



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
GRUPO DE QUÍMICA DE MATERIAIS AVANÇADOS (GQMat)

FERNANDO LIMA DE MENEZES

DESENVOLVIMENTO DE NANOBIOCOMPÓSITOS
SUPERPARAMAGNÉTICOS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
ELETRÔNICOS

FORTALEZA

2018

FERNANDO LIMA DE MENEZES

DESENVOLVIMENTO DE NANOBIOCOMPÓSITOS SUPERPARAMAGNÉTICOS
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS

Trabalho de dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida
Fechine

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M511d Menezes, Fernando Lima de.
Desenvolvimento de nanobiocompósitos superparamagnéticos para aplicação em dispositivos eletrônicos /
Fernando Lima de Menezes. – 2018.
77 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação
em Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

1. Quitosana. 2. Celulose. 3. Colágeno. 4. Magnetita. 5. Antenas de microfitas. I. Título.

CDD 540

FERNANDO LIMA DE MENEZES

DESENVOLVIMENTO DE NANOBIOCOMPÓSITOS SUPERPARAMAGNÉTICOS
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS

Trabalho de dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida
Fechine

Aprovado em: __/__/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Men de sá Moreira de Souza Filho
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa)

Dr. Rafael Melo Freire
Universidade de Santiago de Chile (USACH)

A todos que me apoiaram durante a realização desse trabalho, especialmente a minha família, com quem eu sempre pude contar.

AGRADECIMENTOS

À Deus, Fonte de esperança, forças e amparo.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

À UFC, pela estrutura disponibilizada à realização desse trabalho.

Ao professor Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine, pela confiança em mim depositada, sua paciência e seus ensinamentos no decorrer do trabalho.

A todos do grupo GQMat, pelo carinho e atenção com os quais me receberam e pelos momentos de descontração.

À Embrapa Agroindústria Tropical por ter permitido a realização de parte desse trabalho no Laboratório de Tecnologia da Biomassa. Também agradeço aos professores Men de Sá e Morsyleide, por todo carinho e confiança com os quais me receberam, e aos estagiários Helder Levi, Maria do Livramento Linhares e Gabriela Ibiapina, que me deram suporte na obtenção dos filmes de colágeno e celulose.

Ao BNDES pelo apoio financeiro ao projeto “Ações estruturantes e inovação para o fortalecimento das cadeias produtivas da Aquicultura no Brasil”, em cujo esse trabalho está inserido.

Ao Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM), na pessoa do professor Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra e do Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva, pela ajuda na realização de medidas dielétricas nos fluidos e filmes e confecção e caracterização das antenas de microfita.

Ao Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT), especialmente a Jéssica e a professora responsável Selma Elaine Mazzeto, pela ajuda na realização das análises termogravimétricas.

Ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia, pelas análises de microscopia, difração de raios-X e infravermelho. Agradecimento especial ao colega Antônio César Honorato pela ajuda na realização dos experimentos.

Ao meu amigo Rafael Freire, pela realização das medidas de VSM dos compósitos.

Aos membros que compuseram as bancas de qualificação e defesa desse trabalho, pelas valiosas considerações.

A minha família por todo apoio, especialmente aos meus pais, Francisco e Maria, grandes mestres que não mediram esforços para que eu chegasse até aqui, e aos meus irmãos,

Jardelina, Francisca e Francisco, pelas dificuldades, alegrias e aprendizagens compartilhadas e pelas valiosas palavras de incentivo.

A minha namorada, Jéssica Sales, pela confiança, o apoio e as palavras de estímulo.

Aos meus amigos, por estarem comigo nos momentos de dificuldades, terem me encorajado e me ajudado a permanecer no caminho do êxito. Agradecimentos especiais a Olimpio Portela e a Denis Valony, cujos souberam me entender em momentos de angústia e me deram conselhos que fizeram grande diferença no meu desenvolvimento pessoal.

“Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu”. (Eclesiastes 3:1).

RESUMO

O progresso da eletrônica nos últimos anos tem aumentado a necessidade de materiais leves, flexíveis, de alta razão eficiência/volume e biodegradáveis. Polímeros naturais podem ser usados para esse intuito. Significantes contribuições à miniaturização e performance desses materiais são reportadas na literatura quando um preenchimento de fases magneto-dielétricas é disperso nessas matrizes. Esse trabalho apresenta diferentes compósitos obtidos com a dispersão de nanopartículas superparamagnéticas (NPMs) em três biomacromoléculas: quitosana, colágeno e celulose. Suas propriedades térmicas, morfológicas, estruturais, dielétricas e magnéticas, bem como a elaboração de um substrato para antenas microfita, foram avaliados. NPMs de Fe_3O_4 foram sintetizadas e funcionalizadas em ultrassom com polietilenimina, citrato trissódico e poliacrilato de sódio, obtendo-se três diferentes ferrofluidos, os quais apresentaram massa específica e viscosidade com valores próximos, mas superiores ao fluido base, e tensão superficial menor que a água. NPMs de Fe_3O_4 funcionalizadas com polietilenimina foram escolhidas como fase dispersa para os compósitos. Substratos com constante dielétrica decrescentes com a frequência, mais na faixa 2-12, e com boa dispersão de NPMs na matriz foram obtidos. Protótipos de antenas de microfita mostraram boas larguras de banda e perdas de retorno, além de frequências de operação diretamente dependentes da composição dos compósitos, entre 4,63 a 5,55 GHz. Portanto, os materiais obtidos são candidatos adequados para substratos em antenas de microfita operando em micro-ondas, devido seu processamento ambientalmente amigável e barato, suas boas propriedades dielétricas, flexibilidade, leveza e biodegradabilidade.

Palavras-chave: Quitosana. Celulose. Colágeno. Magnetita. Antenas de microfita.

ABSTRACT

The progress of electronics in recent years has increased the need for light, flexible, high efficiency/volume ratio materials that are also biodegradable. Natural polymers can be used for this purpose. Significant contributions to the miniaturization and performance of these materials are reported in the literature when a magneto-dielectric filler is dispersed in these matrices. This work presents different composites obtained with the dispersion of superparamagnetic nanoparticles (MNPs) in three biomolecules: chitosan, collagen and cellulose. Its thermal, morphological, structural, dielectric and magnetic properties, as well as its potential as substrate for microstrip antennas were evaluated. Fe₃O₄ MNPs were synthesized and functionalized in ultrasound with polyethylenimine, trisodium citrate and sodium polyacrylate, obtaining three different ferrofluids, which presented specific mass and viscosity with values close to, but higher than the base fluid, and lower surface tension than water. Fe₃O₄ functionalized polyethylenimine MNPs were chosen as the dispersed phase for the composites. Substrates with decreasing dielectric constant with frequency, but in range 2-12, and with good dispersion of MNPs in the matrix were obtained. Prototypes of microstrip antennas showed good bandwidths and return loss, besides frequency of operation directly dependent on the composition of the composites, between 4.63-5.55 GHz. Therefore, the obtained materials are suitable candidates for substrates in microstrip antennas operating in microwave, with cheap and eco-friendly processing, good dielectric properties, flexibility, lightness and biodegradability.

Keywords: Chitosan. Cellulose. Collagen. Magnetite. Microstrip antennas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Estrutura representativa do alinhamento de spins em materiais A) ferromagnéticos, B) ferrimagnéticos e C) antiferromagnéticos | 20 |
| Figura 2 – Estrutura molecular da quitina e da quitosana | 22 |
| Figura 3 – Estrutura representativa do colágeno | 23 |
| Figura 4 – Estrutura molecular da celulose, mostrando a unidade de repetição das unidades β -D-glicopirranose | 24 |
| Figura 5 – Estrutura representativa da célula unitária da magnetita | 26 |
| Figura 6 – Representação de uma antena microfita | 28 |
| Figura 7 – Estruturas moleculares dos agentes funcionalizantes | 32 |
| Figura 8 – A) Massa específica para os ferrofluidos e para água; B) Viscosidade dos diferentes ferrofluidos obtidos. As medidas de massa específica foram feitas em triplicata, enquanto as de tempo de escoamento para obtenção da viscosidade absoluta foram feitas com 8 réplicas | 38 |
| Figura 9 – Tensão superficial para água Milli-Q e para os diferentes ferrofluidos obtidos | 40 |
| Figura 10 – ϵ' e $\tan \delta$ para os três diferentes ferrofluidos. A) e B) se referem a Fe ₃ O ₄ @bPEI; C) e D) se referem a Fe ₃ O ₄ @PAANa; e E) e F) se referem à Fe ₃ O ₄ @CIT | 41 |
| Figura 11 – ϵ' e $\tan \delta$ (gráfico inset) para os diferentes dos ferrofluidos obtidos na concentração 60 mg/g | 44 |
| Figura 12 – Fotografias dos filmes biocompósitos:A) ChM0, B) ChM30, C) ChM50, D) ChM80, E) ColM0, F) ColM30, G) ColM50, H) ColM80, I) BCM0, J) BCM30, K) BCM50 e L) BCM80 | 45 |
| Figura 13 – Micrografias dos compósitos obtidos: A) ChM30; B) ChM50; C) ChM80; D) ColM30; E) ColM50; F) ColM80; G) BCM30; H) BCM50; I) BCM80 | 46 |

| | |
|--|----|
| Figura 14 – Micrografias e mapeamentos de Fe por espectroscopia de energia dispersiva nos compósitos obtidos: A) ChM30; B) ChM50; C) ChM80; D) ColM30; E) ColM50; F) ColM80; G) BCM30; H) BCM50; I) BCM80 | 48 |
| Figura 15 – Difratoogramas para os nanobiocompósitos de A) quitosana, B) colágeno e C) celulose; e D) para as fases puras | 50 |
| Figura 16 – Espectros de infravermelho para os compósitos de A) quitosana, B) colágeno e C) celulose; e D para os materiais isolados | 52 |
| Figura 17 – Perfis de degradação dos filmes compósitos e filmes puros, ilustrado pelas curvas A) TGA e B) DTG | 55 |
| Figura 18 – Variação de ϵ' e $\tan \delta$ (gráficos inset) dos filmes compósitos e com matriz pura em função da frequência aplicada, A) quitosana, B) colágeno e C) celulose; e D) variação de ϵ' a 4,45 GHz com a quantidade x (% m/m) de nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ na matriz | 57 |
| Figura 19 – Curvas de magnetização dos compósitos obtidos, A) quitosana-magnetita, B) colágeno-magnetita e C) celulose-magnetita; e D) das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ dispersas na matriz | 59 |
| Figura 20 – Antenas de microfita obtidas com os diferentes filmes obtidos: A) ChM0, B) ChM30, C) ChM50, D) ChM80, E) ColM0, F) ColM30, g) ColM50, H) ColM80, I) BCM0, J) BCM30, K) BCM50, L) BCM80 | 60 |
| Figura 21 – Coeficientes de reflexão S11 medidos para os protótipos de antenas de microfita feitos com filmes de A) quitosana, B) colágeno e C) celulose; e D) variação da frequência de operação em função da composição do substrato | 61 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Especificações dos filmes nanocompósitos obtidos | 35 |
| Tabela 2 – Principais eventos relativos a degradação de compósitos e filmes puros de quitosana, colágeno e celulose | 56 |
| Tabela 3 – Frequências operantes calculadas e experimentais e larguras de banda para as antenas microstrip obtidas | 61 |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 2 | REVISÃO DE LITERATURA | 19 |
| 2.1 | Materiais dielétricos e magnéticos | 19 |
| 2.2 | Biomoléculas de origem biológica | 21 |
| 2.2.1 | <i>Quitosana</i> | 21 |
| 2.2.2 | <i>Colágeno</i> | 22 |
| 2.2.3 | <i>Celulose</i> | 24 |
| 2.3 | Magnetita | 25 |
| 2.4 | Biocompósitos em materiais elétricos | 27 |
| 2.5 | Antenas de microfitas | 28 |
| 3 | OBJETIVOS | 30 |
| 3.1 | Objetivo geral | 30 |
| 3.2 | Objetivos específicos | 30 |
| 4 | MATERIAL E MÉTODOS | 31 |
| 4.1 | Materiais | 31 |
| 4.2 | Síntese das nanopartículas de Fe₃O₄ funcionalizadas (ferrofluidos) | 31 |
| 4.3 | Caracterização das nanopartículas | 32 |
| 4.3.1 | <i>Massa específica e viscosidade dos ferrofluidos</i> | 32 |
| 4.3.2 | <i>Tensão superficial</i> | 33 |
| 4.3.3 | <i>Espectroscopia de impedância</i> | 33 |
| 4.4 | Obtenção dos filmes compósitos | 33 |
| 4.5 | Caracterização dos filmes compósitos | 35 |
| 4.5.1 | <i>Difração de Raios-X</i> | 35 |
| 4.5.2 | <i>Espectroscopia Vibracional no Infravermelho</i> | 35 |
| 4.5.3 | <i>Análise termogravimétrica</i> | 36 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.5.4 | <i>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva</i> | 36 |
| 4.5.5 | <i>Espectroscopia dielétrica na região de micro-ondas</i> | 36 |
| 4.5.6 | <i>Magnetometria de amostra vibrante</i> | 36 |
| 4.6 | Obtenção e caracterização das antenas <i>microstrip</i> | 37 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 38 |
| 5.1 | Propriedades dos ferrofluidos | 38 |
| 5.1.1 | <i>Massa específica e viscosidade dos ferrofluidos</i> | 38 |
| 5.1.2 | <i>Tensão superficial dos ferrofluidos</i> | 39 |
| 5.1.3 | <i>Espectroscopia de impedância</i> | 40 |
| 5.2 | Propriedades dos filmes | 44 |
| 5.2.1 | <i>Características macro e microscópicas dos filmes</i> | 44 |
| 5.2.2 | <i>Difração de Raios-X</i> | 48 |
| 5.2.3 | <i>Espectroscopia Vibracional no Infravermelho</i> | 51 |
| 5.2.4 | <i>Análise termogravimétrica</i> | 54 |
| 5.2.5 | <i>Espectroscopia dielétrica na região de micro-ondas</i> | 56 |
| 5.2.6 | <i>Magnetometria de amostra vibrante</i> | 58 |
| 5.3 | Confecção e caracterização das antenas de microfita | 59 |
| 6 | CONCLUSÃO | 64 |
| 7 | PERSPECTIVAS | 65 |
| | REFERÊNCIAS | 66 |
| | APÊNDICE A – PROTOCOLO DE OBTENÇÃO, OXIDAÇÃO E NANOFIBRILAÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA | 76 |
| | APÊNDICE B – DETALHES DA OBTENÇÃO DO COLÁGENO POR VIA ÁCIDA | 78 |

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a tecnologia eletrônica tem avançado bastante. Aliado a esse avanço, cresceu a necessidade por novos materiais, sendo o maior foco das pesquisas a fabricação de componentes elétricos leves, flexíveis e de alta razão eficiência/volume, compatíveis com o mercado cada vez mais exigente (Rahman *et al.*, 2016; Stojak *et al.*, 2011; Vural *et al.*, 2014). Nesse intuito, muitos compósitos polímero-cerâmica têm sido desenvolvidos e têm mostrado várias vantagens em relação às tradicionais peças cerâmicas.

Dentre as características desses compósitos, destacam-se a baixa temperatura de processamento, a fácil moldagem, possibilitando obter diversas formas, e sua melhor integração no processo de manufatura dos circuitos (Morales *et al.*, 2011; Varghese *et al.*, 2015). Esses materiais têm sido bastante requisitados pela indústria de telecomunicações como dielétricos para aplicações passivas (como substratos ou agentes de dispersão em dispositivos baseados em carbono) e ativas (em diodos emissores de luz, memórias resistivas e transistores orgânicos afetados por campo elétrico) (Sun, Chiu, & Chen, 2017).

Para aplicações em substratos dielétricos, baixos valores de permissividade dielétrica (ϵ') e de perdas dielétricas ($\tan \delta$) são desejáveis (Varghese *et al.*, 2015). Valores ideais de ϵ' estão na faixa 2-12. Contudo, materiais com ϵ' alta têm sido aplicados para miniaturizar os componentes eletrônicos radiadores, o que leva ao estreitamento da largura de banda e à baixa eficiência de radiação. A alta permissibilidade dos substratos causa confinamento do campo elétrico dentro do substrato (em vez de ser convertido em radiação para o espaço livre) e formação de ondas de superfície que não contribuem para a radiação primária do dispositivo (Cheema e Shamim, 2013). Uma vez que o fator de miniaturização depende tanto de ϵ' quanto da permeabilidade magnética (μ), uma alternativa para contornar esse problema é o uso de materiais magneto-dielétricos dispersos na matriz polimérica, cujos permitem a redução no tamanho dos dispositivos com aumento de μ , sem aumentar excessivamente ϵ' (Alqadami *et al.*, 2014).

Esses substratos com altos valores de μ permitem a redução no tamanho de componentes eletrônicos, como antenas de microfita, sem reduzir sua performance e isso tem sido procurado pela dispersão de materiais magnéticos (Fe, Fe₃O₄, CoFe₂O₄, Y₃Fe₅O₁₂, NiZnFe₂O₄ e Mn_xZn_(1-x)Fe₂O) em matrizes como dimetilpolisiloxano, álcool polivinílico, poliestireno, polímero Rogers (comercial), quitosana/gelatina, galactomanana e colágeno

(Ali-zade, 2015; Mallmann *et al.*, 2011; Morales *et al.*, 2011; Rahman *et al.*, 2016; Souza *et al.*, 2015; Stojak *et al.*, 2011; Vural *et al.*, 2014).

Os magneto-compósitos ainda concedem aumento na largura de banda e no ganho para o caso de substratos de antenas de microfita, como relatado na literatura para compósitos Fe₃O₄/PDMS, os quais também possuem propriedades dielétricas ajustáveis e perdas dielétricas e magnéticas reduzidas pela aplicação de campo magnético (Alqadami *et al.*, 2014; Castro *et al.*, 2014; Morales *et al.*, 2011; Muhamad *et al.*, 2016).

O uso de Fe₃O₄ em substratos magneto-dielétricos torna-se atrativo devido a fácil e barata obtenção desse óxido. Contudo, para não apresentar perdas induzidas pela coercitividade, nanopartículas superparamagnéticas (NPMs) devem ser obtidas, o que é um desafio já que elas são facilmente oxidadas perdendo sua magnetização (Vural *et al.*, 2014). Uma alternativa muito utilizada para evitar isso é o recobrimento dessas NPMs com um material mais estável ao ar. Existem vários métodos na literatura, contudo o recobrimento com moléculas orgânicas é o mais utilizado, uma vez que grupos funcionais são inseridos na superfícies das NPMs, o que ajuda a evitar aglomeração (por efeito estérico) e ainda auxiliam em sua dispersão na matriz (Stojak *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2015).

No cenário moderno do desenvolvimento de novos dispositivos, outra preocupação é o destino desses materiais após a vida útil e busca-se cada vez mais o uso de materiais biodegradáveis, que possam reduzir o acúmulo de resíduos sólidos no ambiente (Jung *et al.*, 2015). Nesse sentido, polímeros naturais são boas alternativas de matrizes, pois possuem a vantagem de serem renováveis e terem baixa ou nenhuma toxicidade. Dos vários polímeros naturais existentes, ganham destaque a quitosana, o colágeno e a celulose, por suas grandes disponibilidades no meio ambiente e estarem presentes em abundância em muitos resíduos da indústria de alimentos, sendo interessante seu processamento e atribuição de valor comercial.

Uma fonte comercialmente viável de quitosana é a quitina, que compõe 10-25% de mais de 60 mil toneladas de resíduos produzidas anualmente no processamento de crustáceos (Dima, Sequeiros e Zaritzky, 2017). O colágeno pode ser extraído do tecido conjuntivo de diferentes animais, como porcos, vacas e peixes, mas essa última fonte tem se destacado em relação às demais devido questões religiosas e de biossegurança. O colágeno utilizado nesse trabalho é extraído da pele da Tilápia, cuja produção em 2015 foi de 5,67 milhões de toneladas, segundo a Organização das Nações Unidas de Alimentos e Agricultura (FAO). Estima-se que 33-66 % disso seja convertido em resíduos, dependendo do processamento,

dos quais 20-40% pode ser composto de colágeno (FAO, 2017; Silvipriya *et al.*, 2016). A celulose, além de estar presente em resíduos do processamento de frutas, da cana de açúcar e de papel, também pode ser obtida do metabolismo de certas bactérias em substratos gerados por resíduos da agroindústria ricos em açúcares ou carboidratos (como sucos de frutas e de sisal) (Duarte *et al.*, 2015). A celulose bacteriana destaca-se para o propósito de obtenção de componentes eletrônicos em relação à vegetal, dado sua alta resistência mecânica e pureza, além do seu baixo coeficiente de expansão térmica, conforme a literatura (Sun, Chiu e Chen, 2017).

Quitosana, colágeno e celulose são materiais reconhecidos por sua biodegradabilidade, mas têm recebido pouca atenção na área de eletrônicos, apesar de apresentarem algumas propriedades de interesse, como flexibilidade, baixa densidade, fácil formação de filmes e moldagem em baixas temperaturas.

Nesse estudo, filmes compósitos magneto-dielétricos foram obtidos a partir desses polímeros de fontes naturais e de NPMs recobertas com uma molécula orgânica. As propriedades térmicas, estruturais, elétricas e magnéticas desses filmes foram estudadas. Além disso, protótipos de antenas de microlinha foram desenvolvidos com esses substratos e seus desempenhos foram avaliados.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Materiais dielétricos e magnéticos

É de bastante interesse em materiais para eletrônica as formas como eles se comportam sob influência de campos elétrico e magnético. Entre as propriedades relacionadas a isso, destacam-se a condução ou armazenamento de energia elétrica, a interação com ondas eletromagnéticas, o armazenamento de informações e o ajuste de propriedades por campo magnético (Augustine, Kalappura e Mathew, 2008; Callister e Rethwisch, 2014; Morales, 2011).

Uma maneira de avaliar as propriedades elétricas de um material é através de medidas dielétricas, as quais permitem saber a resistência à passagem de corrente elétrica e a capacidade de polarização de um material (Callister e Rethwisch, 2014). Nessas medidas, uma informação importante obtida é a constante dielétrica relativa (ϵ_r), a razão entre a permissividade do material dielétrico (ϵ) e a permissividade do vácuo (ϵ_0), ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$). Fisicamente, quanto maior for a polarização (armazenamento de carga) desenvolvida por um material em um campo elétrico aplicado, maior será sua constante dielétrica (Ahmad, 2012).

