

FLUIDOS CONDUTORES E MAGNÉTICOS PARA DISPOSITIVOS IMPRIMÍVEIS INTELIGENTES

Introdução

Atualmente a pesquisa com nanocompósitos híbridos, que respondem a estímulos externos, tem ganhado importância com um número crescente de trabalhos desenvolvidos com o foco nesses materiais para aplicação em diversas áreas da engenharia e da biomedicina (FANNIN, 2007; NOH, 2017). Os fluidos eletromagnetorreológicos (ER-MR) são materiais inteligentes que alteram suas propriedades em resposta a variações de temperatura, estresse mecânico, aplicação de luz, variação de pH e aplicação de campos elétricos ou magnéticos externos. Esses fluidos são utilizados na indústria automobilística na composição de amortecedores, lubrificantes, freios e embreagens inteligentes, na área de nanotecnologia em processos magnéticos de gravação e armazenamento de informações (WANG, 2008), em catálise, e na área médica como agentes de contraste para Imagem por Ressonância Magnética (IRM) (CORR, 2008), para liberação controlada de drogas, e tratamento de câncer por hipertermia (BALIVADA, 2010; KITA, 2010).

Uma aplicação inovadora na qual esses fluidos podem ser testados é na deposição controlada, baseada no modelo *Drop-on-Demand* (DoD), que permite a deposição camada por camada do material sobre substratos específicos. Esse processo possibilita o desenvolvimento e criação de novos dispositivos que podem ser aplicados em diferentes áreas, como exemplo na criação de nanodispositivos eletrônicos ou sensores (BARRERA, 2018). As propriedades do dispositivo também podem ser exploradas como uma função do número de camadas impressas, como, por exemplo, em “dispositivos de papel inteligentes” (SOUSA, 2016), ou outros nanodispositivos (QUIRINO, 2011). O sistema de impressora a jato de tinta usando cabeças de impressão acionadas por piezoelétricas (PZT) pode fornecer 1 pL de gotas através de uma variedade de bicos de até 9 µm. O DoD oferece várias vantagens, como alta precisão e resolução, baixo consumo de amostra e reagente, levando a uma redução do custo e do tempo de produção do dispositivo (LONG, 2017). O processo de impressão de nanomateriais engloba uma série de requisitos que podem ser sintonizados em função da composição desejada, permitindo a produção de uma ampla gama de nanomateriais (IÇTEN, 2016).

Materiais nanométricos híbridos à base de polímeros condutores elétricos e nanopartículas (NPs) magnéticas têm sido estudados, objetivando a obtenção de nanocompósitos e fluidos, com propriedades condutoras e magnéticas (BOBER, 2016; DE ARAUJO, 2010, 2015a, 2015b). A rede polimérica na qual as NPs magnéticas podem estar distribuídas, além de conferir propriedades adicionais ao material, podem estabilizar as NPs evitando sua aglomeração (DENG, 2003; LI, 2007;). Dentre os materiais magnéticos utilizados na síntese de fluidos magnéticos (SLAVOV, 2010), as nanopartículas de óxido de ferro despertam grande interesse tecnológico devido às suas propriedades magnéticas, catalíticas e ópticas, dentre outras (CORNELL, 2003; DE ARAUJO, 2010). Com relação aos polímeros utilizados, a polianilina (PANI) é bastante interessante devido à facilidade de síntese da fase esmeraldina (condutora elétrica) da mesma, alta estabilidade, versatilidade na obtenção de pós, filmes ou fluidos (DE ARAUJO 2015a, 2015b; DE BARROS, 2003; LARANJEIRAS, 2002; MACDIARMID, 1985).

Visando a aplicação deste híbrido como um fluido condutor e magnético para estudos reológicos e impressão de nanodispositivos, pretende-se otimizar e sistematizar formas para a obtenção de materiais com altos valores de magnetização e de condutividade e pequenos tamanhos de partículas. Serão estudados os parâmetros de estabilização das NPs quando distribuídas em redes poliméricas e em meio líquido, para a obtenção de suspensões estáveis e que respondam a estímulos externos que provoquem modificações nas suas propriedades reológicas. Os parâmetros para a utilização dos fluidos em impressões serão estudados com o intuito de obter gotas uniformes e bem definidas em função da composição de cada fluido.

