
- [107] Barry Arkles. Hydrophobicity, hydrophilicity and silanes. *Paint & Coatings Industry Magazine*, 2006.
- [108] Alina Sionkowska. Effects of solar radiation on collagen and chitosan films. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 82:9–15, 2006.
- [109] Khoo and Wu. *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*, volume 1. World Scientific, 1993.
- [110] A. L. Andrady, A. Torikai, and T. Kobatake. Spectral sensitivity of chitosan photodegradation. *Journal of Applied Polymer Science*, 62:1465–1471, 1996.
- [111] 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.
- [112] 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.
- [113] 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.

- [114] T. Suenaga, C. Schutz, and T. Nakata. A real time reaction monitoring using fluorescent dansyl group as a solid-phase leaving group. *Tetrahedron Letters*, 44:5799–5801, 2003.
- [115] R. Bartzatt. Dansylation of hydroxyl and carboxylic acid functional groups. *J. Biochem. Biophys. Methods*, 47:189–195, 2001.
- [116] B. D. Malhotra and A. Kaushik. Metal oxide–chitosan based nanocomposite for cholesterol biosensor. *Thin Solid Films*, 518:614–620, 2009.
- [117] Y. L. Chen, C. A. Helm, and J. N. Israelachvili. Molecular mechanisms associated with adhesion and contact angle hysteresis of monolayer surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 95:10736–10747, 1991.
- [118] D. Oner and T. J. McCarthy. Ultrahydrophobic surfaces. effects of topography length scales on wettability. *Langmuir*, 16:7777–7782, 2000.
- [119] C. W. Extrand and Y. Kumagai. An experimental study of contact angle hysteresis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 191:378–383, 1997.
- [120] G. S. Watson, B. W. Cribb, and J. A. Watson and. How micro/nanoarchitecture facilitates anti-wetting: An elegant hierarchical design on the termite wing. *ACS Nano*, 4(1):129–136, 2010.
- [121] R. Wei, C. Sarker, A. Sarker, H. Liu, M. F. Naylor, and R. E. Nordquist. Effects of immunostimulants in phototherapy for cancer treatment. *The International Society for Optical Engineering*, 7178:7178A, 2009.
- [122] Y. Sato, S. Ichinosawa, and H. Kanai. Operation characteristics and degradation of organic electroluminescent devices. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 4(1):40–48, 1998.
- [123] M. E. McGovern, K. M. R. Kallury, and M. Thompson. Role of solvent on the silanization of glass with octadecyltrichlorosilane. *Langmuir*, 10:3607–3614, 1994.

- [124] J. B. Brzoska, I. B. Azouz, and F. Rondelez. Silanization of solid substrates: A step toward reproducibility. *Langmuir*, 10:4367–4373, 1994.
- [125] J. S. Kim, F. Cacialli, M. Granstroma, R. H. Friend, N. Johanssonh, W. R. Salaneckh, R. Daik, and W. J. Feast. Characterisation of the properties of surface-treated indium-tin oxide thin films. *Synthetic Metals*, 101:111–112, 1999.
- [126] C. Donley, D. Dunphy, D. Paine, C. Carter, K. Nebesny, P. Lee, D. Alloway, and N. R. Armstrong. Characterization of indium-tin oxide interfaces using x-ray photoelectron spectroscopy and redox processes of a chemisorbed probe molecule: Effect of surface pretreatment conditions. *Langmuir*, 18:450–457, 2002.
- [127] S. Besbes, H. B. Ouada, J. Davenas, L. Ponsonnet, N. Jaffrezic, and P. Alcouffe. Effect of surface treatment and functionalization on the ito properties for oleds. *Materials Science and Engineering C*, 26:505–510, 2006.
- [128] A. G. Cunha, S. C. M. Fernandes, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, and A. Gandini. What is the real value of chitosan’s surface energy? *Biomacromolecules*, 9:610–614, 2008.
- [129] V. A. Naumov. Effect of evaporation on the dynamics of falling drops. *Journal of Engeneering Physics and Thermophysics*, 71(2), 1998.
- [130] C. Bourgks-Monnier and M. E. R. Shanahan. Influence of evaporation on contact angle. *Langmuir*, 11:2820–2829, 1995.
- [131] S.A. Kulinich and M. Farzaneh. Effect of contact angle hysteresis on water droplet evaporation from super-hydrophobic surfaces. *Applied Surface Science*, 255(7):4056–4060, 2009.
- [132] R. A. Meric and H. Y. Erbil. Evaporation of sessile drop on solid surfaces: Pseudo-spherical cap geometry. *Langmuir*, 14:1915–1920, 1998.

- [133] F. Schönfeld, Karl-Heinz Graf, S. Hardt, and Hans-Jürgen Butt. Evaporation dynamics of sessile liquid drops in still air with constant contact radius. *Internacional Journal of Heat and Mass Transfer*, 51:3696–3699, 2008.
- [134] S. Chandraa, M. di Marzob, Y. M. Qiaoa, and P. Tartarinic. Effect of liquid-solid contact angle on droplet evaporation. *Fire Safety Journal*, 27(2):141–158, 1996.
- [135] A. Sionkowska, M. Wisniewski, J. Skopinska, C. J. Kennedy, and T. J. Wess. The photochemical stability of collagen-chitosan blends. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 162:545–554, 2004.
- [136] F. L. Mi, H. W. Sung, and S. S. Shyu and. Synthesis and characterization of a novel chitosan-based network prepared using naturally occurring crosslinker. *Journal of Polymers and Science Part A: Polymer Chemistry*, 38(15):2804–2814, 2000.
- [137] F. L. Mi, H. W. Sung, and S. S. Shyu. Release of indomethacin from a novel chitosan microsphere prepared by a naturally occurring crosslinker: Examination of crosslinking and polycation–anionic drug interaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(7):1700–1711, 2001.
- [138] F. S. C. dos Santos, E. F. S. Vieira, and A. R. Cestari and. Interaction of indigo carmine dye with chitosan evaluated by adsorption and thermalchemical data. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253:243–246, 2002.
- [139] Y. C. Wong, Y. S. Szeto, W. H. Cheung, G. McKay, and and. Equilibrium studies of acid dye adsorption onto chitosan. *Langmuir*, 19:7888–7894, 2003.