Tanto os materiais de ϵ_r baixa quanto os de ϵ_r alta são aplicáveis na indústria de eletrônicos. TiO_2 e BaTiO_3 , por exemplo, que possuem ϵ_r extremamente elevadas são especialmente úteis para algumas aplicações em capacitores, enquanto polímeros, que possuem ϵ_r geralmente menores (entre 2 e 5) são comumente utilizados como isolantes de fios e cabos, além de em alguns capacitores (Callister e Rethwisch, 2014).

Outra propriedade muito importante de materiais dielétricos é a tangente de perda ($\tan \delta$), que é dada pela razão entre a parte imaginária (ϵ'') e a parte real (ϵ') do complexo permissividade relativa ($\epsilon_r = \epsilon' - j \cdot \epsilon''$) (Ahmad, 2012).

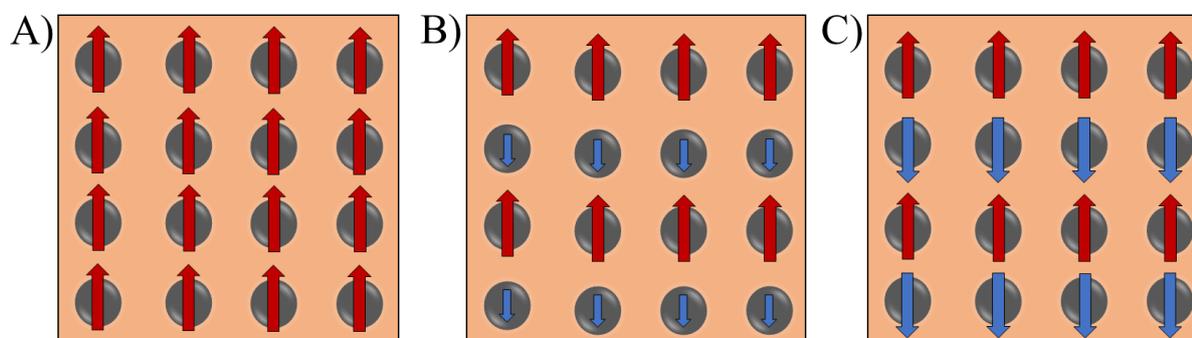
A $\tan \delta$ está relacionada a absorção de energia elétrica e sua dissipação na forma de calor por um material submetido a um campo elétrico alternado, sendo resultado de processos de relaxação dielétrica, quando há a incapacidade da polarização das moléculas seguirem as alternâncias no campo elétrico, ou processos de condução elétrica (Ahmad, 2012; Callister e Rethwisch, 2014; Rajnak *et al.*, 2013). Em equipamentos eletrônicos, é desejável que na frequência de utilização, o material apresente baixas perdas dielétricas (Callister e Rethwisch, 2014; Singha e Thomas, 2008).

Outra classe de materiais interessantes na eletrônica são os magnéticos, os quais apresentam resposta a um campo magnético, sendo atraídos ou repelidos por ele (Issa *et al.*, 2013). Esse comportamento é dependente da presença ou não de domínios magnéticos, ocasionados por elétrons desemparelhados em átomos da estrutura do material.

Quanto ao seu comportamento mediante a um campo magnético, os materiais podem ser classificados em diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos, ferromagnéticos ou superparamagnéticos (casos especiais de ferro- e ferrimagnetismo).

Um material diamagnético não apresenta elétrons desemparelhados, nem dipolos magnéticos na ausência de campo magnético, mas alinha as órbitas dos seus elétrons em sentido contrário a um campo magnético externo. Materiais paramagnéticos possuem dipolos magnéticos orientados aleatoriamente que se alinham no mesmo sentido de um campo aplicado. Os materiais, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos, por sua vez, mantêm dipolos magnéticos orientados mesmo sem campo magnético externo. As estruturas representativas para esses três materiais são apresentadas na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura representativa do alinhamento de *spins* em materiais A) ferromagnéticos, B) ferrimagnéticos e C) antiferromagnéticos.



Fonte: próprio autor.

Um material ferromagnético é aquele que apresenta todos os momentos de *spin* alinhados uns com os outros, enquanto os ferrimagnéticos, da mesma forma que os materiais antiferromagnéticos, possuem *spins* em antiparalelo. Contudo, os momentos magnéticos em estruturas ferrimagnéticas não se cancelam, pois possuem diferentes magnitudes que resultam em um momento magnético líquido espontâneo (Issa *et al.*, 2013).

Os materiais superparamagnéticos, juntamente com os ferri e ferromagnéticos, envolvem o maior número de pesquisas publicadas (Kolhatkar *et al.*, 2013). O

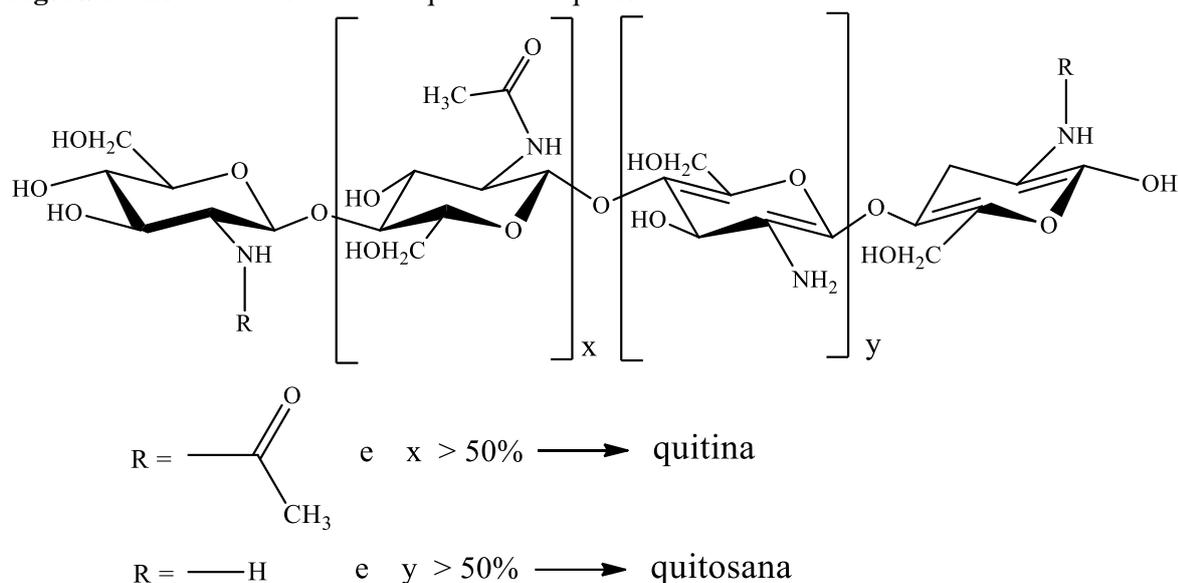
superparamagnetismo é observado em materiais nanoparticulados, cujos tamanhos estão próximos ao de um único domínio magnético, permitindo que o processo de relaxação dos *spins* acompanhe a variação do campo elétrico externo. Como consequência do pequeno tamanho, pequenas quantidades de energia são necessárias para magnetização ou desmagnetização do material e, ao contrário dos materiais ferri e ferromagnéticos, não possuem magnetização remanescente após a remoção de um campo magnético externo (Galvão *et al.*, 2015; Kolhatkar *et al.*, 2013). Devido essa facilidade de alinhamento dos *spins*, esses materiais são de bastante interesse na eletrônica, especialmente na produção de compósitos com polímeros, pois não ocasionam perdas por histerese, as quais baixam a eficiência dos dispositivos (Vural *et al.*, 2014).

2.2 Biomoléculas de origem biológica

2.2.1 Quitosana

A quitosana é um copolímero natural, obtido a partir da desacetilação de quitina, o segundo polissacarídeo natural mais abundante, o qual constitui a carapaça de crustáceos e biomassa de fungos e é muito encontrado em resíduos gerados pelo processamento de organismos marinhos (Kloster, Marcovich e Mosiewicki, 2015). Como a desacetilação não é completa, a quitosana apresenta unidades β (1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose e β (1 \rightarrow 4)-2-acetamida-2-detoxi-D-glicopirranose. A proporção entre essas unidades define a estrutura da quitosana e da quitina, como mostrado na Figura 2.

A grande abundância da quitosana, somada ao seu caráter renovável, a sua biodegradabilidade e a sua baixa toxicidade, faz dela um material de grande interesse na engenharia de novos materiais. Assim, encontra-se na literatura registros de seu uso na engenharia de tecidos (Augustine, Kalappura e Mathew, 2008), no tratamento de água (Kyzas e Lazaridis, 2009; Mirabedini, Kassae e Poorsadeghi, 2017), na área de sensores (Freire *et al.*, 2016), em filmes comestíveis (Bonilla e Sobral, 2016), em carreador de fármacos (Xu *et al.*, 2015) e em componentes eletrônicos (Mallmann *et al.*, 2011; Sombra *et al.*, 2011).

Figura 2 – Estrutura molecular da quitina e da quitosana.

Fonte: adaptado de Zargar, Asghari e Dashti (2015).

A quitosana possui excelente capacidade de formar filmes, sendo propriedades atrativas a baixa permeabilidade a gases, a estrutura semicristalina, a baixa toxicidade, a boa aparência e o baixo custo (Morais Lima *et al.*, 2017). Além disso, a quitosana é insolúvel em água, solventes orgânicos e bases aquosas, sendo solubilizada quando em agitação em ácidos como acético, nítrico, hidrocloreídrico, perclórico e fosfórico (Periayah, Halim e Saad, 2016). A solubilização ocorre quando os grupos amino ($6,2 \leq pK_a \leq 7,0$) estão totalmente protonados em ácidos com $pK_a < 6,2$ (Lodhi *et al.*, 2014).

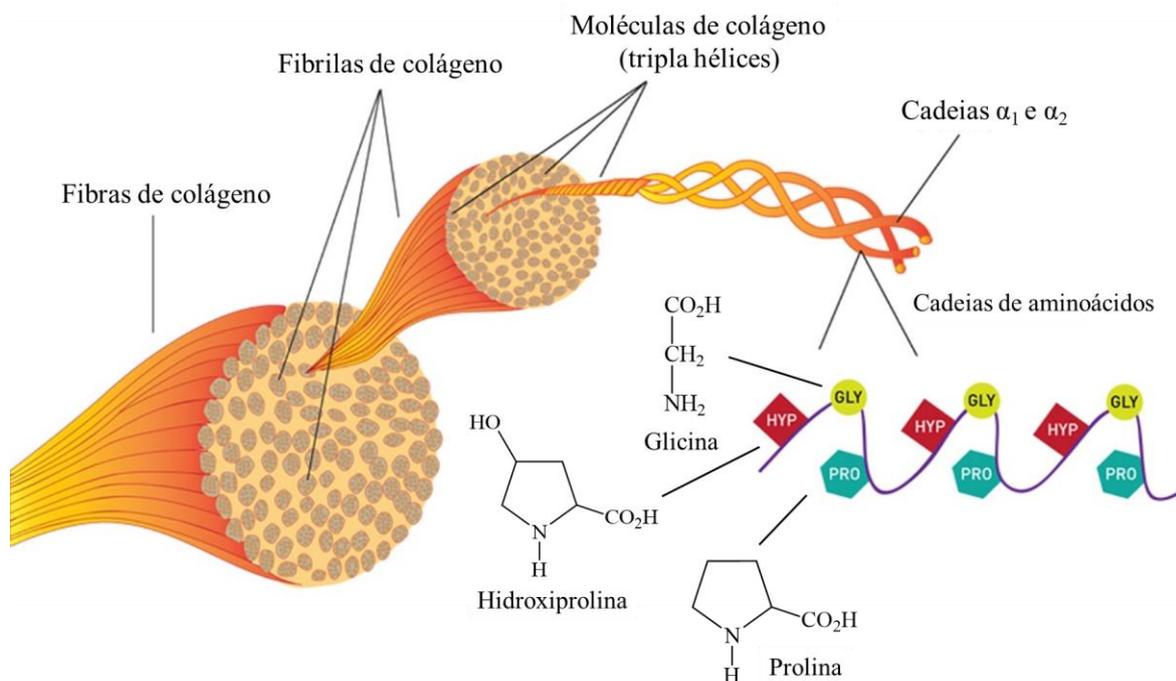
A técnica mais utilizada na produção de filmes de quitosana é o *casting*, que consiste na dissolução do copolímero com posterior secagem em superfícies planas ou irregulares. As propriedades desses filmes são influenciadas pelo solvente utilizado e pelo peso molecular e grau de desacetilação da quitosana (Cobos *et al.*, 2017).

2.2.2 Colágeno

O colágeno é uma proteína fibrosa estrutural, constituindo aproximadamente 30% do conteúdo total de proteína em animais e sendo a mais abundante no corpo humano (El-Rashidy *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2017). Nos organismos, é um componente importante da matriz extracelular, sendo encontrado em todos os tecidos, especialmente em tecidos conjuntivos, como derme, córnea, tendões e ossos (Moreno *et al.*, 2015).

Há pelo menos 28 tipos de colágeno, sendo o tipo I o mais abundante, largamente encontrado em peles e tendões, e também o mais utilizado na obtenção de novos materiais (Liu *et al.*, 2014; Sionkowska *et al.*, 2017). A estrutura representativa do colágeno tipo I é mostrada na Figura 3. Essa proteína é constituída de três hélices orientadas para direita, as quais são compostas por duas cadeias polipeptídicas α_1 e uma cadeia α_2 , formadas por unidades $(\text{Gly-X-Y})_n$, onde Gly é a glicina, X é usualmente prolina e Y é normalmente hidroxiprolina (Liu *et al.*, 2014). O colágeno se organiza em fibras, mantidas por forças intermoleculares (ligação de hidrogênio, interação íon-íon, interações dipolo-dipolo e dispersões de London), se tornando insolúvel em água e algumas soluções salinas, mas é solubilizado em soluções ácidas de pH 2-4 (Moreno *et al.*, 2015).

Figura 3 – Estrutura representativa do colágeno.



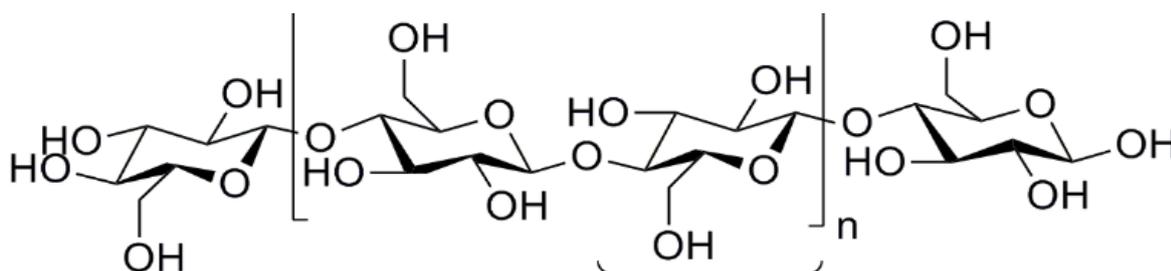
Fonte: adaptado de Campbell (1996).

Devido sua fácil disponibilidade em resíduos do processamento de carnes (El-Rashidy *et al.*, 2015; Munasinghe, Schwarz e Whittiker, 2015) e sua biodegradabilidade, o colágeno tem sido envolvido em bastantes pesquisas voltadas para aplicações, como na área de adsorventes (Alliraja *et al.*, 2015), na eletrônica (Figueiro *et al.*, 2010; Moreno *et al.*, 2015), na engenharia de tecidos (Quinlan *et al.*, 2015) e no setor de cosméticos (Sionkowska *et al.*, 2017).

2.2.3 Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante da biosfera, sendo sintetizado por plantas (nas quais compõem a parede celular), por alguns animais e por vários microorganismos (Tabarsa *et al.*, 2017). Sua estrutura, conforme a Figura 4, é formada por 10000-15000 unidades de β -D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas β -1,4, formando uma extensa cadeia linear com conformação em forma de fita (Moon *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2007). As fortes interações intramoleculares e entre as cadeias na celulose proporcionam a formação de fibrilas de alta resistência mecânica axial, além de insolubilidade em água e em muitos solventes comuns, propriedades de interesse na formação dos compósitos desejados, apesar de as hidroxilas superficiais tornarem esse polímero hidrofílico (Hokkanen, Bhatnagar e Sillanp, 2016; Moon *et al.*, 2011).

Figura 4 – Estrutura molecular da celulose, mostrando a unidade de repetição das unidades β -D-glicopiranosose.



Fonte: próprio autor.

A organização das macromoléculas de celulose nas fibrilas pode se dar de forma amorfa ou cristalina. Dos quatro polimorfos existentes, a celulose tipo I ou nativa é a mais cristalina, admitindo as formas α (cela unitária triclínica, predominante em algas e em colônias de algumas bactérias) e β (cela unitária monoclínica, predominante em plantas superiores e tunicados) (Huber *et al.*, 2012; Moon *et al.*, 2011). Por ser metaestável, a celulose I pode ser convertida em tipo II por regeneração ou merceirização (Jin *et al.*, 2016). O tratamento da celulose I ou II com amônia pode resultar na celulose III, e o tratamento térmico desta gera a celulose tipo IV (Moon *et al.*, 2011).

Apesar de a biomassa vegetal ser a fonte mais utilizada na produção industrial de celulose, a celulose de origem bacteriana tem se destacado nas pesquisas devido ao produto gerado pelo metabolismo desses microorganismos não exigir processamentos laboriosos adicionais e ser de alta pureza, livre de lignina e hemicelulose, com boas propriedades

mecânicas, como alta resistência a tração e módulo, e alta cristalinidade (Santos *et al.*, 2015). Assim, a celulose bacteriana tem sido aplicada em papeis de alta qualidade, engenharia de tecidos, alto-falantes, setor têxtil, alimentos, cosméticos, agentes de reforço e filmes compósitos (Luo *et al.*, 2013; Martínez Ávila *et al.*, 2014; Qiu e Netravali, 2014; Tabarsa *et al.*, 2017).

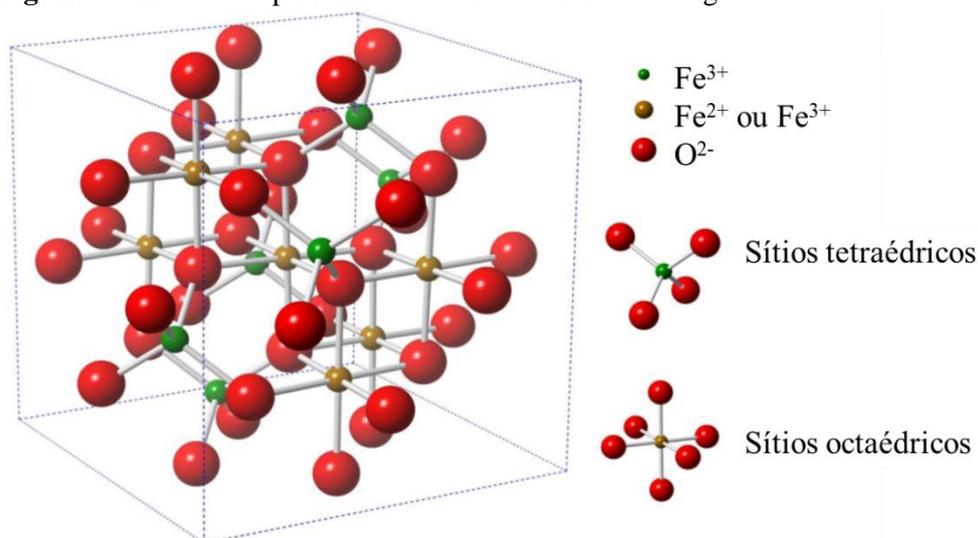
Filmes de celulose são utilizados para diferentes fins e são obtidos principalmente pela técnica de *casting*. Contudo, para obter filmes mais homogêneos, é essencial que a celulose esteja bem dispersa em um solvente, formando a suspensão filmogênica de partida. Isso tem sido um problema já que esse polímero é insolúvel nos solventes comuns, contudo estratégias de adição ou modificação de grupos funcionais da celulose têm sido utilizadas e permitido a formação de suspensões, inclusive em água. Uma dessas estratégias é a oxidação pelo radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO), o qual converte algumas hidroxilas de superfície da celulose em grupos carboxilatos, ajudando a dispersá-la por interações íon-dipolo com água e efeitos estéricos entre as fibrilas desse polímero (Fujisawa *et al.*, 2011).

2.3 Magnetita

A magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) é um material cerâmico da classe das ferritas, com estrutura cristalina espinélio inverso, constituindo o óxido mais importante e abundante dos espinélios magnéticos (Galvão *et al.*, 2015). Fazendo parte do grupo espacial $Fd\bar{3}m$, a cela unitária da magnetita (Figura 5) contém 32 ânions O^{2-} em arranjo cúbico de face centrada, 16 íons Fe^{3+} ocupando todos os seus sítios tetraédricos e iguais quantidades de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} ocupando os seus 32 sítios octaédricos (Li e Paier, 2016). O cancelamento incompleto dos spins de Fe^{2+} e Fe^{3+} faz da magnetita um material ferrimagnético.

Seja pelo interesse em maiores áreas superficiais, no superparamagnetismo ou na melhor dispersão do material em um determinado meio, a magnetita tem sido frequentemente utilizada na forma de nanopartículas, as quais são bastante aplicadas na área de sensores (Bhatt, Bhat, & Santosh, 2010; Freire *et al.*, 2016), eletrônicos (Silva, da *et al.*, 2017; Stojak *et al.*, 2011), sistemas de resfriamento/aquecimento (Rajnak *et al.*, 2013; Toghraie, Alempour e Afrand, 2016) e em medicina (Andrade Neto, 2016).

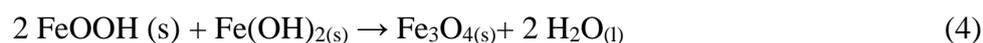
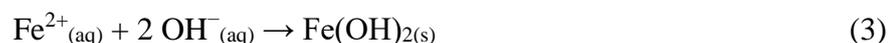
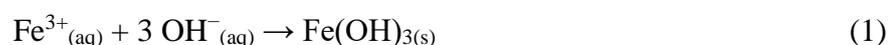
Figura 5 – Estrutura representativa da célula unitária da magnetita.



Fonte: Galvão *et al.* (2015).

Há vários métodos para a síntese de nanopartículas de magnetita, tais como a coprecipitação, as reações hidrotermais e solvotermais, a decomposição térmica, as sínteses por microondas e através da formação de microemulsão, dentre outros (Iyengar *et al.*, 2014; Wu *et al.*, 2015). Contudo a coprecipitação é a mais comumente utilizada, dado sua simplicidade, baixo custo e possibilidade de produção em escala industrial (Verma, Lal e Noorden, 2014).