Objetivos

Geral

Desenvolver um fluido condutor e magnético à base de polianilina e óxido de ferro para impressão de nanodispositivos inteligentes.

Específicos

1. Preparar nanocompósitos polianilina-óxido de ferro em diversas proporções e estudar os parâmetros de síntese;

2. Realizar a caracterização dos materiais obtidos por difratometria de raios-X, microscopias eletrônica de varredura e transmissão, espectroscopia por dispersão de energia, medidas de condutividade elétrica, medidas das propriedades magnéticas;
3. Realizar planejamento estatístico de acordo com os parâmetros sintéticos para a obtenção de fluidos com menor distribuição de tamanho das NPs;
4. Testar a dispersão dos materiais em solventes e/ou sistemas de solventes e estudar sua estabilidade;
5. Caracterizar as propriedades reológicas das suspensões obtidas vislumbrando sua aplicação na área de engenharia;
6. Testar as suspensões como fluidos imprimíveis na impressora *Dimatix Materials Printer* (DMP 2831) *Drop-on-Demand* (DoD), para a produção de nanodispositivos inteligentes imprimíveis.

Metodologia

1. Preparação dos compósitos polianilina-óxido de ferro

Utilizaremos uma rota já conhecida para a obtenção dos nanocompósitos (DE ARAUJO, 2010, 2015a, 2015b). As nanopartículas de óxido de ferro obtidas são adicionadas a uma solução aquosa ácida de anilina. A polimerização ocorre *in situ*, gerando um nanocompósito híbrido de polianilina-óxido de ferro com propriedades de condução de eletricidade e magnéticas.

2. Dispersão dos nanocompósitos

Sob ultrassom, uma pequena quantidade de nanocompósito será dispersa em líquidos diversos (água, alcoóis, outros solventes, e misturas de solventes compatíveis e polímeros). A dispersão será acompanhada visualmente (verificação de precipitação, por exemplo), e caracterizada mais quantitativamente (espalhamento de luz, microscopia, medidas de potencial zeta, etc.).

3. Caracterização e aplicação dos sistemas obtidos

Os nanocompósitos (sólido ou em suspensão) obtidos serão caracterizados por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, espectroscopia por dispersão de energia. A condutividade elétrica será determinada por medidas de duas e de quatro pontas, espectroscopia de impedância. As propriedades magnéticas serão estudadas através da magnetometria de amostra vibrante (VSM). As propriedades reológicas das suspensões serão testadas por um reômetro em configuração de placas, disponível no CETENE.

O desempenho dos fluidos obtidos para impressão será analisado através de testes efetuados na impressora *Dimatix Materials Printer* (DMP 2831 *Drop-on-Demand* (DoD), disponível no Departamento de Química da UFPE através da colaboração com o professor co-orientador deste projeto: Petrus Santa-Cruz.

Aderência aos critérios de priorização

I. Reserva de bolsas para Cursos Novos

O programa de pós-graduação em Engenharia Física (PPG-ENGFIS), vinculado à Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA – UFRPE), está iniciando suas atividades em 2019.1. O PPG-ENGFIS foi aprovado na 181^o reunião do CTC-CAPEs em dezembro de 2018.

II. Apoio diferenciado à pós-graduação em Engenharias

O projeto está vinculado ao programa de pós-graduação em Engenharia Física, sediado na UACSA-UFRPE, pertencente à grande área de Materiais da CAPES. A professora Ana Cláudia Vaz de Araújo (orientadora) está vinculada à UACSA e esta unidade está instalada no polo industrial do estado de Pernambuco. A UACSA foi implementada no ano de 2014 com 5 cursos de graduação nas áreas de engenharias, sendo eles, Materiais, Civil, Mecânica, Elétrica e Eletrônica.

Resultados esperados

As principais contribuições podem ser avaliadas em função dos impactos científicos e tecnológicos e dos resultados esperados:

I. Impacto científico e tecnológico:

- Estruturação da pesquisa científica no Grupo de Nanotecnologia Aplicada e Ambiental (NanoA) da UACSA-UFRPE.
- Publicação e apresentação de trabalhos em eventos nacionais e internacionais.