A coprecipitação consiste na mistura de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na proporção molar 1:2, respectivamente, com posterior agitação e adição de uma base (hidróxido de amônia ou outra) como agente precipitante sob aquecimento. Isso culmina nas seguintes reações (Galvão *et al.*, 2015):



Contudo, a coprecipitação possui algumas desvantagens como menor homogeneidade de tamanho e formas. Todavia, o uso de ondas ultrassônicas durante o processo ajuda a resolver esse problema (Morel *et al.*, 2008). Isso ocorre graças ao processo de formação e colapso de pequenas cavitações que liberam energia de forma localizada,

gerando pequenos pontos na solução com pressões que podem chegar a 1000 atm. e temperaturas superiores a 5000 K (Andrade Neto *et al.*, 2017). Essa energia ajuda no processo de formação da estrutura das NPMs, enquanto a agitação gerada na implosão das cavitações cria excelentes condições de mistura dos reagentes e dificulta as aglomerações durante a síntese (Morel *et al.*, 2008).

Para evitar a oxidação da magnetita à hematita, frequentemente o processo de síntese desse óxido é acompanhado por um processo de recobrimento, que envolve substâncias inorgânicas, orgânicas ou ambas. A funcionalização com moléculas orgânicas, contudo, tem sido comum, pois também tem ajuda a evitar a aglomeração das nanopartículas e melhora a dispersão delas no meio em que serão aplicadas (Stojak *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2015).

A dispersão de nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas em um fluido carreador tem sido utilizada também para a formação de ferrofluidos, os quais são definidos como suspensões ferri- ou ferromagnética de elevada estabilidade coloidal (Batalioto *et al.*, 2016; Rajnak *et al.*, 2013). Esses sistemas têm sido extensivamente estudados na biomedicina, mas também quanto às suas propriedades reológicas, térmicas e dielétricas, visando aplicações em fluido de transformadores (Dababneh *et al.*, 1993; Khaleduzzaman *et al.*, 2013; Rajnak *et al.*, 2013; Župan e Renjo, 2015).

2.4 Biocompósitos em materiais elétricos

Biocompósitos são materiais obtidos a partir da mistura de dois ou mais compostos distintos, sendo ao menos um deles de origem biológica, na intenção de combinar suas propriedades e obter um produto de melhor qualidade. A maioria desses biocompósitos são obtidos pela dispersão de uma determinada fase em uma matriz composta de polímeros, como polissacarídeos e proteínas (Figueiro *et al.*, 2010; Kloster, Marcovich e Mosiewicki, 2015; Mallmann, 2010), ou pela dispersão de fibras naturais em resinas (Silva *et al.*, 2017).

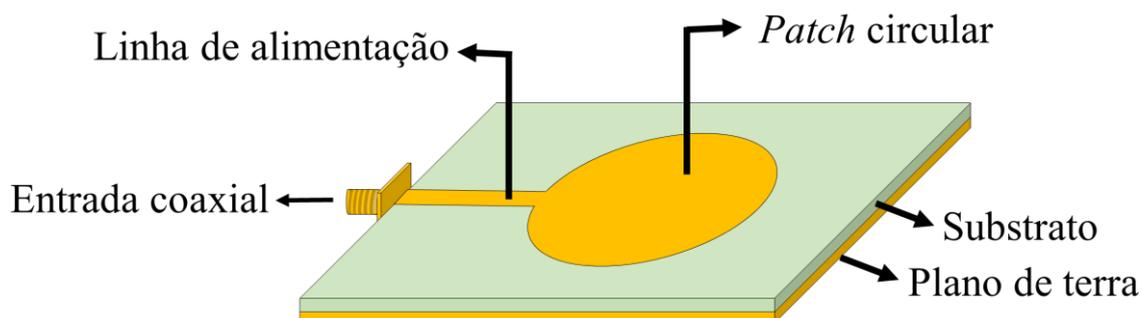
Polímeros naturais têm sido extensivamente utilizados em compósitos e mais recentemente têm sido pesquisadas suas aplicações como dielétricos (Mallmann *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2017), em algumas vezes substituindo os materiais cerâmicos. Isso se deve ao fato de os polímeros terem processabilidade mais fácil (em menores temperaturas, mas conservando a estrutura do material), poderem ser moldados em tamanhos específicos e possuírem resistência a alguns ataques químicos (Ahmad, 2012).

2.5 Antenas de microfita

Antenas são dispositivos usualmente feitos com material metálico que são capazes de receber ondas eletromagnéticas do espaço livre e convertê-las em ondas guiadas e/ou transmiti-las das linhas de transmissão para o espaço livre. No desenvolvimento dos sistemas de comunicação sem fio, especialmente de dispositivos móveis, a antena se tornou um fator preocupante, já que devia ser facilmente transportada. Foi acompanhado por essa preocupação que as antenas do tipo microfita se tornaram bastante populares na década de 70, se destacando por suas pequenas dimensões, leveza, baixo custo, fácil integração aos circuitos de micro-ondas e versatilidade na polarização (Fang, 2010).

Uma antena de microfita, como mostrada na Figura 6, consiste em um *patch* (placa metálica de espessura muito menor que o comprimento λ_o da onda recebida/transmitida) a uma distância h de um plano de terra. Essa distância é também menor que λ_o (geralmente $0,003 \lambda_o \leq h \leq 0,05 \lambda_o$), sendo espaço entre essas placas geralmente preenchido com um material dielétrico, denominado (Srivastava, Khandelwal e Sharma, 2014) de substrato (Balanis, 2005). A geometria do *patch* pode ser diversa, no entanto *patches* circulares são bastante utilizados devido a simplicidade na confecção e nas equações que regem essas antenas.

Figura 6 – Representação de uma antena microfita.



Fonte: próprio autor.

Quando a antena está em operação, as laterais do *patch* funcionam como perfeito “condutor magnético”, enquanto as faces superiores e inferiores desse componente, bem como a superfície do plano de terra, funcionam como perfeito condutor elétrico (Balanis, 2005). Uma cavidade ressonante é, então, criada entre o *patch* metálico e o plano de terra, sendo aquele o topo dessa cavidade, onde densidades de corrente e um forte campo elétrico

são gerados, formando ondas em sua superfície devido ao processo de aceleração/desaceleração de cargas elétricas (Balanis, 2005; Srivastava, Khandelwal e Sharma, 2014).

A frequência de operação (f_o) de uma antena de microfita está relacionada às dimensões e às propriedades dielétricas dos componentes, conforme mostrado pela equação 6, onde c é a velocidade da luz no vácuo, a é o diâmetro do patch e h e ϵ' são a espessura e a permissibilidade dielétrica real do substrato, respectivamente (Balanis, 2005).

$$f_o = \frac{1,8412c}{2\pi a \left\{ 1 + \frac{2h}{\pi a \epsilon'} \left[\ln\left(\frac{\pi a}{2h}\right) + 1,7726 \right] \right\}^{1/2} \sqrt{\epsilon'}} \quad (6)$$

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

- Avaliar os efeitos de diferentes matrizes de biomacromoléculas (quitosana, colágeno e celulose) nas propriedades de filmes incorporados de magnetita visando aplicações em dispositivos eletrônicos.

3.2 Objetivos específicos

- Preparar coloides de magnetita funcionalizada com polietilenimina ramificada, poliacrilato de sódio e citrato trissódico;
- Avaliar a massa específica, viscosidade, tensão superficial e as propriedades dielétricas dos três diferentes coloides obtidos e determinar qual o agente funcionalizante mais adequado;
- Obter nanobiocompósitos magnéticos através da dispersão dos ferrofluidos em quitosana, colágeno e celulose e avaliar as melhores composições obtidas quando às suas propriedades estruturais, morfológicas, térmicas, dielétricas e magnéticas;
- Desenvolver dispositivos utilizando os compósitos obtidos como substrato e avaliar o desempenho deles para aplicação em antenas de micro-ondas.

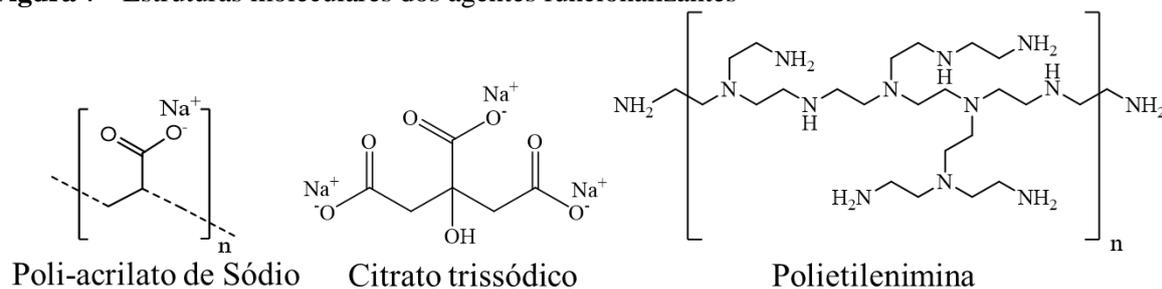
4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais

Cloreto de ferro III hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi adquirido da Dinâmica Química Contemporânea. Sulfato de ferro II heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e glicerol foram adquiridos da Vetec Química Fina. Poliacrilato de sódio ($M=5100\text{g/mol}$), polietilenimina ramificada ($M=25000\text{ g/mol}$), citrato trissódico ($M=294,10\text{ g/mol}$) e quitosana de baixo peso molecular (grau de desacetilação 75-85%, $M=50000-190000\text{ Da}$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Ácido acético glacial (99,8%) foi adquirido da Merck. Hidróxido de amônio 27% foi adquirido da Synth. Colágeno extraído da pele da Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) em ácido acético e celulose produzida pela bactéria *Gluconacetobacter hansenii* em meio sintético estático, posteriormente oxidada e nanofibrilada, foram gentilmente cedidos pela Embrapa Agroindústria Tropical. Detalhes da obtenção desses dois últimos materiais estão apresentados nos Apêndices I e II.

4.2 Síntese das nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas (ferrofluidos)

As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas conforme metodologia já consolidada no grupo (Andrade Neto, 2016). Para isso, uma solução contendo Fe^{2+} e Fe^{3+} na proporção 1:1,6 foi preparada pela adição de 1,16 g (4,17 mmol) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e de 1,85 g (6,84 mmol) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 15 mL de H_2O Milli-Q. Excesso de Fe^{2+} foi adicionado ao meio reacional para compensar a oxidação desse íon durante a síntese. A solução preparada foi sonicada por 4 minutos utilizando o desruptor ultrassônico Eco-Sonic (Modelo QR750, com operação a 20 Hz e 750 W) com microponteira (4 mm) a 90% da potência. Após isso, 7,5 mL de hidróxido de amônio foram adicionados ao meio reacional e o sistema foi sonicado por mais 4 minutos. Finalmente, adicionou-se 4,5 mL da solução contendo o agente funcionalizante, cujas estruturas moleculares estão mostradas na Figura 7. Para cada caso de funcionalização, essa solução foi obtida na proporção de 1 g de agente funcionalizante para 4 mL de água Milli-Q. Após a adição do agente funcionalizante, o sistema foi sonicado por 4 minutos.

Figura 7 - Estruturas moleculares dos agentes funcionalizantes

Fonte: próprio autor.

Após a síntese, as nanopartículas foram purificadas utilizando uma sequência de lavagens com água Milli-Q até o pH do sobrenadante atingir o mesmo pH da água utilizada para lavagem. Em seguida, as nanopartículas foram dispersas em água e centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos. A suspensão sobrenadante foi coletada e armazenada em tubo Falcon dentro de um dessecador sob vácuo para posteriores análises e aplicações.

Nesse processo, foram obtidos três diferentes ferrofluidos, diferenciados pelo recobrimento das NPMs: com polietilenimina ramificada (bPEI), com citrato trissódico (CIT) e com poliacrilato de sódio (PAANa), sendo rotuladas por Fe₃O₄@bPEI, Fe₃O₄@CIT e Fe₃O₄@PAANa, respectivamente.

4.3 Caracterização das nanopartículas

A síntese das nanopartículas utilizadas nesse trabalho seguiu um protocolo elaborado por Andrade Neto (2016), cujo já apresentou as caracterizações por difração de raios-X, análise termogravimétrica, espectroscopia vibracional de infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia Mössbauer e medidas de relaxatividade desses materiais.

Nesse trabalho, foram realizadas as seguintes caracterizações adicionais:

4.3.1 Massa específica e viscosidade dos ferrofluidos

As massas específicas e viscosidades foram obtidas para os coloides de Fe₃O₄@bPEI, de Fe₃O₄@CIT e de Fe₃O₄@PAANa, todos eles na concentração 40 mg/g. A massa específica foi obtida pela técnica de picnometria, utilizando um picnômetro de 5 mL. As medidas de viscosidade foram realizadas por meio do método indireto, utilizando o

viscosímetro de Cannon-Fenske com número de capilar 200 (de diâmetro 1,01 mm e constante $k=0,1$). As medidas foram realizadas para uma faixa de temperatura de 25°C a 60°C. Para esse processo, foi utilizado um banho termostático.

4.3.2 Tensão superficial

As medidas foram realizadas para os coloides na concentração de 40 mg/g em tensiômetro DuNoy TD1C (Lauda) a temperatura ambiente (25°C) e feita em 12 replicatas, sendo admitido o valor médio dos resultados. O equipamento é baseado no método do anel para encontrar a tensão superficial de líquidos.

4.3.3 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância foi realizada no analisador de impedância Solartron SI1260 utilizando o kit de prova com suporte para amostra Solartron 12962A, com eletrodo circular de 20 mm de diâmetro. Os dados foram obtidos a temperatura ambiente, na faixa de frequência de 10 mHz a 10 MHz e a 15 pontos por década. Para avaliar o efeito da concentração nessas propriedades dielétricas, as suspensões foram preparadas em diferentes concentrações (5 mg/g, 10 mg/g, 20 mg/g, 30 mg/g, 40 mg/g, 50 mg/g e 60 mg/g).

4.4 Obtenção dos filmes compósitos

Os filmes de colágeno foram obtidos conforme metodologia já estabelecida, com algumas alterações (Tang *et al.*, 2015). Para isso, 0,75 g de colágeno foram dissolvidos em 25 mL de ácido acético 0,5 mol/L e a mistura foi agitada por 24 h. Após isso, glicerol foi adicionado em uma proporção ótima de 20% m/m em relação à massa de colágeno. O glicerol é um agente plastificante muito utilizado na obtenção de filmes finos afim obter melhor flexibilidade. Segundo Li e Li (2011), a adição de glicerol em suspensões ou soluções filmogênicas também promove uma melhor dissolução dos agregados e ajuda a aumentar a temperatura de desnaturação do colágeno. Esse álcool promove a formação de excímeros entre resíduos de tirosina, fortalecendo a tripla hélice, mecanismo que fornece energia para redução dos aglomerados de colágeno (Li e Li, 2011).

Após a adição de glicerol, a mistura obtida foi agitada por mais 1h, sendo em seguida desgaseificada em bomba de vácuo, para eliminar bolhas de ar, e transferida para placas de Petri. A secagem do material foi realizada a temperatura de 25°C.

Para a obtenção dos compósitos de colágeno com magnetita, após o processo de agitação da solução de colágeno com glicerol foram adicionadas as alíquotas do ferrofluido Fe₃O₄@bPEI na concentração 40 mg/g à solução filmogênica até atingir a concentração desejada de magnetita nos filmes. A quantidade da alíquota em cada caso (30, 50 e 80% de magnetita) está apresentada na Tabela 1. Após isso, a suspensão foi desgaseificada em bomba de vácuo, transferida para placas de Petri e secas a 25 °C.

Os filmes de quitosana foram obtidos a partir de 20 mL de uma solução filmogênica desse polímero preparada na concentração 2% m/v em ácido acético 2% m/m. Para proporcionar maior flexibilidade aos filmes, glicerol foi adicionado à solução na proporção 20% m/m em relação a massa de quitosana. A solução filmogênica resultante foi sonicada em desruptor ultrassônico Eco-Sonic com macroponteira (13mm) por 3 minutos a 60% da potência. Após isso, a solução foi desgaseificada e 20 g dessa mistura foram transferidas para placas de Petri e secas a temperatura de 30 °C.

Os compósitos de quitosana e magnetita foram obtidos seguindo um processo semelhante, diferenciando-se por possuir uma etapa de adição de quantidades adequadas (conforme a Tabela 1) do ferrofluido de Fe₃O₄@bPEI na concentração 40 mg/g à solução de quitosana com glicerol, antes do processo de sonicação. Isso garante que as nanopartículas de magnetita sejam melhor dispersas nessa última etapa.

Os filmes de celulose bacteriana nanofibrilada foram obtidos a partir da celulose bacteriana nanofibrilada e oxidada por TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina). A 35 mL de uma suspensão de celulose oxidada a 1% m/v, foi adicionado 0,07 g de glicerol (uma quantidade maior de glicerol foi necessária para tornar os filmes mais flexíveis). A mistura foi agitada por 1h e em seguida sonicada com ultrassom com macroponteira por 3 minutos a 60% da potência. Em seguida, a suspensão foi desgaseificada para eliminação de bolhas de ar e transferida para placas de Petri. A secagem do material ocorreu à temperatura de 70 °C em estufa com circulação de ar.

Além dos filmes de celulose, obteve-se três diferentes filmes compósitos de celulose e magnetita, seguindo um processo semelhante ao anterior, diferenciando-se apenas pela inserção de Fe₃O₄@bPEI (nas proporções 30%, 50% e 80% em relação à massa de celulose) antes do tratamento ultrassônico.

Foram obtidos 12 filmes diferentes e suas especificações estão apresentadas na Tabela 1. Na identificação, as três primeiras letras indicam a matriz (Col = colágeno extraído por via ácida; Ch = quitosana de baixo peso molecular; e BC = nanocelulose bacteriana); os caracteres restantes indicam as porcentagens de magnetita (M0 = filme sem NPMs; M30 = 30% NPMs; M50 = 50% NPMs; e M80 = 80% NPMs).

Tabela 1 – Especificações dos filmes nanocompósitos obtidos.

| Identificação do filme | % Glicerol | % m/m de Fe ₃ O ₄ @bPEI adicionado | Massa de ferrofluido a 40 mg/g (g) | Espessura (mm) |
|------------------------|------------|--|------------------------------------|----------------|
| ColM0 | 20 | 0 | 0 | 0,043 |
| ColM30 | 20 | 30 | 5,62 | 0,127 |
| ColM50 | 20 | 50 | 9,38 | 0,148 |
| ColM80 | 20 | 80 | 15,0 | 0,155 |
| ChM0 | 20 | 0 | 0 | 0,088 |
| ChM30 | 20 | 30 | 2,96 | 0,067 |
| ChM50 | 20 | 50 | 4,91 | 0,061 |
| ChM80 | 20 | 80 | 7,84 | 0,066 |
| BCM0 | 25 | 0 | 0 | 0,029 |
| BCM30 | 25 | 30 | 2,63 | 0,047 |
| BCM50 | 25 | 50 | 4,38 | 0,054 |
| BCM80 | 25 | 80 | 7,00 | 0,065 |

Fonte: próprio autor.

4.5 Caracterização dos filmes compósitos

4.5.1 Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em difratômetro Bruker D8 Advance, operando em tensão de 40kV e corrente de 40 mA, utilizando radiação K α_1 de Cu ($\lambda = 0,154$ nm), com 2θ no intervalo de 10° a 80° . A largura do passo a cada medida foi de $0,02^\circ$ (2θ), utilizando-se geometria Bragg-Brentano.

4.5.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

Os espectros vibracionais de infravermelho FT-IR foram obtidos a partir do filme macerado e disposto em pastilhas de brometo de potássio, na faixa de $4000-400$ cm⁻¹ em um

espectrômetro de absorção de infravermelho por transformada de Fourier Bruker (FT-IR VERTEX 70V).

4.5.3 Análise termogravimétrica

As medidas termogravimétricas foram realizadas em um equipamento METTLER-TOLEDO®, modelo TGA/SDTA 851^e, no intervalo de 30 °C a 900 °C, sob fluxo de N₂ (50 mL/min) e com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Optou-se por atmosfera inerte para garantir que as NPMs de magnetita não fossem oxidadas durante a análise. Previamente, as amostras na forma de filme foram maceradas e aproximadamente 5,3 mg do material foram dispostas em cadinhos de alumina.

4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva

As micrografias dos compósitos preparados foram obtidas em microscópio Inspect S50 FEI equipado com espectrômetro de raios-X por energia dispersiva. Para isso, as amostras na forma de filme foram recobertas com película condutora de ouro.

4.5.5 Espectroscopia dielétrica na região de micro-ondas

As propriedades elétricas dos filmes foram avaliadas na região de alta frequência, utilizando-se o método da perturbação em cavidade. As medidas foram realizadas em analisador de rede Agilent N5230C, na faixa de frequência de 0,4 GHz a 4,5 GHz, utilizando-se o modelo de cavidade coaxial harmônica dividida, Damaskos 125HC. Os dados foram coletados no software Cavity 9.3.

4.5.6 Magnetometria de amostra vibrante

As propriedades magnéticas dos filmes foram avaliadas em magnetômetro de amostra vibrante previamente calibrado com Y₃Fe₅O₁₂. As curvas de histerese foram obtidas aplicando um campo variante ± 7000 Oe e os valores de magnetização foram normalizados pela massa de amostra utilizada. Os resultados foram obtidos a temperatura ambiente (25

°C). Antes das medidas, as amostras foram previamente maceradas e armazenadas em dessecador.

4.6 Obtenção e caracterização das antenas *microstrip*

Os protótipos das antenas *microstrip* foram desenvolvidos e manufaturados usando uma fita adesiva condutora de prata (3M, Nova Zelândia) como plano de terra e para fazer o *patch* circular e a linha de alimentação nos compósitos obtidos. Finalmente, esta parte do dispositivo foi conectada a uma entrada coaxial. Essas antenas foram caracterizadas utilizando um analisador de rede vetorial (Agilent N5230C).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

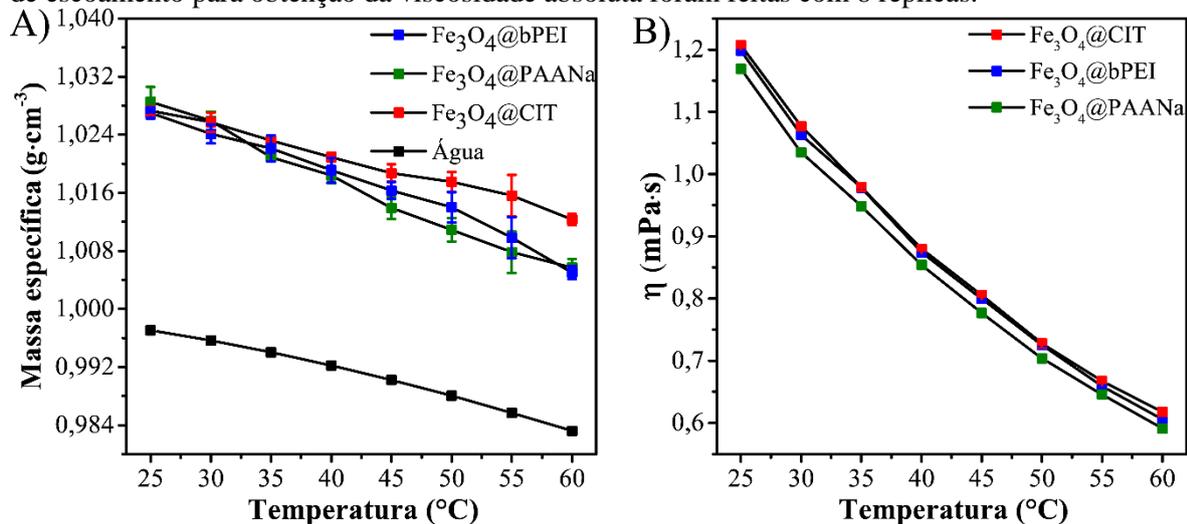
5.1 Propriedades dos ferrofluidos

5.1.1 Massa específica e viscosidade dos ferrofluidos

Os resultados para as medidas de massa específica e de viscosidade dos três diferentes ferrofluidos estão apresentados nas Figuras 8A e 8B, respectivamente. Os três ferrofluidos apresentaram massa específica muito próximas (entre $1,028 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ e $1,005 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$) e que decrescem com o aumento da temperatura. Conforme se observa, o ferrofluido composto por $\text{Fe}_3\text{O}_4@CIT$ foi o mais denso na maior faixa de temperatura.

Conforme Andrade Neto (2016), as quantidades de agente funcionalizante (razão massa/massa) em $\text{Fe}_3\text{O}_4@bPEI$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAANa$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@CIT$ são 10,07%, 10,55% e 15,72%, respectivamente. Assim, dos ferrofluidos avaliados, o formado por $\text{Fe}_3\text{O}_4@CIT$ sofreu menor expansão com a temperatura, possivelmente por conter menor quantidade de magnetita, o que o leva a apresentar um menor decréscimo na massa específica.

Figura 8 – A) Massa específica para os ferrofluidos e para água; B) Viscosidade dos diferentes ferrofluidos obtidos. As medidas de massa específica foram feitas em triplicata, enquanto as de tempo de escoamento para obtenção da viscosidade absoluta foram feitas com 8 réplicas.



Fonte: próprio autor.

Utilizando os valores de massa específica apresentados, foram encontradas as viscosidades dinâmicas apresentadas no gráfico da Figura 8B. As viscosidades dos ferrofluidos se apresentaram bem próximas e decrescentes com o aumento da temperatura,

o que é altamente desejável para aplicações em ambientes a altas temperaturas, como fluido trocador de calor (Murshed e Estellé, 2017). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CIT}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{bPEI}$ foram os ferrofluidos mais viscosos. Andrade Neto (2016) avaliou coloides formados por $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{bPEI}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PAANa}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CIT}$ pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) e encontrou como raios hidrodinâmicos $Z_{\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CIT}} > Z_{\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{bPEI}} > Z_{\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PAANa}}$. Essa ordem sugere a influência dessa propriedade na viscosidade dos ferrofluidos. É possível que nos ferrofluidos mais viscosos ocorram interações intermoleculares mais fortes entre as NPMs (as mesmas responsáveis pela formação de aglomerados responsáveis por maiores valores de Z), o que dificulta o cisalhamento entre as camadas nos fluidos investigados.

O decréscimo da viscosidade dos ferrofluidos com o aquecimento segue a mesma tendência encontrada no fluido base. Quando calor é cedido ao líquido, as moléculas começam a se mover e a energia desse processo é suficiente para enfraquecer as forças adesivas interpartículas e intermoleculares que as mantêm organizadas (Dalkilic *et al.*, 2017; Thomas e Sobhan, 2011).

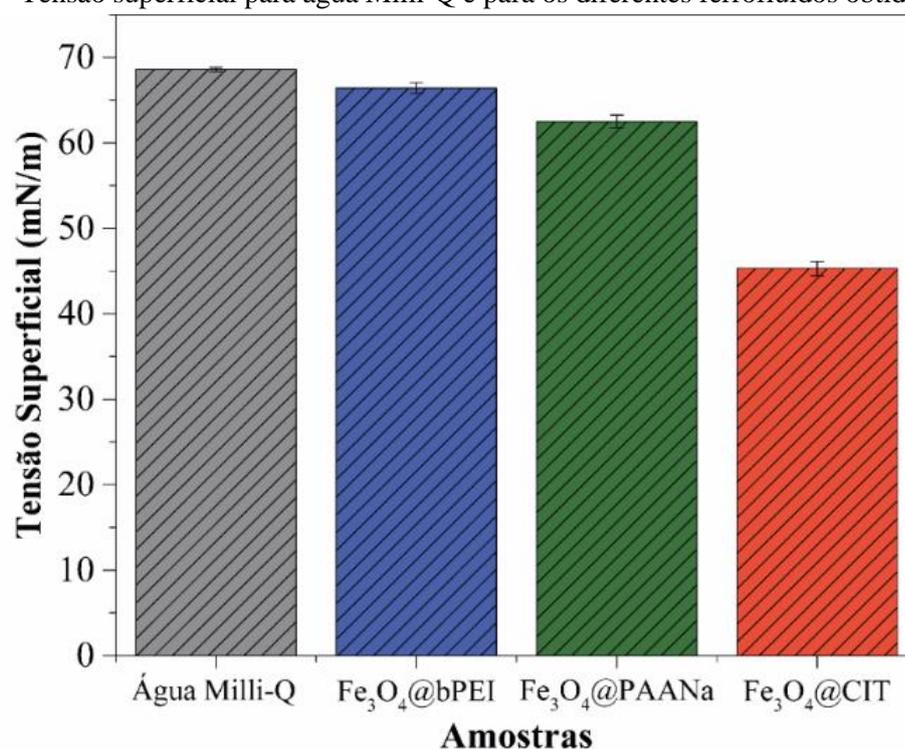
5.1.2 Tensão superficial dos ferrofluidos

Conforme os resultados para as medidas de tensão superficial apresentados na Figura 9, os ferrofluidos apresentaram tensão superficial menor que a do fluido base ($68,6 \pm 0,2$ mN/m). Esse comportamento foi observado também por Tanvir e Qiao (2012) em partículas de nanotubos de carbono a baixa concentração envolvidas por surfactante, tendo água como fluido-base. Os autores atribuem esse fenômeno ao fato de as moléculas de surfactantes de cadeia longa ligadas a partículas sólidas formarem uma camada entre a partícula e as moléculas de fluido nas vizinhanças, promovendo forças repulsivas entre elas, o que reduz a energia livre de superfície e a tensão superficial (Tanvir e Qiao, 2012). Vafaei *et al.* (2009) também relataram um menor valor de tensão para nanocoloides de telureto de bismuto funcionalizadas com ácido tioglicólico em relação ao fluido-base e apresentaram justificativas semelhantes.

São poucos os trabalhos que avaliam essa propriedade para coloides formados com nanopartículas recobertas com os mesmos agentes funcionalizantes utilizados nesse trabalho. Contudo, trabalhos como o Matei, Airinei e Creanga (2006) e o de Răcuciu, Creangă e Airinei (2006) já reportaram redução na tensão superficial da água após a adição de nanopartículas de magnetita funcionalizadas com ácido cítrico.

Conforme o gráfico na Figura 9, dos três ferrofluidos, o constituído por $\text{Fe}_3\text{O}_4@CIT$ apresentou menor tensão superficial ($45,3\pm 0,8$ mN/m), seguido pelos formados por $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAANa$ ($62,5\pm 0,7$ mN/m) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@bPEI$ ($66,4\pm 0,7$ mN/m), respectivamente. A sequência de redução nos valores de tensão superficial para os três ferrofluidos segue a mesma sequência de aumento percentual de agente funcionalizante nas NPMs contidas nesses coloides, sugerindo influência entre as duas propriedades.

Figura 9 – Tensão superficial para água Milli-Q e para os diferentes ferrofluidos obtidos.

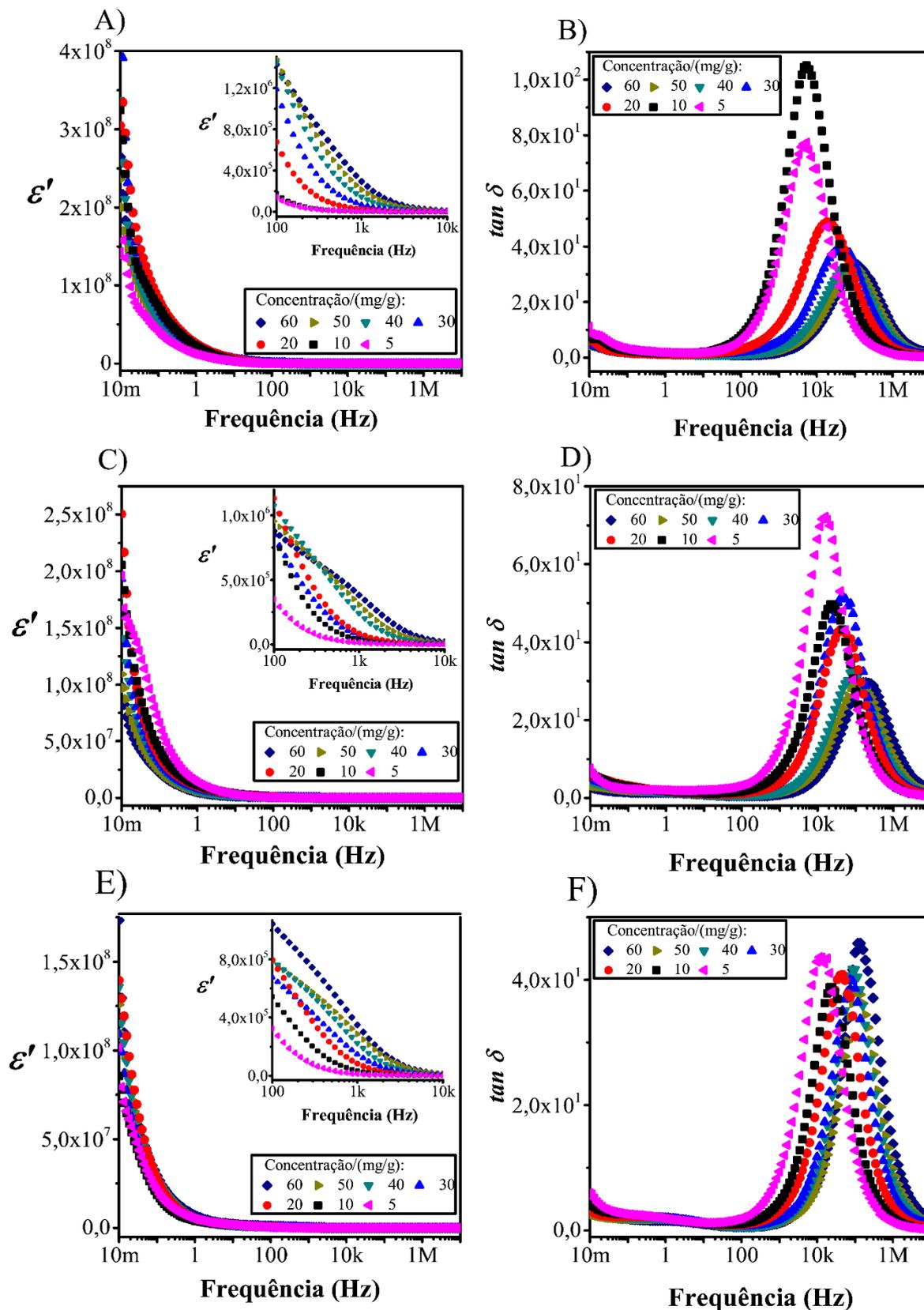


Fonte: próprio autor.

5.1.3 Espectroscopia de impedância

Os resultados para as medidas de espectroscopia de impedância realizadas nos ferrofluidos estão mostrados na Figura 10. Conforme apresentado, com exceção da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAANa$, que apresenta maiores valores de ϵ' conforme se reduz a concentração, não há nenhuma tendência entre a concentração dos ferrofluidos e a ϵ' no intervalo de frequência entre 10 mHz e 100 Hz. Após esse intervalo, os três tipos de ferrofluidos apresentaram comportamentos semelhantes, de maiores valores de ϵ' para as amostras mais concentradas, conforme esperado e também reportado por Rajnak *et al.* (2013).

Figura 10 – ϵ' e $\tan \delta$ para os três diferentes ferrofluidos. A) e B) se referem a $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$; C) e D) se referem a $\text{Fe}_3\text{O}_4@p\text{AANa}$; e E) e F) se referem à $\text{Fe}_3\text{O}_4@CIT$.



Fonte: próprio autor

Conforme a Figura 10, os coloides de Fe₃O₄@bPEI atingem os maiores valores de ε' para as mais baixas frequências, seguidos pelos formados por Fe₃O₄@PAANa e Fe₃O₄@CIT, respectivamente.

O comportamento da $\tan \delta$ para as amostras também está apresentado na Figura 10, nos gráficos B), D) e F), respectivamente para as amostras Fe₃O₄@bPEI, Fe₃O₄@PAANa e Fe₃O₄@CIT. Neles, percebe-se claramente um máximo de relaxação dielétrica para cada amostra que se situa entre 5kHz e 200 kHz, região de baixa frequência. São raros os trabalhos que reportam resultados de medidas dielétricas para coloides tendo água como fluido base. Os resultados desse trabalho, são, contudo comparáveis aos encontrados por Zhao, Wang e Yao (2015), que reportaram perdas dielétricas próximas a 80 kHz para coloides formados com partículas de sílica de tamanhos variados (12 nm a 220 nm).

Devido cada coloide ser formado por materiais distintos, de diferentes permissividades dielétricas, poderia ser considerada uma contribuição de relaxação dielétrica devido a processos de polarização na interface entre as nanopartículas e sua vizinhança, conforme o efeito Maxwell-Wagner (Robert, Kowalski e Gomes, 2008). Contudo, para coloides como os ferrofluidos avaliados, esse processo ocorre em frequências bem maiores (centenas de MHz), o que indica que os processos descritos por essa teoria não podem ser responsáveis pelos dados observados (Grosse e Delgado, 2010; Malaescu e Marin, 2002; Zhao, Wang e Yao, 2015).

Para explicar os resultados apresentados nesse trabalho, utilizou-se, contudo, a teoria proposta por Schwarz (1962), que avaliou processos de relaxação dielétrica em baixa frequência para suspensões de partículas de poliestireno funcionalizadas em solução de KCl. Em sua teoria, é considerado que as partículas são altamente carregadas por íons fixos ou adsorvidos e envoltas por contra-íons que só podem se mover em volta da superfície, mas não de forma perpendicular a ela. Sob influência de um campo elétrico externo, esse sistema se torna, portanto, polarizado, devido a distribuição desigual de contra-íons em torno de cada partícula. A esse processo de polarização, há um evento de relaxação correspondente, que segundo o modelo de Schwarz (1962), ocorre em função da mobilidade mecânica dos íons ao longo da superfície da partícula. O tempo necessário a essa relaxação é dado pela equação (7):

$$\tau = \frac{R^2}{2uk_B T} \quad (7)$$

onde R é o raio da partícula coloidal, u é a mobilidade mecânica (velocidade por unidade de força) dos íons na superfície da partícula, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

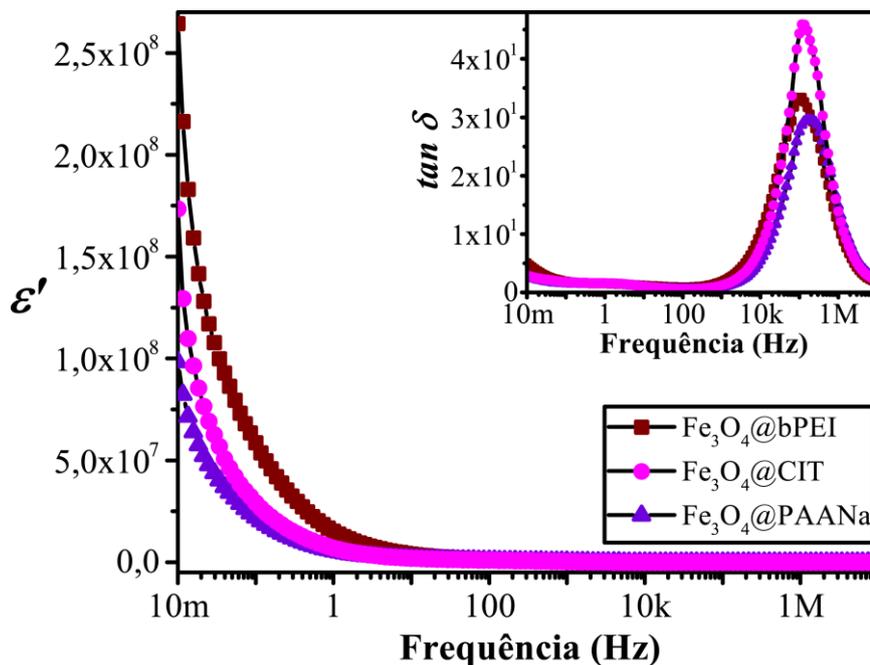
Para o caso dos coloides investigados, tem-se o ferrofluido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{bPEI}$, com nanopartículas carregadas positivamente com grupos amino protonados e envoltos possivelmente por íons Cl^- , SO_4^{2-} e OH^- ; e os ferrofluidos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PAANa}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CIT}$, ambos formados por nanopartículas carregadas negativamente com grupos carboxilatos, envoltas possivelmente pelos íons Na^+ e NH_4^+ . Assim, as nanopartículas de magnetita em suspensão nos coloides estão envoltas por uma dupla camada elétrica, sendo a primeira camada formada pelos grupos funcionais dos agentes funcionalizantes e a segunda camada formada pelos contra-íons derivados do processo de síntese, sendo a deformação sofrida nessa última camada a responsável pelos comportamentos dielétricos mostrados na Figura 10.

Percebeu-se ainda que com o aumento da concentração de NPMs em cada ferrofluido, há um deslocamento do máximo de relaxação para frequências mais elevadas, comportamento também relatado por Rajnak *et al.* (2013). Para esses autores, o fenômeno ocorre porque a intensidade do campo elétrico externo é reduzida por um campo elétrico interno de direção oposta originado na despolarização de partículas vizinhas, causando um aumento na mobilidade mecânica dos íons de superfície. Essa explicação foi confirmada pelos autores, quando observaram um deslocamento do pico de perda dielétrica para frequências menores, conforme se diminuía a voltagem usada no experimento.

Dentre os três ferrofluidos, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CIT}$ apresenta máximos de relaxação dielétrica menos dispersos conforme a concentração, com $\tan \delta$ máximo entre 38,2 e 45,9; as amostras de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{bPEI}$ assumem valores máximos de $\tan \delta$ entre 33,0 e 105,1 e as de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PAANa}$ apresentam máximos entre 29,6 e 72,1.

A espectroscopia de impedância dos ferrofluidos foi também auxiliar na seleção da amostra coloidal a ser utilizada no desenvolvimento dos nanobiocompósitos. De acordo com os resultados obtidos por essa técnica, o ferrofluido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{bPEI}$ destaca-se por apresentar as maiores permissividades dielétricas em maiores concentrações. Isso fica evidente na Figura 11, onde o ϵ' e a $\tan \delta$ dos três ferrofluidos na concentração 60 mg/g são mostrados em função da frequência.

Figura 11 - ϵ' e $\tan \delta$ (gráfico *inset*) para os diferentes dos ferrofluidos obtidos na concentração 60 mg/g.



Fonte: próprio autor.

Considerando que maiores valores de ϵ' estão relacionados com uma maior miniaturização de dispositivos elétricos, a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ se mostra a mais adequada para o objetivo pretendido nessa pesquisa. Em testes preliminares de dispersão de diferentes ferrofluidos nas diferentes soluções filmogênicas das matrizes, a $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ também mostrou melhor dispersão. Isso provavelmente está associado com o pH ácido da mistura, protonando os grupos amino da polietilenimina, tornando o ferrofluido ainda mais estável. Por outro lado, a desvantagem dos ferrofluidos $\text{Fe}_3\text{O}_4@CIT$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAANa$ se deve a neutralização das cargas superficiais dessas NPMs por protonação dos grupos carboxilatos.