- Publicação de artigos em periódicos nacionais e internacionais.
- Desenvolvimento de produtos com efetiva aplicação tecnológica na área de engenharias.
- Desenvolver ciência aplicada em áreas estratégicas do estado de Pernambuco.
- Geração de patente, produtos de inovação e parcerias com empresas e institutos de pesquisa nacionais e internacionais.
- Obtenção de nanocompósitos polianilina-óxido de ferro com propriedades elétricas e magnéticas que permita o uso como fluidos magnetorreológicos.
- Obtenção de um fluidos estáveis em suspensão com tamanho de partículas dispersas que permitam seu uso em impressões *Drop-on-Demand* (DoD).
- Imprimir um dispositivo à base do fluido condutor magnético que, por exemplo, possa funcionar como uma bobina, ao aplicar uma corrente elétrica, podendo ser aplicado em circuitos nas engenharias elétrica/eletrônica.

Cronograma de atividades

Atividades	1º sem.	2º sem.	3º sem.	4º sem.
Revisão e atualização bibliográfica	X	X	X	X
Disciplinas	X	X		
Síntese dos nanocompósitos		X	X	
Caracterização dos nanocompósitos		X	X	X
Execução de planejamento estatístico para otimização dos parâmetros de síntese		X	X	
Testes de estabilização dos nanocompósitos como suspensões (fluidos eletromagnéticos)		X	X	X
Caracterização e estudo da estabilidade das suspensões obtidas			X	X
Estudo das propriedades reológicas do material		X	X	X
Testes de impressão das suspensões			X	X
Análise dos resultados			X	X
Elaboração de artigos			X	X
Relatórios	X	X	X	X
Defesa da dissertação				X

Referências

- BALIVADA, S.; RACHAKATLA, R. S.; WANG, H.; SAMARAKOON, T. N.; DANI, R. K.; PYLE, M.; KROH, F. O.; WALKER, B.; LEAYM, X.; KOPER, O. B.; TAMURA, M.; CHIKAN, V.; BOSSMANN, S. H.; TROYER, D. L.; A/C magnetic hyperthermia of melanoma mediated by iron(0)/iron oxide core/shell magnetic nanoparticles: a mouse study. **BMC Cancer**, 10, 119, 2010.
- BARRERA, N., GUERRERO, L.; DEBUT, A.; SANTA-CRUZ, P.; Printable nanocomposites of polymers and silver nanoparticles for antibacterial devices produced by DoD technology, **PLoS ONE**, 13(7), e0200918, 2018.
- BOBER, P.; ZASONSKA, B. A.; HUMPOLÍČEK, P.; KUČEKOVÁ, Z.; VARGA, M.; HORÁK, D.; BABAYAN, V.; KAZANTSEVA, N.; PROKES, JAN; STEJSKAL, J.; Polyaniline-maghemite based dispersion: Electrical, magnetic properties and their cytotoxicity. **Synthetic Metals**, 214, 23-29, 2016.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U.; **The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**; Wiley-VCH; 2nd ed.; ISBN: 3-527-30274-3, 2003.
- CORR, S. A.; BYRNE, J.; TEKORIUTE, R.; MELEDANDRI, C. J.; BROUGHAM, D. F.; LYNCH, M.; KERSKENS, C.; O'DWYER, L.; GUN'KO, Y. K.; Linear Assemblies of Magnetic Nanoparticles as MRI Contrast Agents. **J. Am. Chem. Soc.**, 130, 4214-4215, 2008.
- DE ARAUJO, A. C. V.; DE OLIVEIRA, R. J.; ALVES JR., S.; DE AZEVEDO, W. M.; Localized to long-range conductivity in polyaniline/magnetite nanocomposites followed by dielectric relaxation spectroscopy. **Colloid Polym Sci.**, 293, 1675–1683, 2015b.
- DE ARAUJO, A. C. V.; DE OLIVEIRA, R. J.; ALVES, JR. S.; RODRIGUES, A. R.; MACHADO, F. L. A.; CABRAL, F. A. O.; DE AZEVEDO, W. M.; Synthesis, characterization and magnetic properties of polyaniline-magnetite nanocomposites. **Synthetic Metals**, 160, 685-690, 2010.
- DE ARAUJO, A. C. V.; RODRIGUES, A. R.; DE AZEVEDO, W. M.; MACHADO, F. L. A.; REZENDE, S. M; Sustained magnetization oscillations in polyaniline-Fe₃O₄ nanocomposites, **The Journal of Chemical Physics**, 143, 124706-6, 2015a.