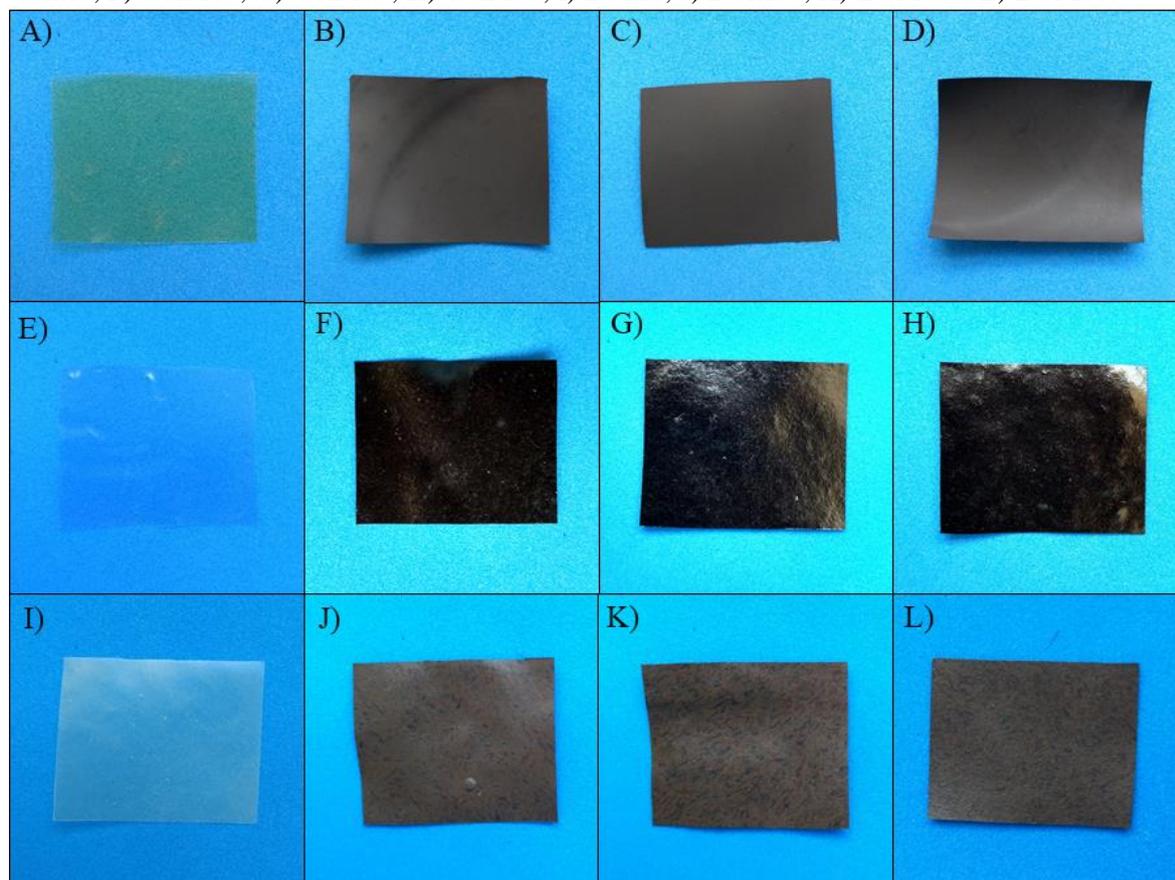
5.2 Propriedades dos filmes

5.2.1 Características macro e microscópicas dos filmes

Foram testadas diferentes proporções entre matriz polimérica e agente plastificante, a fim de se obter filmes mais planos e menos quebradiços. Para os filmes com adição de glicerol, a composição foi escolhida tendo por base o aspecto visual (menores enrugamentos, retrações e/ou irregularidades na superfície). A razão 80:20 em massa para matriz/plastificante foi selecionada para os filmes de quitosana/glicerol e de

colágeno/glicerol, enquanto a razão 75:25 foi utilizada nos filmes de celulose/glicerol. Seguindo essa proporção, foram obtidos 12 filmes, conforme mostrados na Figura 12.

Figura 12 – Fotografias dos filmes biocompósitos: A) ChM0, B) ChM30, C) ChM50, D) ChM80, E) ColM0, F) ColM30, G) ColM50, H) ColM80, I) BCM0, J) BCM30, K) BCM50 e L) BCM80.



Fonte: próprio autor.

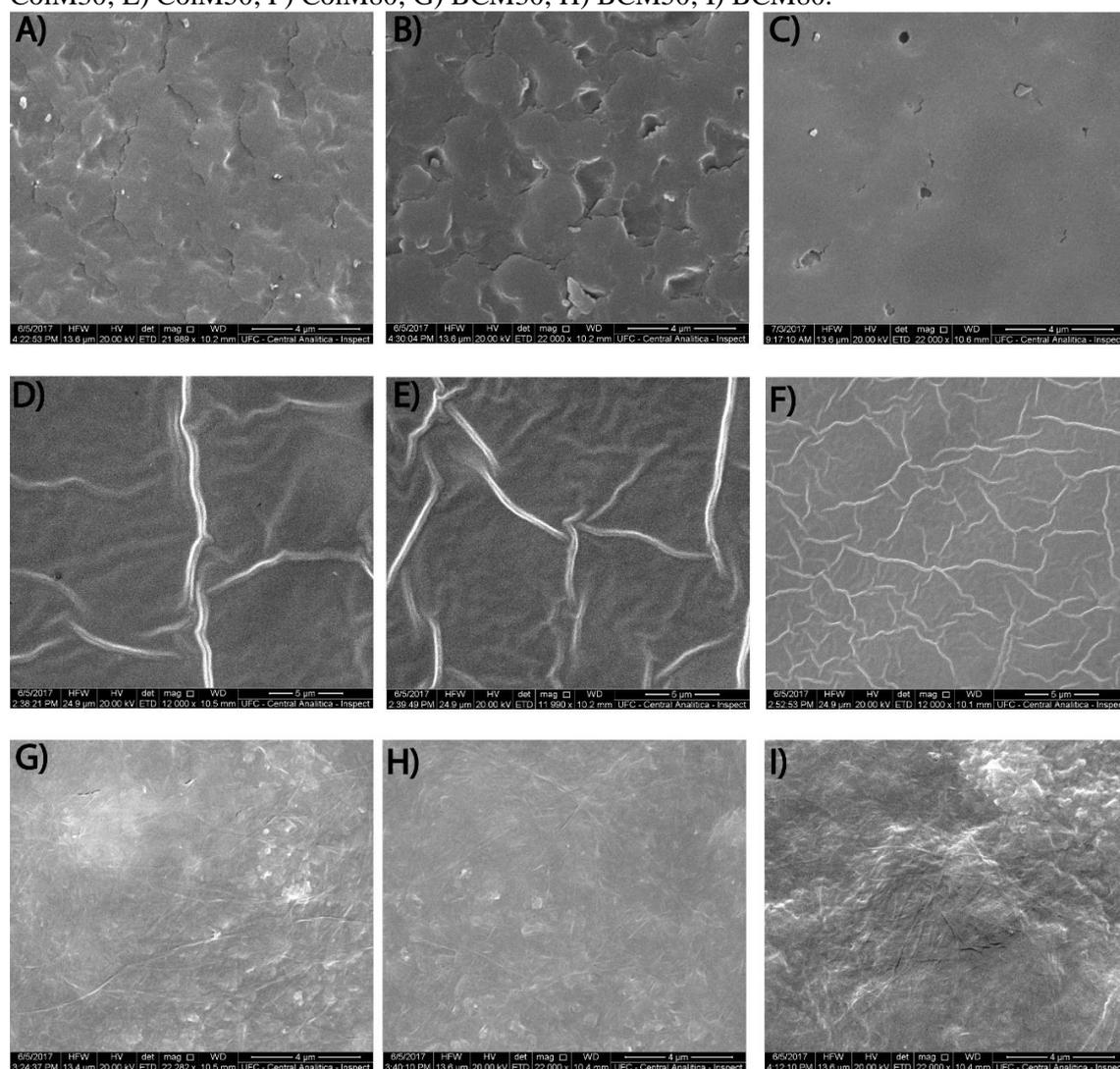
Os filmes de quitosana durante a secagem apresentam uma certa retração, o que foi amenizado com a secagem em dessecador com sílica, pois a remoção da umidade nesse ambiente permite a evaporação do solvente de forma mais homogênea ao longo da superfície dos filmes. Essas membranas apresentaram-se resistentes, mas com resistência reduzida conforme o aumento da concentração de NPMs dispersas na matriz polimérica. Uma possível causa para isso é o enfraquecimento das interações entre as cadeias vizinhas do polímero, à medida que mais NPMs são inseridas entre elas.

Os filmes obtidos com colágeno apresentaram-se bem flexíveis, até mesmo para as composições com mais NPMs dispersas, e sofreram secagem sem retração observável. Por ser uma proteína fibrosa de boa resistência mecânica a fraturas, mesmo nas composições com maior teor de magnetita houve flexibilidade nos filmes.

Os compósitos obtidos com celulose se mostraram também flexíveis, graças à alta resistência mecânica das fibras de nanocelulose, mas secaram com um pouco de retração, principalmente nas regiões onde ficou água retida por mais tempo na secagem.

As micrografias dos filmes obtidos estão apresentadas na Figura 13, em uma ampliação de 22000 x para os compósitos de quitosana e celulose e um aumento de 12000 x para os compósitos de colágeno. Nas imagens, percebe-se que somente os filmes compósitos de colágeno apresentaram enrugamentos devido à secagem. Esse fenômeno está bem mais presente na amostra com maior teor de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$, sendo que parece haver um aumento progressivo da densidade de rugas por área, com o aumento da concentração desse material. Uma possível causa dessas rugas é o confinamento da matriz nas placas de Petri, a qual não escoou o suficiente devido à alta concentração de material suspenso na solução filmogênica.

Figura 13 – Micrografias dos compósitos obtidos: A) ChM30; B) ChM50; C) ChM80; D) ColM30; E) ColM50; F) ColM80; G) BCM30; H) BCM50; I) BCM80.



Fonte: próprio autor.

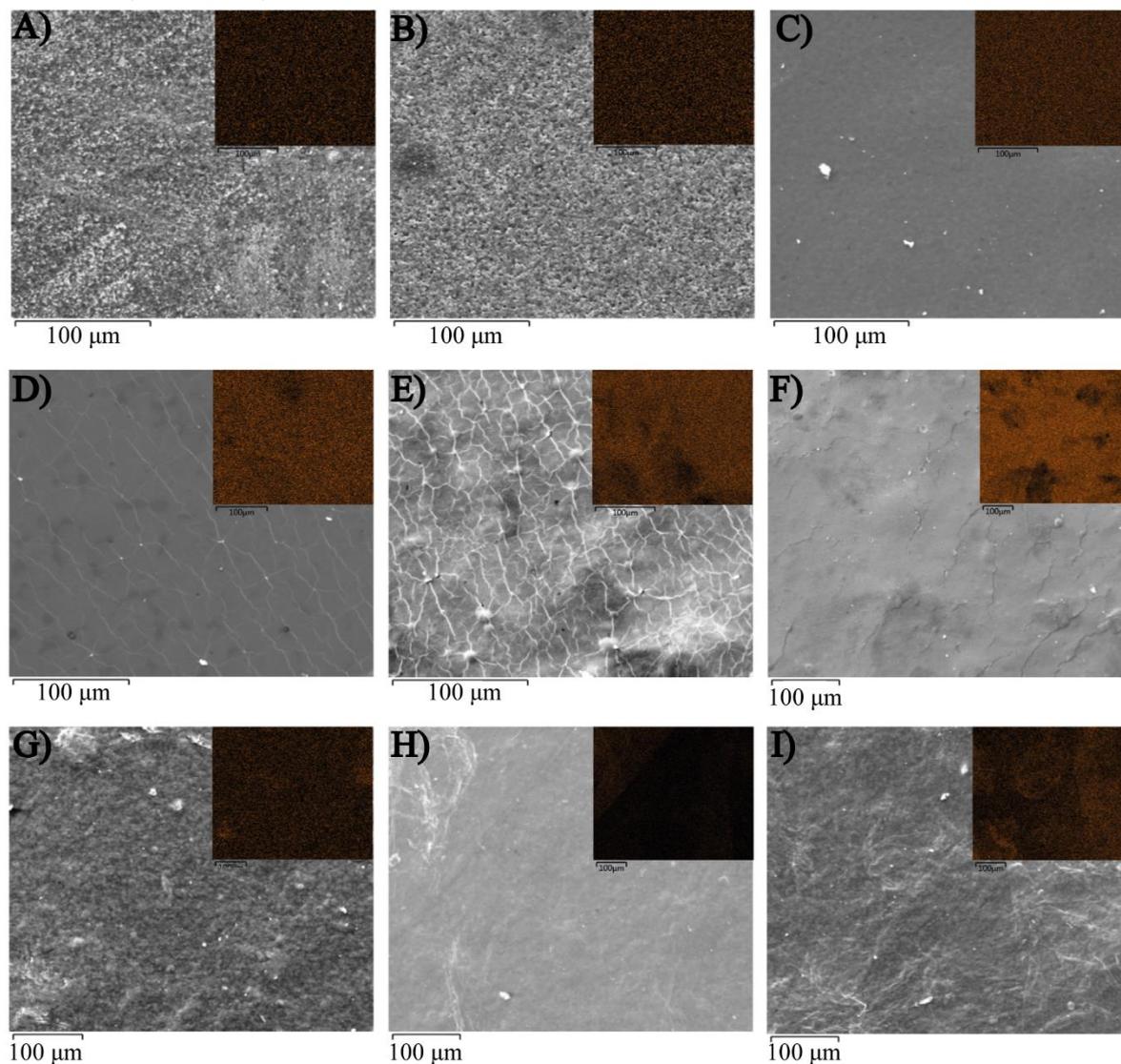
Nas micrografias para os compósitos de quitosana, pode-se identificar uma superfície granulosa. A densidade desses grânulos aumenta com concentração de 30% para 50% de magnetita, enquanto a amostra com 80% de magnetita não apresenta grânulos, mas nela se percebe a presença de alguns poros.

Nas imagens dos compósitos de celulose percebe-se claramente a presença das fibras de nanocelulose e a ocorrência de uma superfície com relevos, sendo a amostra BCM80 a mais irregular. Contudo, não houveram diferenças significativas na morfologia dos diferentes compósitos de celulose/magnetita com o aumento de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ nos filmes.

A Figura 14 apresenta o mapa da distribuição do elemento ferro nos filmes compósitos, evidenciando que as nanopartículas de magnetita funcionalizadas ficaram bem distribuídas ao longo da matriz. Apesar de serem identificadas algumas regiões escuras nesse mapa, elas podem ser relacionadas com o relevo na superfície do material. A quantificação de ferro realizada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X nas amostras também mostra a tendência de aumento de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ na composição dos compósitos: ChM30 (7,0%), ChM50 (7,4%), ChM80 (13,4%), ColM30 (33,5%), ColM50 (42,8%), ColM80 (51,5%), BCM30 (16,8%), BCM50 (27,1%) e BCM80 (34,5%).

Quando comparados com os trabalhos encontrados na literatura, os compósitos obtidos nesse trabalho mostraram algumas vantagens. O uso de dispersões coloidais de NPMs bastante estáveis nas soluções formadores de filme permitiu a obtenção de compósitos bastante homogêneos, sem a presença de aglomerados, ao contrário do que foi obtido em outros trabalhos, os quais não usaram dispersões coloidais (Figueiro *et al.*, 2010; Mallmann *et al.*, 2011; Souza *et al.*, 2015). Outra vantagem observada no uso de dispersões coloidais foi a inserção de altas quantidades de magnetita nos filmes (permitindo obter maiores valores de μ' e ε') mantendo a resistência dos compósitos à fratura, o que não foi adquirido sem a funcionalização (Kloster, Marcovich e Mosiewicki, 2015). Uma das razões para isso pode ser a melhora na interação entre a matriz e a fase dispersa, devido ao recobrimento das NPMs com uma molécula rica em grupos amino.

Figura 14 – Micrografias e mapeamentos de Fe por espectroscopia de energia dispersiva nos compósitos obtidos: A) ChM30; B) ChM50; C) ChM80; D) ColM30; E) ColM50; F) ColM80; G) BCM30; H) BCM50; I) BCM80.



Fonte: próprio autor.

5.2.2 Difração de Raios-X

Os difratogramas para os compósitos contendo quitosana, colágeno e celulose estão dispostos nas Figuras 15A, 15B e 15C, respectivamente. A Figura 15D apresenta os difratogramas para os componentes dos compósitos isolados. Conforme se observa na Figura 15D, o filme de quitosana sem a adição de nanopartículas (ChM0) apresentou quatro picos de difração ($2\theta = 11,42^\circ, 15,14^\circ, 18,06^\circ$ e $21,05^\circ$), em concordância com os resultados apontados por Cobos *et al.* (2017), Giannakas *et al.* (2014), Rivero, García e Pinotti (2010)

e Zhong e Xia (2008). Esses picos são pouco definidos e de baixa intensidade, caracterizando uma estrutura predominantemente amorfa.

Os picos na região de 2θ entre 8° e 12° podem ser relacionados a estrutura cristalina de quitosana hidratada, enquanto os picos na região de 15° referem-se à uma pequena fração dessa matriz na forma estrutural anidra (Cobos *et al.*, 2017; Rivero, García e Pinotti, 2010). O largo pico a $21,05^\circ$ pode ser associado a existência de uma estrutura amorfa, enquanto o pico a $18,06^\circ$ se relaciona a uma rede cristalina regular da quitosana (Cobos *et al.*, 2017; Morais Lima, de *et al.*, 2017).

Conforme mostrado pela Figura 15A, com a incorporação de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ à matriz de quitosana, houve uma progressiva redução dos picos de difração desse polímero, com exceção do em torno de 18° , que se torna mais intenso na amostra ChM30, embora este possa também está relacionado ao pico de difração do espinélio inverso Fd3m (ICSD: 84611), característico da magnetita (Andrade Neto, 2016). Contudo, o fato de esse pico não se tornar mais intenso nos difratogramas para as amostras mais concentradas, leva a conjecturar que nessa combinação quitosana/magnetita houve uma melhoria na organização cristalina da matriz.

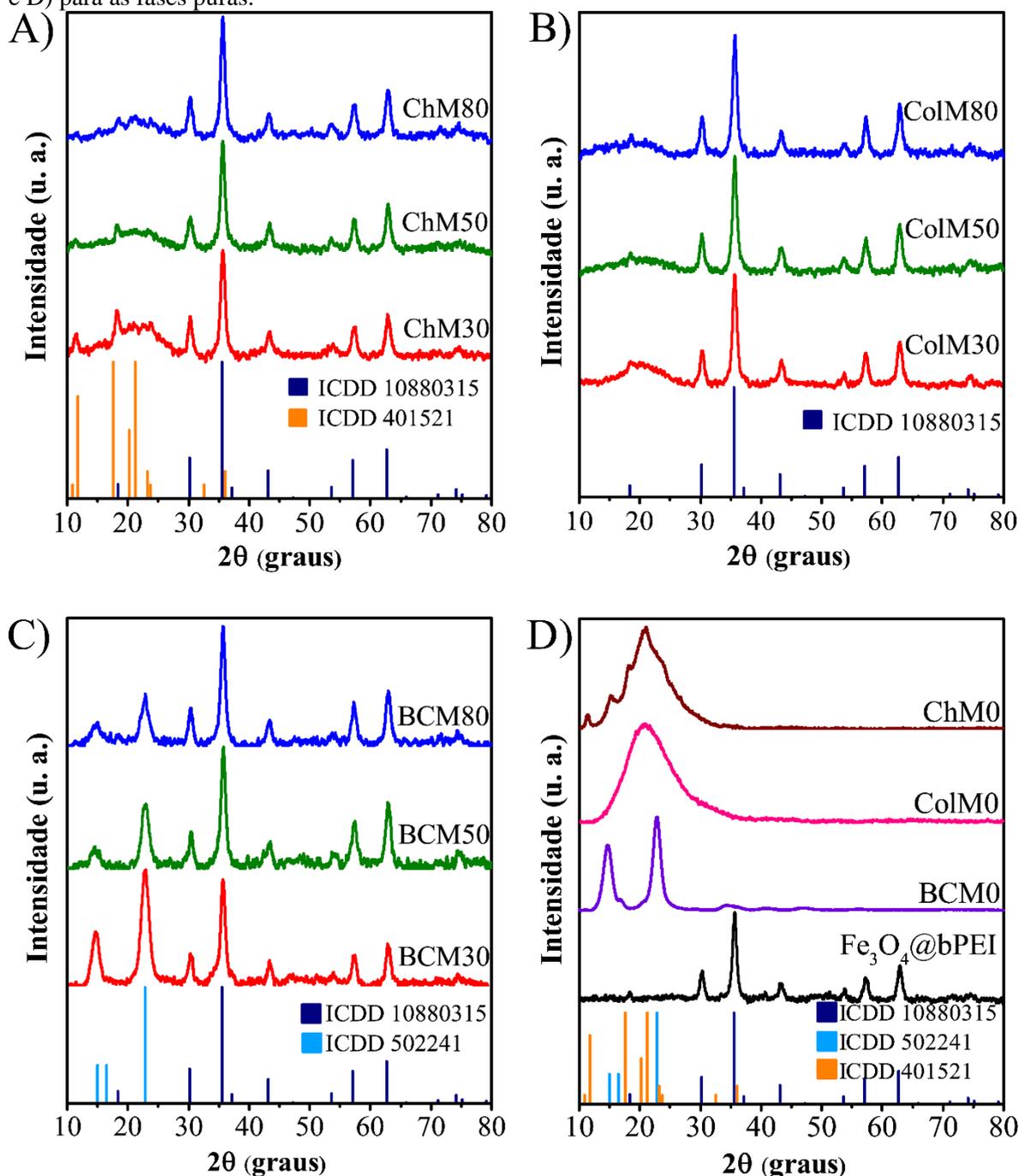
O aparecimento de seis novos picos ($2\theta = 30,27^\circ$, $35,63^\circ$, $43,38^\circ$ e $53,54^\circ$, $57,56^\circ$ e $62,82^\circ$), para os compósitos de quitosana estão relacionados a estrutura cristalina de magnetita (ICSD: 84611), comprovando a presença dessa fase nos compósitos (Andrade Neto, 2016; Iyengar *et al.*, 2014).

Na Figura 15D, apresenta-se ainda o difratograma para o filme formados por colágeno. A amostra ColM0 apresentou um largo pico de difração em $2\theta = 20,85^\circ$, em concordância com o encontrado por Chen *et al.* (2016) e Sun *et al.* (2017) para colágeno da pele de Tilápia do Nilo extraído por via ácida. Esse pico está associado ao espalhamento difuso causado por muitas camadas de fibras de colágeno e é característico da cadeia helicoidal da proteína unicamente orientada para a esquerda (Chen *et al.*, 2016; Liu e Huang, 2016; Sun *et al.*, 2017).

Analisando-se os difratogramas para os compósitos de colágeno com $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$, presentes na Figura 15B, percebe-se o aparecimento dos mesmos picos observados nos compósitos quitosana/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ e de um pico adicional em $2\theta = 74,66^\circ$, relacionados a estrutura cristalina do Fe_3O_4 . Além disso, pelo fato de a fase dispersa apresentar planos de difração mais intensos e se distribuir entre as hélices do colágeno, o pico referente a matriz diminui com o aumento da concentração de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ nos filmes. De acordo com os

difratogramas, a mistura não implica na formação ou transição de fases cristalinas. Os sete novos picos apresentados nos compósitos indicam a presença de magnetita no material.

Figura 15 – Difratogramas para os nanobiocompósitos de A) quitosana, B) colágeno e C) celulose; e D) para as fases puras.



Fonte: próprio autor.

O difratograma para o filme de nanocelulose bacteriana, também apresentado na Figura 15D, mostra que a estrutura dos filmes é altamente cristalina, com picos intensos e

bem estreitos. Três picos ($2\theta = 14,82^\circ$, $16,77^\circ$ e $22,90^\circ$) foram identificados para esse material, os quais são característicos das reflexões nos planos (010), (001) e (011) para a célula unitária triclinica da celulose tipo I_a, mais largamente encontrada quando este polímero é produzido por bactérias (Tabarsa *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2014).

Conforme Segal *et al.* (1959), é possível avaliar a cristalinidade da celulose através da difração de raios-X pela seguinte equação (8):

$$I_c = (I_{002} - I_{am}) / I_{002} \quad (8)$$

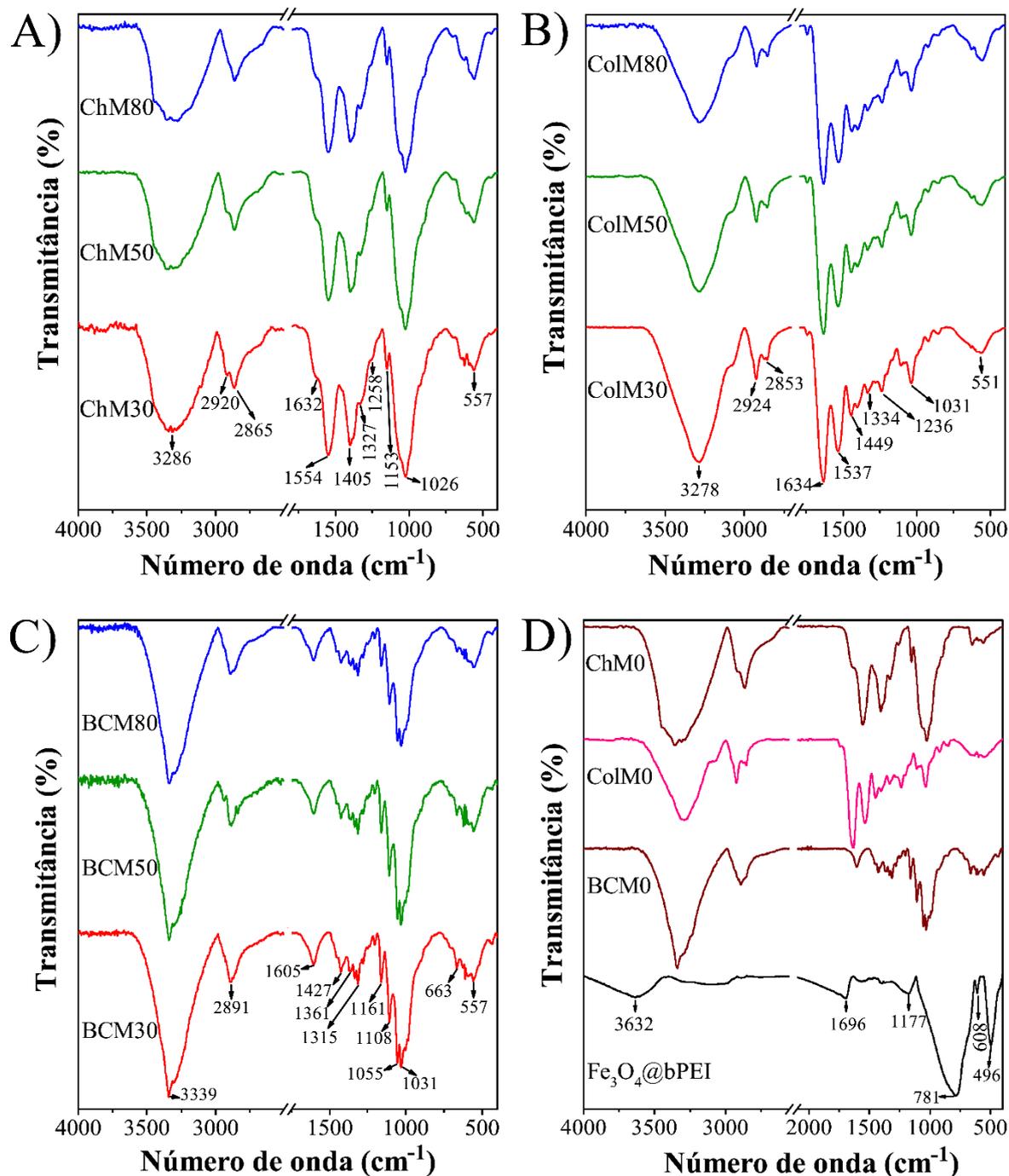
onde I_{002} é a intensidade do pico a 2θ próximo a 22° e I_{am} é a intensidade da linha de base em 2θ próximo a 18° . Essa expressão matemática retorna um índice de cristalinidade de 0,773 para o filme BCM0, valor um pouco abaixo do reportado por Martínez Ávila *et al.* (2014) e Tabarsa *et al.* (2017) para celulose bacteriana pura.

Como mostrado na Figura 15C, com a adição de NPMs de Fe₃O₄@bPEI na matriz de nanocelulose bacteriana, há o aparecimento de seis novos picos, referentes à fase inorgânica de magnetita, enquanto ocorre uma diminuição gradativa dos picos referente aos nanocristais de celulose. Após a adição de NPMs e a secagem a 70°C , não houve o aparecimento de nenhuma fase nova. Nenhum pico foi observado a $2\theta = 12^\circ$ ou $2\theta = 20^\circ$, relacionado à celulose tipo II, indicando que o processo de formação dos filmes não implicou em mudança de fase cristalina da nanocelulose (Jin *et al.*, 2016; Nam *et al.*, 2016).

5.2.3 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

Os espectros de infravermelho para os compósitos e os seus componentes isolados estão mostrados na Figura 16. Conforme os espectros na Figura 16A, todos os compósitos de quitosana apresentaram uma larga banda de absorção centrada em 3286 cm^{-1} , originada de ligações de hidrogênio em grupos –OH, sobrepostas por contribuições devido ao estiramento simétrico das ligações N–H de amina (Kloster, Marcovich e Mosiewicki, 2015; Negrea *et al.*, 2015). As bandas próximas a 2920 cm^{-1} , 2865 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} e 1258 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações simétricas e antissimétricas de CH₂ (Matet *et al.*, 2013). Nos espectros também há um pequeno ombro em 1632 cm^{-1} , ao lado de uma banda em 1554 cm^{-1} , e uma outra banda em 1327 cm^{-1} , os quais são relativos à modos de estiramento C=O (amida I), modos de deformação N–H (amida II) e modos de estiramento C–N (amida III), respectivamente (Morais Lima, de *et al.*, 2017).

Figura 16 – Espectros de infravermelho para os compósitos de A) quitosana, B) colágeno e C) celulose; e D) para os materiais isolados.



Fonte: próprio autor.

A banda próxima a 1026 cm^{-1} está relacionada a estiramento das ligações C–O de éteres e álcoois primários e podem ser associada tanto à presença de glicerol como às contribuições de absorção pelas ligações piranosídicas da quitosana (Cardenas e Miranda, 2004; Mallmann *et al.*, 2011). A banda a 1153 cm^{-1} é característica do estiramento assimétrico da ponte C–O–C (Freire *et al.*, 2016; Kyzas e Lazaridis, 2009).

Comparando-se os espectros dos compósitos na Figura 16A com o espectro de quitosana sem NPMs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{bPEI}$ na Figura 16D, identificam-se algumas diferenças. A principal diferença foi o aparecimento de uma banda em 557 cm^{-1} , que se torna mais definida com o aumento da quantidade de NPMs nos filmes. Essa banda pode ser associada a estiramentos da ligação Fe–O em sítios octaédricos e tetraédricos na estrutura da magnetita (Freire *et al.*, 2016; Mirabedini, Kassae e Poorsadeghi, 2017). Outras mudanças, foram: o progressivo desaparecimento da banda em 2920 cm^{-1} e 1258 cm^{-1} com a adição de magnetita; a redução na intensidade relativa da banda em 1327 cm^{-1} ; o deslocamento das bandas em 1327 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} e 1258 cm^{-1} no filme de quitosana/glicerol para maiores números de onda e das bandas em 3286 cm^{-1} e 1405 cm^{-1} para menores números de onda; e a elevação nos ombros em volta da banda em 1026 cm^{-1} . Isso revela a forte interação entre as NPMs e a quitosana (Kloster, Marcovich e Mosiewicki, 2015).

Na Figura 16B, são apresentados os espectros FTIR para os compósitos com colágeno. Em todos os espectros percebe-se a ocorrência de bandas características de amidas A e B, bem como das amidas I, II e III. A banda de amida A foi encontrada na região de 3278 cm^{-1} e é um indicativo de ligações de hidrogênio, além de estiramentos em ligações N–H (Liu e Huang, 2016; Sun *et al.*, 2017). A banda de amida B foi observada em 2924 cm^{-1} , estando associada a estiramento assimétrico CH_2 (Chen *et al.*, 2016). As amidas I, II e III foram observadas em 1634 cm^{-1} , 1537 cm^{-1} e 1236 cm^{-1} , respectivamente, posições que estão em menores frequências que as apresentadas por Chen *et al.* (2016), sugerindo a ocorrência de ligações de hidrogênio mais fortes nos filmes obtidos (Chen *et al.*, 2016; El-Rashidy *et al.*, 2015).

Outras bandas também presentes nos espectros de colágeno são as observadas em 2853 cm^{-1} , 1449 cm^{-1} , 1334 cm^{-1} e 1031 cm^{-1} , as quais estão associadas, respectivamente, ao estiramento simétrico CH_2 , ao dobramento CH_2 , à vibração balanço CH_2 da prolina e ao estiramento da ligação C–O (devido ao glicerol) (El-Rashidy *et al.*, 2015; Figueiro *et al.*, 2010; Muyonga, Cole e Duodu, 2004). Além disso, com o aumento da concentração de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{bPEI}$ nos filmes, uma banda em 551 cm^{-1} fica cada vez mais definida, sobreposta a uma longa banda já existente no colágeno (Figura 16D) devido ao seu estiramento esquelético (El-Rashidy *et al.*, 2015). Esta nova banda está relacionada aos estiramentos das ligações Fe–O da magnetita (Freire *et al.*, 2016).

Conforme os espectros vibracionais, verificou-se ainda a manutenção da tripla hélice do colágeno nos compósitos, a qual pode ser acompanhada pela razão entre as

absorbâncias medidas em 1236 cm^{-1} e em 1449 cm^{-1} . Para os materiais obtidos essa razão foi próxima a unidade, o que indica que a estrutura de tripla hélice foi mantida (Chen *et al.*, 2016; El-Rashidy *et al.*, 2015).

Os espectros para os filmes de celulose estão mostrados na Figura 16C. Todas as amostras apresentaram uma banda em 3339 cm^{-1} , característica de estiramento vibracional O-H e das ligações de hidrogênio entre as moléculas de celulose (Santos *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2007). As bandas em 2891 cm^{-1} , 1427 cm^{-1} e 1361 cm^{-1} foram também identificadas e referem-se a modos vibracionais C-H: estiramento vibracional de grupos metil e metileno, dobramento simétrico CH_2 e dobramento CH, respectivamente (Tabarsa *et al.*, 2017). A presença de íons carboxilato devido à celulose oxidada nos filmes é confirmada pelo aparecimento de bandas em 1605 cm^{-1} (Fujisawa *et al.*, 2011; Ifuku *et al.*, 2009).

A banda observada em 1315 cm^{-1} pode ser relacionada ao anel de benzeno misturado com a flexão de CH no plano (Gea *et al.*, 2011). A banda em 1161 cm^{-1} está relacionada ao estiramento antissimétricos da ponte C-O-C da celulose (Tabarsa *et al.*, 2017). As bandas em 1108 cm^{-1} , em 1055 cm^{-1} , em 1031 cm^{-1} e em 663 cm^{-1} estão relacionadas, respectivamente, a estiramentos C-C em anéis de polissacarídeos, estiramento C-O, dobramentos C-O de C-OH em carboidratos, e dobramentos C-OH fora do plano (Gea *et al.*, 2011).

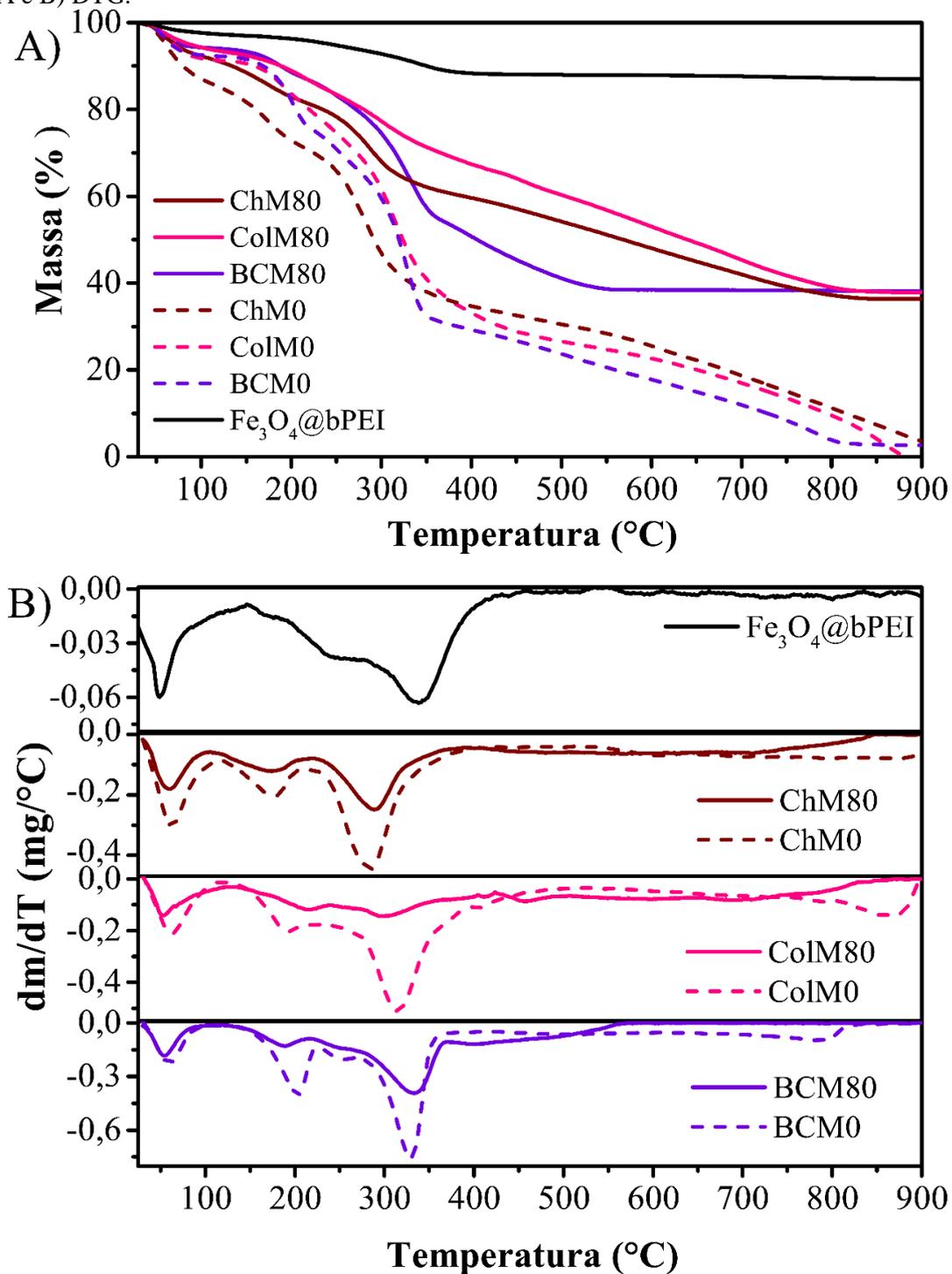
O espectro para o filme de celulose sem $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ é mostrado na Figura 16D. Com o aumento da quantidade da fase magnética nos compósitos, percebeu-se que uma banda em 557 cm^{-1} fica cada vez mais evidente, a qual está associada com estiramentos na ligação Fe-O de magnetita (Freire *et al.*, 2016). Além disso, gradativamente a banda em 663 cm^{-1} é reduzida.

5.2.4 Análise termogravimétrica

Os resultados da análise termogravimétrica estão apresentados na Figura 17. Conforme os resultados na Figura 17A, os compósitos de celulose e colágeno sofreram menores degradações até $330\text{ }^\circ\text{C}$, mas a celulose teve uma perda de massa maior a partir dessa região. Isso também é observado nos filmes sem $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$. Contudo, todos os compósitos se mostraram mais estáveis que suas respectivas matrizes. O compósito formado por colágeno foi o que sofreu perda de massa mais lenta com a temperatura. Uma possível causa disso é o fato de parte da energia absorvida nos filmes de colágeno ser envolvida em

processos de desnaturação dessa proteína, não implicando em formação direta e acelerada de resíduos gasosos ou vapores.

Figura 17 – Perfis de degradação dos filmes compósitos e filmes puros, ilustrado pelas curvas A) TGA e B) DTG.



Fonte: próprio autor.

A Tabela 2 mostra os eventos para a decomposição dos filmes analisados. Cada um dos três compósitos apresentaram um fenômeno de perda de massa entre 30° C e 125 °C, com taxa máximas: 52°C para ColM80, 55°C para o BCM80 e 60°C para o ChM80. Esses fenômenos podem ser associados à perda de umidade nas matrizes (Figueiro *et al.*, 2010; Freire *et al.*, 2016). Além disso, uma segunda perda de massa ocorre nos compósitos, associada com a perda de glicerol das matrizes, ocorrendo com taxas máximas em 217 °C para ColM80, 189 °C para BCM80 e 174 °C para ChM80) (Debandi, Bernal & Francois, 2016). Um terceiro evento também ocorre nos compósitos, com platôs em 300°C para o ColM80, 333°C para o BCM80 e 288°C para o ChM80. Isso está relacionado com a degradação das cadeias poliméricas das matrizes e da polietilenimina nos compósitos (Figueiro *et al.*, 2010; Gea *et al.*, 2011; Kloster, Marcovich e Mosiewicki, 2015).

Tabela 2 – Principais eventos relativos a degradação de compósitos e filmes puros de quitosana, colágeno e celulose.

| Amostras | 1º evento | | | 2º evento | | | 3º evento | | |
|----------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| | T ^F (°C) | T ^M (°C) | M ^P (%) | T ^F (°C) | T ^M (°C) | M ^P (%) | T ^F (°C) | T ^M (°C) | M ^P (%) |
| ChM0 | 30-119 | 62 | 14,76 | 119-212 | 177 | 13,77 | 212-402 | 284 | 36,85 |
| ChM80 | 30-106 | 60 | 8,05 | 106-218 | 174 | 10,61 | 218-390 | 288 | 21,26 |
| ColM0 | 30-119 | 62 | 8,64 | 119-233 | 191 | 13,66 | 233-500 | 315 | 51,16 |
| ColM80 | 30-124 | 52 | 6,68 | 124-239 | 217 | 8,72 | 239-423 | 300 | 18,68 |
| BCM0 | 30-108 | 60 | 7,57 | 108-224 | 203 | 17,16 | 224-375 | 329 | 44,71 |
| BCM80 | 30-107 | 55 | 5,80 | 107-215 | 189 | 7,06 | 215-371 | 333 | 33,12 |

T^F = faixa de temperatura; T^M = temperatura com máxima taxa de perda; M^P = perda de massa.

Fonte: próprio autor.

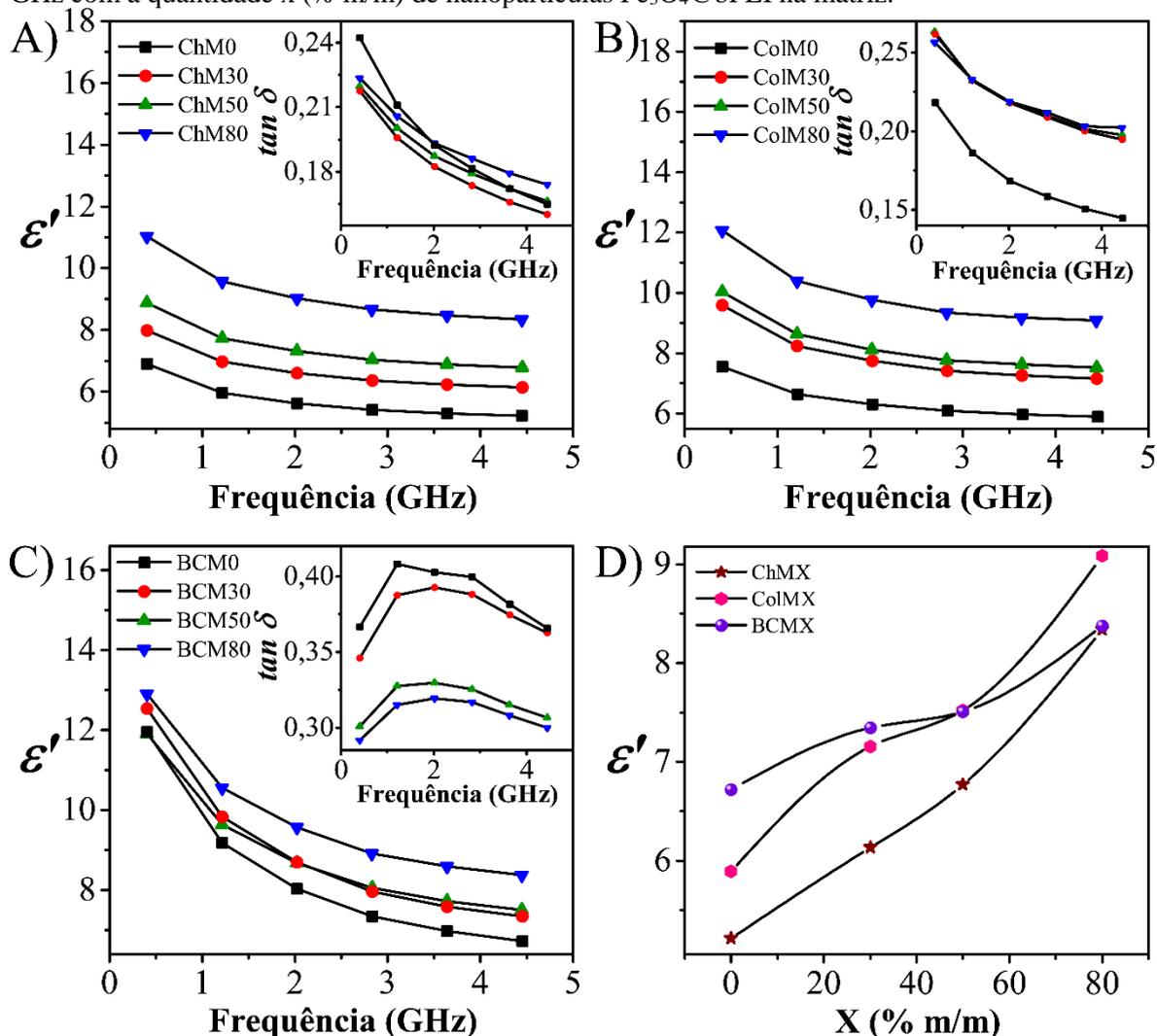
5.2.5 Espectroscopia dielétrica na região de micro-ondas

Os dados obtidos da espectroscopia de micro-ondas estão mostrados na Figura 18. O filme de quitosana sem magnetita (Figura 18A) apresentou os menores valores de ϵ' (entre 6,9 e 5,2), enquanto os filmes de colágeno (Figura 18B) apresentaram os menores valores de $\tan \delta$ (entre 0,218 e 0,145). É provável que a estrutura porosa da quitosana retendo ar e a baixa mobilidade das cadeias de colágeno contribua, respectivamente, para esses resultados. O ϵ' de todos os filmes decrescem significativamente com o aumento da frequência, os filmes com celulose (Figura 18C) apresentaram a maior variação. Esses valores e comportamento estão em concordância com aqueles observados em outros trabalhos

envolvendo colágeno e polissacarídeos (Augustine *et al.*, 2009; Mallmann, 2010; Silva, 2014; Souza *et al.*, 2015).