DE BARROS, R. A.; DE AZEVEDO, W. M.; DE AGUIAR, F. M.; Photo-induced polymerization of polyaniline. **Mater. Charact.**, 50, 131-134, 2003.

DENG, J.; HE, C.; PENG, Y.; WANG, J.; LONG, X.; LI, P.; CHAN, A. S. C.; Magnetic and conductive Fe₃O₄-polyaniline nanoparticles with core-shell structure. **Synthetic Metals**, 139, 295-301, 2003.

FANNIN, P.C.; MARIN, C. N.; MALAESCU, I.; STEFU, N.; Microwave dielectric properties of magnetite colloidal particles in magnetic fluids. **J. Phys.: Condens. Matter**, 19, 036104 (8pp), 2007.

IÇTEN E, GIRIDHAR A, NAGY Z, REKLAITIS G. Drop-on-Demand System for Manufacturing of Melt-based Solid Oral Dosage: Effect of Critical Process Parameters on Product Quality. **AAPS PharmSciTech.**, 17(2), 284–293, 2016.

KITA, E.; HASHIMOTO, S.; KAYANO, T.; MINAGAWA, M.; YANAGIHARA, H.; KISHIMOTO, M.; YAMADA, K.; ODA, T.; OHKOHCHI, N.; TAKAGI, T.; KANAMORI, T.; IKEHATA, Y.; NAGANO, I.; Heating characteristics of ferromagnetic iron oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia. **J. Appl. Phys.**, 107, 09B321-3, 2010.

LARANJEIRAS, J. M. G.; KHOURY, H. J.; DE AZEVEDO, W. M.; DA SILVA JR., E. F.; VASCONCELOS, E. A.; Conducting polymer/silicon heterojunction diode for gamma radiation detection. **Radiat. Prot. Dosim.**, 101(1-4), 85-88, 2002.

LI, L.; JIANG, J.; XU, F.; Synthesis and ferrimagnetic properties of novel Sm-substituted LiNi ferrite-polyaniline nanocomposite. **Mater. Lett.**, 61, 1091-1096, 2007.

LONG, N. G. W.; YEONG, W. Y.; NAING, M. W.; Polyvinylpyrrolidone-Based Bio-Ink Improves Cell Viability and Homogeneity during Drop-On-Demand Printing. **Materials** 10, 190, 2017.

MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; HALPERN, M.; HUANG, W. S.; MU, S-L.; NANAXAKKARA, L. D.; WU, S. W.; YANIGER, S. I.; "Polyaniline": Interconversion of Metallic and Insulating Forms. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, 121, 173-180, 2011.

NOH, J.; HONG, S.; YOON, C-M.; LEE, S.; JANG, J.; Dual external Field-responsive polyaniline-coated magnetite/silica nanoparticles for smart fluid applications. **ChemComm**, 53, 6645-6648, 2017.

QUIRINO, W.; REYES, R.; LEGNANI, C.; NOBREGA, P. C.; SANTA-CRUZ, P. A.; CREMONA, M.; Eu-β-diketonate complex OLED as UV portable dosimeter. **Synthetic Metals**, 161, 964–968, 2011.

SLAVOV, L.; ABRASHEV, M. V.; MERODIISKA, T.; GELEV, CH.; VANDENBERGHE, R. E.; MARKOVA-DENEVA, I.; NEDKOV, I.; Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids. **J. Magn. Magn. Mater.**; 322, 1904-1911, 2010.

SOUSA, F. L. N.; MOJICA-SÁNCHEZ, L. C.; GAVAZZA, S.; FLORENCIO, L.; VAZ, E. C. R.; SANTA-CRUZ, P. A.; Printable UV personal dosimeter: sensitivity as a function of DoD parameters and number of layers of a functional photonic ink. **Mater. Res. Express**, 3, 045701-10, 2016.

WANG, J-P.; FePt Magnetic Nanoparticles and Their Assembly for Future Magnetic Media. **Proc. IEEE**, 96, 1847-1863, 2008.