A Figura 18D mostra a variação de ϵ' a 4,45 GHz com a porcentagem em massa de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ na matriz. Esta propriedade dielétrica foi aumentada com a adição do preenchimento cerâmico nos compósitos, conforme esperado e já registrado por Bibikov *et al.* (2013). Ahmad (2012) aponta que a introdução de impurezas com grupos polares em polímeros, aumenta a capacidade de polarização de materiais. Assim, a estrutura cerâmica resistiva da magnetita somada com a presença de grupos polares amino na bPEI contribuem para esses altos valores de ϵ' nos compósitos. Apesar disso, todos os filmes obtidos mostraram $2,2 \leq \epsilon_r \leq 12$, faixa em que estão os materiais usualmente utilizados como substratos de antenas de microfita (Balanis, 2005).

Figura 18 – Variação de ϵ' e $\tan \delta$ (gráficos *inset*) dos filmes compósitos e com matriz pura em função da frequência aplicada, A) quitosana, B) colágeno e C) celulose; e D) variação de ϵ' a 4,45 GHz com a quantidade x (% m/m) de nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ na matriz.



Fonte: próprio autor.

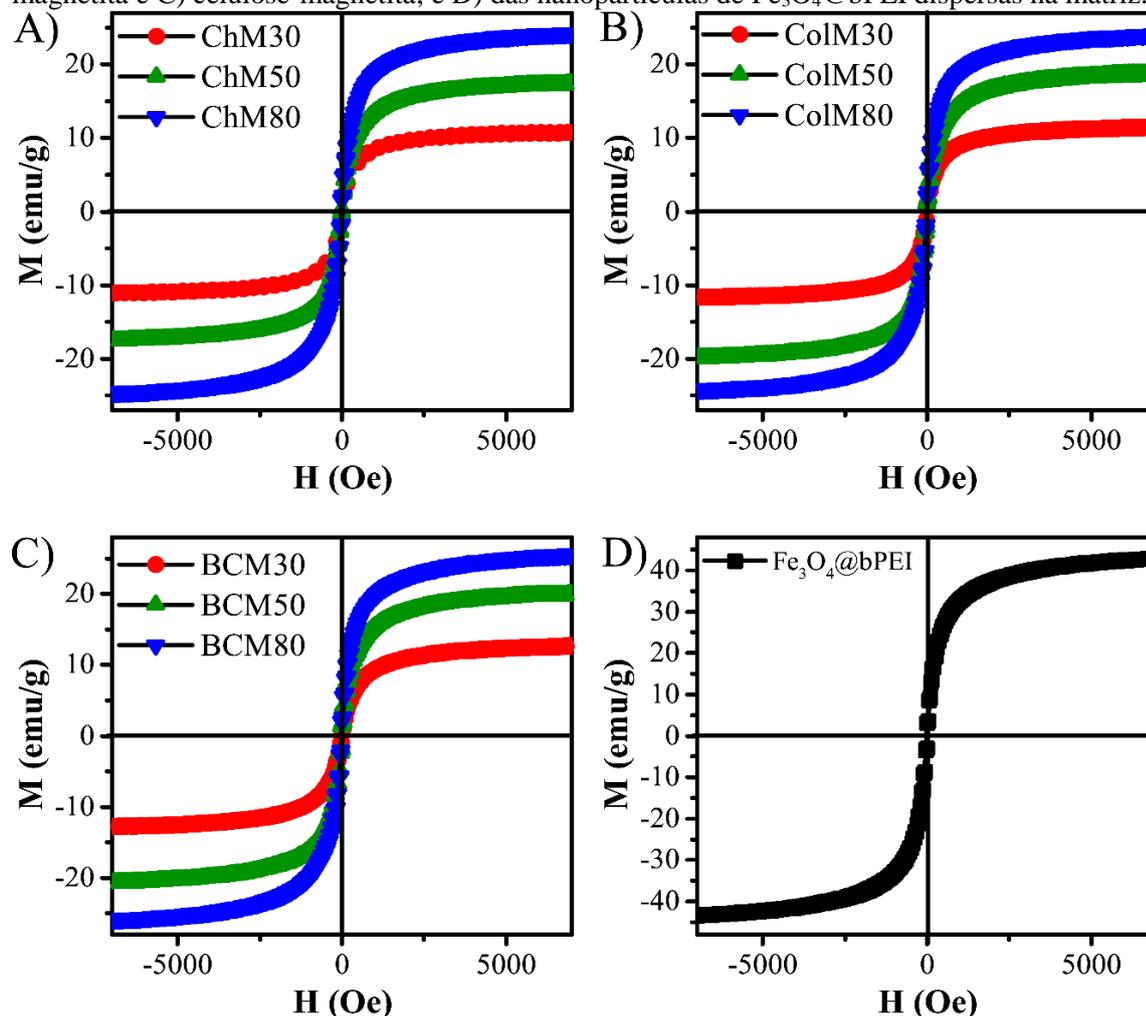
Outro fator para a eficiência desses substratos em antenas de microfita é a $\tan \delta$, cuja indica dissipações indesejáveis de energia elétrica, sendo desejável menores valores para ela. Essa propriedade é apresentada nos gráficos *insets* das Figuras 18A, 18B e 18C. Em filmes de quitosana e de colágeno, apesar de maiores quantidades de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ nessas matrizes melhorarem os valores de ϵ' no sentido da miniaturização, isso também aumenta a $\tan \delta$. Isso pode ser explicado pelo aumento no número de interfaces entre diferentes materiais. Contudo, ChM30 apresentou menores valores de $\tan \delta$ que a sua respectiva matriz, o que pode ser devido as NPMs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ preencherem os espaços vazios e melhorar a organização estrutural da matriz, conforme indício apontado nos resultados da difração de raios-X. Um comportamento diferente foi observado para os filmes contendo celulose, onde maiores quantidades de magnetita provocaram menores perdas para esses compósitos. Melone *et al.* (2015) reportaram a formação de *crosslink* entre moléculas de celulose oxidada por TEMPO com o uso de bPEI sob tratamento térmico. Logo, a esse fenômeno pode ser uma explicação possível esses resultados.

5.2.6 Magnetometria de amostra vibrante

A Figura 19A-C mostra as curvas de magnetização à temperatura ambiente para os compósitos obtidos. Nenhuma das amostras apresentou histerese e seus valores de magnetização remanescente e coercividade foram próximos de zero, evidenciando o caráter superparamagnético das nanopartículas de magnetita. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Andrade Neto (2017), que estudou as propriedades de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ obtido por processo de síntese semelhante.

Nesse trabalho, $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ mostrou magnetização de saturação (M_s) a 42,8 emu/g (Figura 19D), enquanto os compósitos obtidos exibiram menores valores de M_s . Os compósitos quitosana-magnetita apresentaram 10,8, 17,4 e 24,3 emu/g para ChM30, ChM50 e ChM80, respectivamente. Esses valores estão diretamente proporcionais ao conteúdo de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ na matriz, sendo próximos à correspondente porcentagem de M_s das NPMs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ calculada em relação a fração massa/massa dessa fase dispersa nos compósitos. Comparando compósitos com mesmo conteúdo de magnetita, os compósitos colágeno- $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ e celulose- $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ apresentaram M_s próximos a esses valores, 11,4-24,1 emu/g e 12,6-25,6 emu/g, respectivamente.

Figura 19 – Curvas de magnetização dos compósitos obtidos, A) quitosana-magnetita, B) colágeno-magnetita e C) celulose-magnetita; e D) das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ dispersas na matriz.

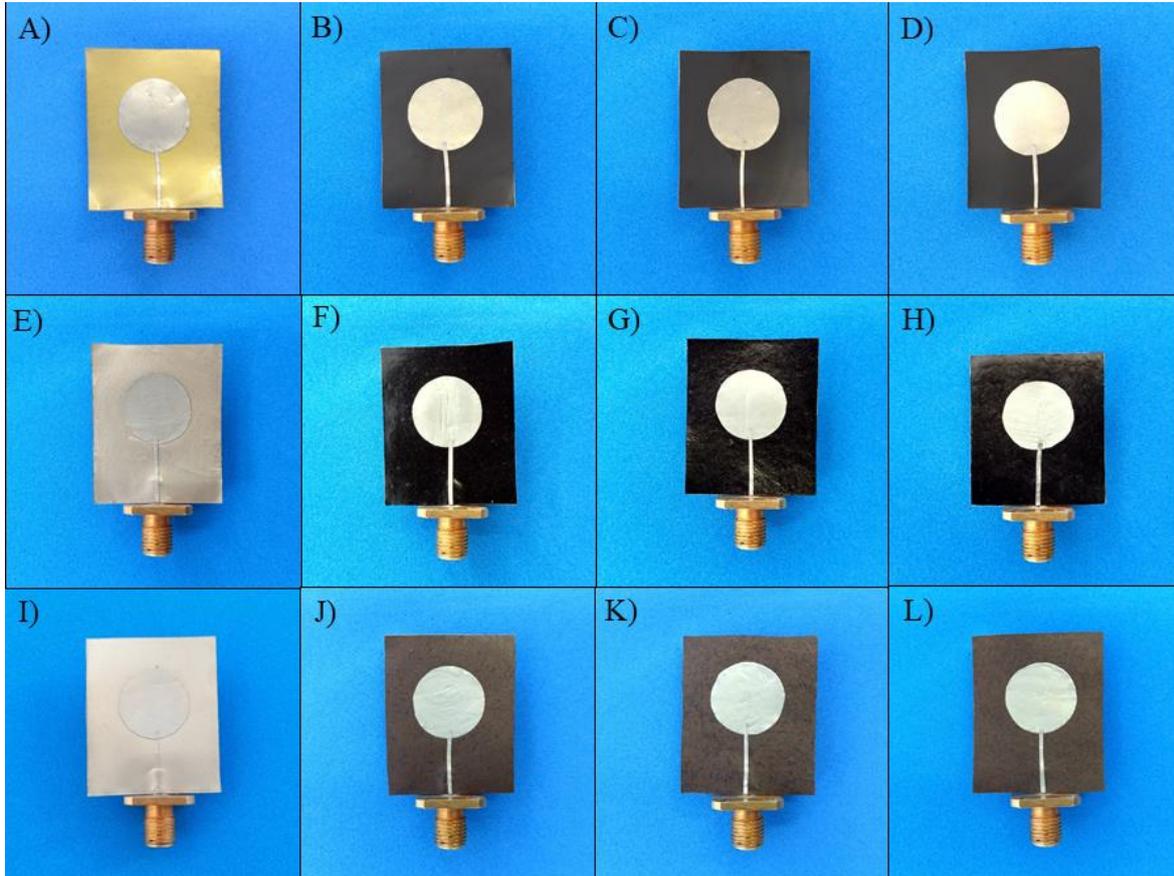


Fonte: próprio autor.

5.3 Confeção e caracterização das antenas de microfita

Todas as antenas de microfita (Figura 20) foram desenvolvidas com *patch* circular de 13 mm em um substrato retangular de 30 x 25 mm². Para avaliar a frequência de operação desses dispositivos, foram realizadas medidas de coeficiente de reflexão S_{11} , cujos resultados se encontram na Figura 21. Essas medidas são importantes, pois indicam qual porcentagem da energia fornecida à antena está sendo refletida. Valores próximos de zero indicam que quase toda energia está voltando para a fonte enquanto valores menores que -10 dB são altamente desejáveis (Silva *et al.*, 2017). Quando essas condições são atingidas, diz-se que as antenas estão “bem casadas” e mais de 90 % da energia fornecida nos cabos de alimentação é aceita pelo dispositivo para radiar (Tung *et al.*, 2016).

Figura 20 – Antenas de microfita obtidas com os diferentes filmes obtidos: A) ChM0, B) ChM30, C) ChM50, D) ChM80, E) ColM0, F) ColM30, G) ColM50, H) ColM80, I) BCM0, J) BCM30, K) BCM50, L) BCM80



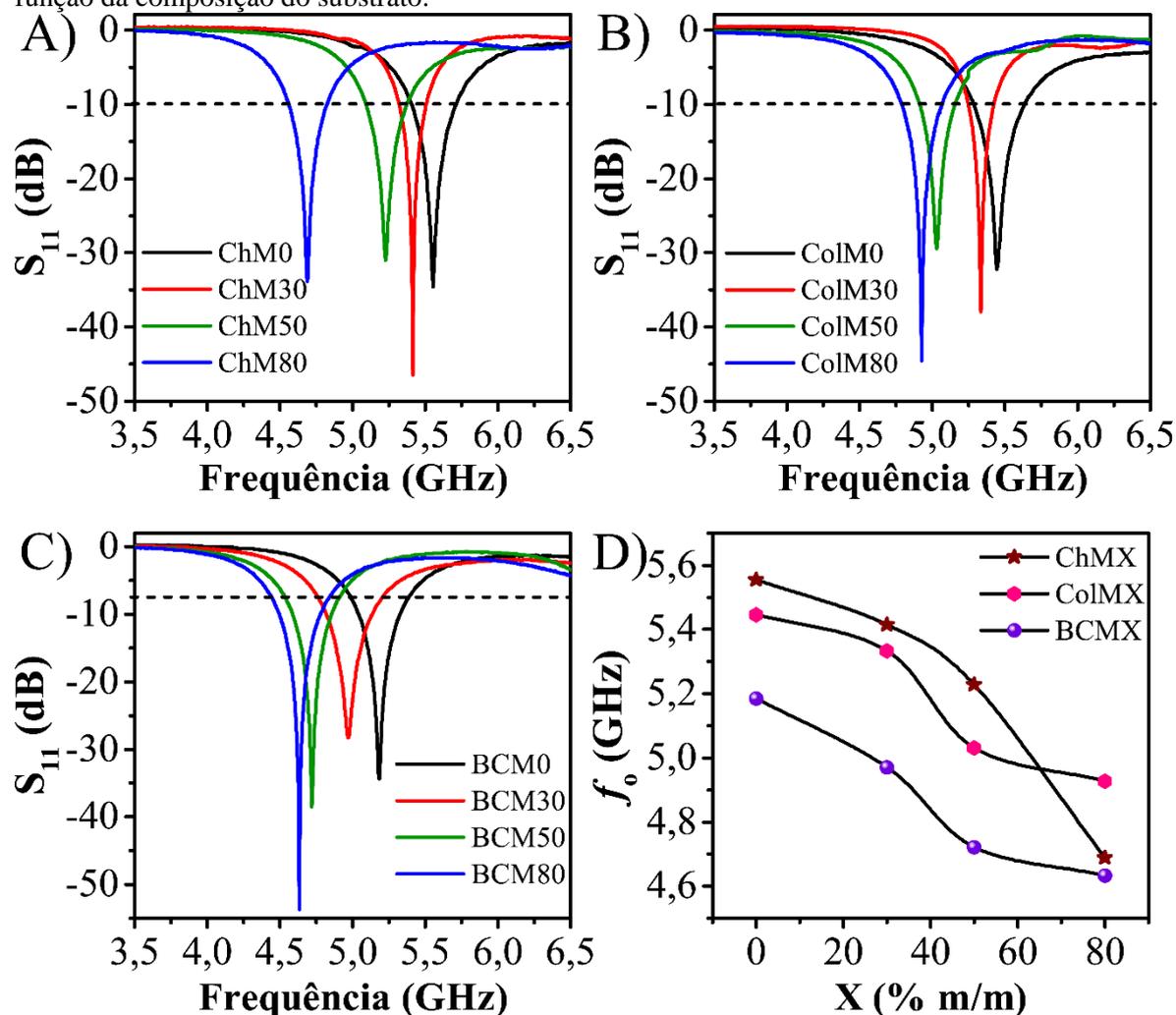
Fonte: próprio autor.

Conforme as perdas de retorno mostradas nas Figuras 21A-C, todas as amostras obtidas atingiram a condição desejada para dispositivos radiadores de micro-ondas, uma vez que elas mostraram faixas de frequência com valores de coeficiente S_{11} menores que -10 dB.

Conforme já mencionado, a f_o para uma antena de microfita pode ser calculada pela equação 6. A Tabela 3 mostra os valores obtidos por essa expressão matemática, bem como as frequências experimentais, as quais foram determinadas com referência ao menor valor de perda de retorno (coeficiente S_{11}).

$$f_o = \frac{1,8412c}{2\pi a \left\{ 1 + \frac{2h}{\pi a \epsilon_r'} \left[\ln\left(\frac{\pi a}{2h}\right) + 1,7726 \right] \right\}^{1/2} \sqrt{\epsilon_r'}} \quad (6)$$

Figura 21 – Coeficientes de reflexão S_{11} medidos para os protótipos de antenas de microfita feitos com filmes de A) quitosana, B) colágeno e C) celulose; e D) variação da frequência de operação em função da composição do substrato.



Fonte: próprio autor.

Tabela 3 – Frequências operantes calculadas e experimentais e larguras de banda para as antenas microstrip obtidas

| Amostras | f_o calc. (GHz) | f_o exp. (GHz) | Erro (%) | BW (%) |
|----------|-------------------|------------------|----------|--------|
| ChM0 | 5,89 | 5,55 | - 6,12 | 5,47 |
| ChM30 | 5,44 | 5,41 | - 0,55 | 3,40 |
| ChM50 | 5,18 | 5,23 | 0,96 | 5,35 |
| ChM80 | 4,67 | 4,69 | 0,43 | 5,58 |
| ColM0 | 5,55 | 5,44 | - 2,02 | 6,36 |
| ColM30 | 5,02 | 5,33 | 5,82 | 3,27 |
| ColM50 | 4,90 | 5,03 | 2,58 | 4,81 |
| ColM80 | 4,46 | 4,93 | 9,53 | 5,61 |
| BCM0 | 5,20 | 5,18 | - 0,39 | 5,57 |
| BCM30 | 4,98 | 4,97 | - 0,20 | 6,34 |
| BCM50 | 4,92 | 4,72 | - 4,24 | 5,65 |
| BCM80 | 4,66 | 4,63 | - 0,65 | 6,10 |

Fonte: próprio autor.

Os valores experimentais estão um tanto em concordância com os valores calculados. Em antenas de microfita com substratos pouco espessos, dois fatores afetam significativamente a f_0 (o a e a ϵ'), sendo ela inversamente proporcional a raiz quadrada de ϵ' . As antenas desenvolvidas estão em concordância com isso. O aumento da quantidade de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ nos compósitos resultou em maiores valores de ϵ' , conseqüentemente deslocando a f_0 das antenas de microfita para valores mais baixos. Uma grande vantagem disso é a possibilidade de miniaturização das antenas, uma vez que dessa forma é possível conseguir antenas operando em menores frequências sem necessidade de aumentar o seu tamanho.

A Figura 21D mostra a f_0 para as antenas em função da composição de seus substratos, mantendo-se uma mesma matriz. É notável que é possível ajustar a frequência de operação das antenas de microfita apenas alterando o conteúdo do seu substrato. A matriz de quitosana mostrou a mais larga ajustabilidade com a composição, sendo possível variar f_0 de 5,55 a 4,69 GHz, alterando de 0 a 80% o conteúdo de magnetita distribuído nesse polímero.

Costuma-se definir uma região de frequência em que uma antena pode operar, mantendo-se a sua performance em relação a determinadas características, conforme um padrão específico. Tomando por padrão o coeficiente S_{11} com um valor de pelo menos -10 dB, as larguras de banda das antenas de microfita obtidas estão mostradas na Tabela 3, as quais foram calculadas pela equação 8, onde Δf é o módulo da diferença entre as duas frequências para o qual $S_{11} = -10$ dB e f_0 é a frequência com menor S_{11} .

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} \quad (8)$$

Ao contrário do que se poderia esperar pelo aumento de ϵ' devido à adição de magnetita nas matrizes, não houve redução significativa na largura de banda dos dispositivos. Para os compósitos de quitosana e de colágeno, a progressiva adição de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ melhorou a largura de banda dos dispositivos. Isso ocorre por contribuição das propriedades magnéticas desse material disperso, o qual aumenta a permeabilidade dos compósitos (Sharifi e Rezaei, 2017; Yousefi, Mohajer-Iravaní e Ramahi, 2007).

Uma das aplicações possíveis para as antenas projetadas nesse trabalho seria em redes locais sem fio (WLAN) em curtas distâncias, como o *wi-fi*, as quais possuem uma faixa

de frequência de operação baixa (entre 2,4 e 2,48 GHz) e uma faixa alta (entre 5,15 e 5,8 GHz) (Jose e Suganthi, 2015). Para operações nessa faixa alta, os filmes de quitosana com 0-50 % de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$, os de colágeno com 0-30% da fase dispersa e o filme de celulose sem NPMs são aplicáveis. Contudo, isso não significa que os demais dispositivos não possam ser aplicados nessa faixa, já que as suas propriedades podem ser ajustadas com o campo magnético. Além disso, as f_o estão contidas na banda C, cuja é utilizada em várias outras aplicações. As f_o desses dispositivos os tornam aplicáveis em comunicações de segurança pública e em serviços de rádio em astronomia (Bhardwaj *et al.*, 2016).

6 CONCLUSÃO

A síntese e funcionalização das nanopartículas de Fe_3O_4 , bem como a avaliação das propriedades físico-químicas dos coloides preparados e a obtenção de nanobiocompósitos com sua dispersão nas matrizes quitosana, colágeno e celulose ocorreram com êxito. Os três coloides obtidos apresentaram massa específica e viscosidade próximos, mas foi possível constatar diferenças na tensão superficial e nas propriedades dielétricas.

A adição de $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ às matrizes poliméricas naturais permitiu a obtenção de compósitos com boa dispersão e homogeneidade, o que foi indicado pela microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia de energia dispersiva. Além disso, o processo de obtenção dos compósitos conservou a integridade das fases, o que foi indicado pelos resultados de FTIR e de DRX. Os resultados de TGA dos filmes mostraram ainda que poucas perdas de massa ocorrem nos compósitos em temperaturas comuns de uso, nas quais ocorrem apenas perda de água. Para aplicações em temperaturas mais elevadas, o compósito celulose- $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ foi menos estável, enquanto o compósito colágeno- $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ mostrou a menor perda de massa.

A espectroscopia de impedância permitiu verificar que os compósitos apresentam propriedades interessantes para aplicação em dispositivos como antenas de microlinha. Os valores de ϵ' de todos os compósitos estiveram na faixa 2,2-12 em frequências acima de 1GHz, foram dependentes da quantidade de preenchimento na matriz e sofreram decréscimo com o aumento da frequência de operação. Com exceção dos compósitos de celulose, todos os demais filmes obtidos apresentaram perdas dielétricas com comportamento unicamente decrescentes com o aumento da frequência, favorecendo sua aplicação em dispositivos de altas frequências.

Protótipos de antenas de microfita com boas perdas de retorno e larguras de banda foram obtidos. Os substratos utilizados permitiram ajustar a frequência de operação por sua composição. As antenas feitas com quitosana- $\text{Fe}_3\text{O}_4@b\text{PEI}$ mostraram a melhor ajustabilidade. Esses resultados mostram que os compósitos obtidos são candidatos adequados para aplicação na comunicação sem fio de dispositivos na frequência de micro-ondas, haja visto seu processamento amigável ao meio-ambiente e barato, as boas propriedades dielétricas, a flexibilidade, a leveza e a biodegradabilidade.

7 PERSPECTIVAS

Afim de se aprofundar o estudo dos nanobiocompósitos obtidos, pretende-se ainda:

- Realizar testes de resistência mecânica dos filmes;
- Avaliar o comportamento dielétrico dos nanobiocompósitos por espectroscopia de impedância na região de radiofrequência e em função da temperatura.
- Avaliar o comportamento das antenas de microfita obtidas sob influência de um campo magnético.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, Z. Polymer Dielectric Materials. *In: SILAGHI, M. A. (Ed.). . Dielectric Material.* [s.l.] InTech, 2012. .
- ALI-ZADE, R. A. Influence of Magnetic Field on Dielectric Permittivity of Nanocomposites on the Base of Polymeric Matrix: Collagen, Polystyrole, and Magnetite Nanoparticles. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 51, n. 7, p. 1–8, jul. 2015.
- ALLIRAJA, C.; RAO, J. R.; THANIKAIVELAN, P.; NARAYANAN, N. T.; AJAYAN, P. M.; THANIKAIVELAN, P.; AJAYAN, P. M.; THANIKAIVELAN, P.; RAMAKRISHNA, S.; LUO, H.-K. Magnetic collagen fibers stabilized using functional iron oxide nanoparticles in non-aqueous medium. **RSC Adv.**, v. 5, n. 27, p. 20939–20944, 20 fev. 2015.
- ALQADAMI, A. S. M.; JAMLOS, M. F.; LAGO, H.; BABARINDE, O. J. **Bandwidth enhancement of a microstrip antenna array using magneto-dielectric polymer substrate (PDMS-Fe$\times 3$/O$\times 4$)** 2014 IEEE Symposium on Wireless Technology and Applications (ISWTA). **Anais...IEEE**, set. 2014
- ANDRADE NETO, D. M. **Magnetic Ressonance Imaging Contrast Agents obtained by fast sonochemistry approach.** [s.l.] Universidade Federal do Ceará - UFC, 2016.
- ANDRADE NETO, D. M. *et al.* Rapid Sonochemical Approach Produces Functionalized Fe₃O₄ Nanoparticles with Excellent Magnetic, Colloidal, and Relaxivity Properties for MRI Application. **The Journal of Physical Chemistry C**, p. acs.jpcc.7b04941, 25 out. 2017.
- AUGUSTINE, R.; KALAPPURA, U. G.; LAHEURTE, J.-M.; MATHEW, K. T. Biocompatibility study of beta tricalcium phosphate bioceramics and chitosan biopolymer and their use as phantoms for medical imaging applications. **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 51, n. 12, p. 2923–2927, 1 dez. 2009.
- AUGUSTINE, R.; KALAPPURA, U. G.; MATHEW, K. T. Biocompatibility study of hydroxyapatite-chitosan composite for medical applications at microwave frequencies. **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 50, n. 11, p. 2931–2934, 1 nov. 2008.
- BALANIS, C. A. **Antenna theory: analysis and design.** 3. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- BATALIOTO, F.; BARBERO, G.; SEHNEM, A. L.; FIGUEIREDO NETO, A. M. Electric response of a magnetic colloid to periodic external excitation for different nanoparticles concentrations: Determination of the particles' effective charge. **Journal of Applied Physics**, v. 120, n. 5, p. 54304, 7 ago. 2016.
- BHARDWAJ, D.; SARASWAT, S.; GULATI, G.; SHEKHAR, S.; JOSHI, K.; SHARMA, K. **Dual band multi frequency rectangular patch microstrip antenna with flyswatter shaped slot for wireless systems** 2016
- BHATT, A. S.; KRISHNA BHAT, D.; SANTOSH, M. S. Electrical and magnetic

properties of chitosan-magnetite nanocomposites. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 8, p. 2078–2082, 2010.

BIBIKOV, S. B.; KULIKOVSKIJ, E. I.; SHARAFIEV, R. S.; BYCHKOVA, A. V.; OL'KHOV, A. A. **Nanocomposites for antenna-feeder systems** 2013 IX International Conference on Antenna Theory and Techniques. **Anais...IEEE**, set. 2013

BONILLA, J.; SOBRAL, P. J. A. Investigation of the physicochemical, antimicrobial and antioxidant properties of gelatin-chitosan edible film mixed with plant ethanolic extracts. **Food Bioscience**, v. 16, p. 17–25, dez. 2016.

CALLISTER, W. D. .; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 9. ed. United States of American: John Wiley & Sons, 2014.

CAMPBELL, N. A. **Biology**. 4. ed. Saint-Laurent, Montreal: Éditions du Renouveau Pédagogique Inc., 1996.

CARDENAS, G.; MIRANDA, S. P. FTIR and TGA studies of chitosan composite films. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 49, n. 4, p. 291–295, dez. 2004.

CASTRO, J.; MORALES, C.; WELLER, T.; WANG, J.; SRIKANTH, H. **Synthesis and characterization of low-loss Fe$_3$O$_4$-PDMS magneto-dielectric polymer nanocomposites for RF applications** WAMICON 2014. **Anais...IEEE**, jun. 2014

CHEEMA, H. M.; SHAMIM, A. The last barrier: on-chip antennas. **IEEE Microwave Magazine**, v. 14, n. 1, p. 79–91, jan. 2013.

CHEN, J.; LI, L.; YI, R.; XU, N.; GAO, R.; HONG, B. Extraction and characterization of acid-soluble collagen from scales and skin of tilapia (*Oreochromis niloticus*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 66, p. 453–459, 2016.

COBOS, M.; GONZÁLEZ, B.; FERNÁNDEZ, M. J.; FERNÁNDEZ, M. D. Chitosan-graphene oxide nanocomposites: Effect of graphene oxide nanosheets and glycerol plasticizer on thermal and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 30, p. 45092, 10 ago. 2017.

DABABNEH, M. S.; AYOUB, N. Y.; ODEH, I.; LAHAM, N. M. Viscosity, resistivity and surface tension measurements of Fe₃O₄ ferrofluid. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 125, n. 1–2, p. 34–38, 1993.

DALKILIC, A. S.; KÜÇÜKYILDIRIM, B. O.; AKDOGAN EKER, A.; ÇEBI, A.; TAPAN, S.; JUMPHOLKUL, C.; WONGWISES, S. Experimental investigation on the viscosity of Water-CNT and Antifreeze-CNT nanofluids. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 80, p. 47–59, 2017.

DIMA, J. B.; SEQUEIROS, C.; ZARITZKY, N. Chitosan from Marine Crustaceans: Production, Characterization and Applications. *In: Biological Activities and Application of Marine Polysaccharides*. [s.l.] InTech, 2017. .

DUARTE, E. B.; CHAGAS, B. S. DAS; ANDRADE, F. K.; BRÍGIDA, A. I. S.;

- BORGES, M. F.; MUNIZ, C. R.; SOUZA FILHO, M. DE S. M.; MORAIS, J. P. S.; FEITOSA, J. P. A.; ROSA, M. F. Production of hydroxyapatite–bacterial cellulose nanocomposites from agroindustrial wastes. **Cellulose**, v. 22, n. 5, p. 3177–3187, 21 out. 2015.
- EL-RASHIDY, A. A.; GAD, A.; ABU-HUSSEIN, A. E.-H. G.; HABIB, S. I.; BADR, N. A.; HASHEM, A. A. Chemical and biological evaluation of Egyptian Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*) fish scale collagen. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 79, p. 618–626, 2015.
- FANG, D. G. **Antenna theory and microstrip antennas**. Boca Raton: CRC Press, 2010.
- FAO. **FAO Fisheries & Aquaculture - Cultured Aquatic Species Information Programme - *Oreochromis niloticus* (Linnaeus, 1758)**. Disponível em: <http://www.fao.org/fishery/static/Yearbook/YB2015_CD_Master/navigation/index_intro_e.htm>. Acesso em: 19 jan. 2018.
- FIGUEIRO, S. D.; MALLMANN, E. J. J.; GÓES, J. C.; RICARDO, N. M. P. S.; DENARDIN, J. C.; SOMBRA, A. S. B.; FECHINE, P. B. A. New ferrimagnetic biocomposite film based in collagen and yttrium iron garnet. **Express Polymer Letters**, v. 4, n. 12, p. 790–797, 2010.
- FREIRE, T. M.; DUTRA, L. M. U.; QUEIROZ, D. C.; RICARDO, N. M. P. S.; BARRETO, K.; DENARDIN, J. C.; WURM, F. R.; SOUSA, C. P.; CORREIA, A. N.; LIMA-NETO, P. DE; FECHINE, P. B. A. Fast ultrasound assisted synthesis of chitosan-based magnetite nanocomposites as a modified electrode sensor. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 760–769, out. 2016.
- FUJISAWA, S.; OKITA, Y.; FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 579–583, fev. 2011.
- GALVÃO, W. S.; NETO, D. M. A.; FREIRE, R. M.; FECHINE, P. B. A. Super-Paramagnetic Nanoparticles with Spinel Structure: A Review of Synthesis and Biomedical Applications. **Solid State Phenomena**, v. 241, p. 139–176, out. 2015.
- GEA, S.; REYNOLDS, C. T.; ROOHPUR, N.; WIRJOSENTONO, B.; SOYKEABKAEW, N.; BILOTTI, E.; PEIJS, T. Investigation into the structural, morphological, mechanical and thermal behaviour of bacterial cellulose after a two-step purification process. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 9105–9110, out. 2011.
- GIANNAKAS, A.; GRIGORIADI, K.; LEONTIOU, A.; BARKOULA, N.-M.; LADAVOS, A. Preparation, characterization, mechanical and barrier properties investigation of chitosan–clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, p. 103–111, 2014.
- GROSSE, C.; DELGADO, A. V. Dielectric dispersion in aqueous colloidal systems. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 15, n. 3, p. 145–159, 2010.
- HESTRIN, S.; SCHRAMM, M. Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*. II. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose. **The**

Biochemical journal, v. 58, n. 2, p. 345–52, 1 out. 1954.

HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A.; SILLANP, M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. **Water Research**, v. 91, p. 156–173, 2016.

HUBER, T.; MUSSIG, J.; CURNOW, O.; PANG, S.; BICKERTON, S.; STAIGER, M. P. A critical review of all-cellulose composites. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 3, p. 1171–1186, 21 fev. 2012.

IFUKU, S.; TSUJI, M.; MORIMOTO, M.; SAIMOTO, H.; YANO, H. Synthesis of Silver Nanoparticles Templated by TEMPO-Mediated Oxidized Bacterial Cellulose Nanofibers. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 9, p. 2714–2717, 14 set. 2009.

ISSA, B.; OBAIDAT, I.; ALBISS, B.; HAIK, Y. Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 11, p. 21266–21305, 25 out. 2013.

IYENGAR, S. J.; JOY, M.; GHOSH, C. K.; DEY, S.; KOTNALA, R. K.; GHOSH, S. Magnetic, X-ray and Mössbauer studies on magnetite/maghemite core–shell nanostructures fabricated through an aqueous route. **RSC Adv.**, v. 4, n. 110, p. 64919–64929, 18 nov. 2014.

JIN, E.; GUO, J.; YANG, F.; ZHU, Y.; SONG, J.; JIN, Y.; ROJAS, O. J. On the polymorphic and morphological changes of cellulose nanocrystals (CNC-I) upon mercerization and conversion to CNC-II. **Carbohydrate Polymers**, v. 143, p. 327–335, 2016.

JOSE, S. K. .; SUGANTHI, S. Circular-Rectangular Microstrip Antenna for Wireless Applications. **International Journal of Microwaves Applications**, v. 4, n. 1, p. 6–10, 2015.

JUNG, Y. H. *et al.* High-performance green flexible electronics based on biodegradable cellulose nanofibril paper. **Nature Communications**, v. 6, 2015.

KHALEDUZZAMAN, S. S.; MAHBUBUL, I. M.; SHAHRUL, I. M.; SAIDUR, R. Effect of particle concentration, temperature and surfactant on surface tension of nanofluids. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 49, p. 110–114, 2013.

KLOSTER, G. A.; MARCOVICH, N. E.; MOSIEWICKI, M. A. Composite films based on chitosan and nanomagnetite. **European Polymer Journal**, v. 66, p. 386–396, maio 2015.

KOLHATKAR, A.; JAMISON, A.; LITVINOV, D.; WILLSON, R.; LEE, T. Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 8, p. 15977–16009, 31 jul. 2013.

KYZAS, G. Z.; LAZARIDIS, N. K. Reactive and basic dyes removal by sorption onto chitosan derivatives. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 331, n. 1, p. 32–39, mar. 2009.

LI, J.; LI, G. The thermal behavior of collagen in solution: Effect of glycerol and 2-

propanol. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48, n. 2, p. 364–368, mar. 2011.

LI, X.; PAIER, J. Adsorption of Water on the Fe₃O₄ (111) Surface: Structures, Stabilities, and Vibrational Properties Studied by Density Functional Theory. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 2, p. 1056–1065, 21 jan. 2016.

LIU, H.; HUANG, K. Structural Characteristics of Extracted Collagen from Tilapia (*Oreochromis mossambicus*) Bone: Effects of Ethylenediaminetetraacetic Acid Solution and Hydrochloric Acid Treatment. **International Journal of Food Properties**, v. 19, n. 1, p. 63–75, 2 jan. 2016.

LIU, W.; TIAN, Z.; LI, C.; LI, G. Thermal denaturation of fish collagen in solution: A calorimetric and kinetic analysis. **Thermochimica Acta**, v. 581, p. 32–40, abr. 2014.

LODHI, G.; KIM, Y.-S.; HWANG, J.-W.; KIM, S.-K.; JEON, Y.-J.; JE, J.-Y.; AHN, C.-B.; MOON, S.-H.; JEON, B.-T.; PARK, P.-J. Chitooligosaccharide and its derivatives: preparation and biological applications. **BioMed research international**, v. 2014, p. 654913, 3 mar. 2014.

LUO, H.; XIONG, G.; HU, D.; REN, K.; YAO, F.; ZHU, Y.; GAO, C.; WAN, Y. Characterization of TEMPO-oxidized bacterial cellulose scaffolds for tissue engineering applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, n. 1, p. 373–379, dez. 2013.

MALAESCU, I.; MARIN, C. N. Dielectric Behavior of Some Ferrofluids in Low-Frequency Fields. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 251, n. 1, p. 73–77, 1 jul. 2002.

MALLMANN, E. J. J. **Obtenção de um novo compósito biológico com propriedades magnéticas**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2010.

MALLMANN, E. J. J.; GOES, J. C.; FIGUEIRO, S. D.; RICARDO, N. M. P. S.; DENARDIN, J. C.; SOMBRA, A. S. B.; MAIA, F. J. N.; MAZZETO, S. E.; FECHINE, P. B. A. Microstructure and magneto-dielectric properties of the chitosan/gelatin-YIG biocomposites. **Express Polymer Letters**, v. 5, n. 12, p. 1041–1049, 2011.

MARIA V, D.; BERNAL, C.; FRANCOIS, N. J.; FRANCOIS, N. J. Development of Biodegradable Films Based on Chitosan/Glycerol Blends Suitable for Biomedical Applications. **Journal of Tissue Science & Engineering**, v. 7, n. 3, 10 dez. 2016.

MARTÍNEZ ÁVILA, H.; SCHWARZ, S.; FELDMANN, E.-M.; MANTAS, A.; BOMHARD, A. VON; GATENHOLM, P.; ROTTER, N. Biocompatibility evaluation of densified bacterial nanocellulose hydrogel as an implant material for auricular cartilage regeneration. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 98, n. 17, p. 7423–7435, 28 set. 2014.

MATEI, G.; AIRINEI, A.; CREANGA, D.-E. Submicron Structure in Biocompatible Ferrofluids. v. 109, 2006.

MATET, M.; HEUZEY, M.-C.; POLLET, E.; AJJI, A.; AVÉROUS, L. Innovative thermoplastic chitosan obtained by thermo-mechanical mixing with polyol plasticizers.

Carbohydrate Polymers, v. 95, n. 1, p. 241–251, 2013.

MELONE, L.; ROSSI, B.; PASTORI, N.; PANZERI, W.; MELE, A.; PUNTA, C. TEMPO-Oxidized Cellulose Cross-Linked with Branched Polyethyleneimine: Nanostructured Adsorbent Sponges for Water Remediation. **ChemPlusChem**, v. 80, n. 9, p. 1408–1415, set. 2015.

MIRABEDINI, M.; KASSAEI, M. Z.; POORSADEGHI, S. Novel Magnetic Chitosan Hydrogel Film, Cross-Linked with Glyoxal as an Efficient Adsorbent for Removal of Toxic Cr(VI) from Water. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 42, n. 1, p. 115–124, 9 jan. 2017.

MOON, R. J. *et al.* Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941, 2011.

MORAIS LIMA, M. DE; BIANCHINI, D.; GUERRA DIAS, A.; ROSA ZAVAREZE, E. DA; PRENTICE, C.; SILVEIRA MOREIRA, A. DA. Biodegradable films based on chitosan, xanthan gum, and fish protein hydrolysate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 23, 15 jun. 2017.

MORALES, C. A. **Magneto-Dielectric Polymer Nanocomposite Engineered Substrate for RF and Microwave Antennas**. [s.l.] University of South Florida, 2011.

MORALES, C.; DEWDNEY, J.; PAL, S.; SKIDMORE, S.; STOJAK, K.; SRIKANTH, H.; WELLER, T.; WANG, J. Tunable Magneto-Dielectric Polymer Nanocomposites for Microwave Applications. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 59, n. 2, p. 302–310, fev. 2011.

MOREL, A.-L.; NIKITENKO, S. I.; GIONNET, K.; WATTIAUX, A.; LAI-KEE-HIM, J.; LABRUGERE, C.; CHEVALIER, B.; DELERIS, G.; PETIBOIS, C.; BRISSON, A.; SIMONOFF, M. Sonochemical Approach to the Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ Core-Shell Nanoparticles with Tunable Properties. **ACS Nano**, v. 2, n. 5, p. 847–856, maio 2008.

MORENO, S.; BANIASADI, M.; MOHAMMED, S.; MEJIA, I.; CHEN, Y.; QUEVEDO-LOPEZ, M. A.; KUMAR, N.; DIMITRIJEVICH, S.; MINARY-JOLANDAN, M. Biocompatible Collagen Films as Substrates for Flexible Implantable Electronics. **Advanced Electronic Materials**, v. 1, n. 9, p. 1500154, 1 set. 2015.

MUHAMAD, W. A. W.; NGAH, R.; JAMLOS, M. F.; SOH, P. J.; JAMLOS, M. A.; LAGO, H. Antenna array bandwidth enhancement using polymeric nanocomposite substrate. **Applied Physics A**, v. 122, n. 4, p. 426, 21 abr. 2016.

MUNASINGHE, K. A.; SCHWARZ, J. G.; WHITTAKER, M. Utilization of Chicken By-Products to Form Collagen Films. **Journal of Food Processing**, v. 2015, p. 1–6, 22 fev. 2015.

MURSHED, S. M. S.; ESTELLÉ, P. A state of the art review on viscosity of nanofluids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1134–1152, 2017.

MUYONGA, J. H.; COLE, C. G. B.; DUODU, K. G. Characterisation of acid soluble collagen from skins of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*). **Food Chemistry**, v.

85, n. 1, p. 81–89, mar. 2004.

NAM, S.; FRENCH, A. D.; CONDON, B. D.; CONCHA, M. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I β and cellulose II. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 1–9, 2016.

NASCIMENTO, E. S. DO; LIMA, H. L. S.; ARAÚJO BARROSO, M. K. DE; BRÍGIDA, A. I. S.; ANDRADE, F. K.; FÁTIMA BORGES, M. DE; MORAIS, J. P. S.; MUNIZ, C. R.; FREITAS ROSA, M. DE. Mesquite (*Prosopis juliflora* (Sw.)) Extract is an Alternative Nutrient Source for Bacterial Cellulose Production. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 10, n. 1, p. 63–70, 1 fev. 2016.

NEGREA, P.; CAUNII, A.; SARAC, I.; BUTNARIU, M. The study of infrared spectrum of chitin and chitosan extract as potential sources of biomass. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 10, n. 4, p. 1129–1138, 2015.

PERIAYAH, M. H.; HALIM, A. S.; SAAD, A. Z. M. Chitosan: A Promising Marine Polysaccharide for Biomedical Research. **Pharmacognosy reviews**, v. 10, n. 19, p. 39–42, 2016.

QIU, K.; NETRAVALI, A. N. A Review of Fabrication and Applications of Bacterial Cellulose Based Nanocomposites. **Polymer Reviews**, v. 54, n. 4, p. 598–626, 2 out. 2014.

QUINLAN, E.; LÓPEZ-NORIEGA, A.; THOMPSON, E.; KELLY, H. M.; CRYAN, S. A.; O'BRIEN, F. J. Development of collagen-hydroxyapatite scaffolds incorporating PLGA and alginate microparticles for the controlled delivery of rhBMP-2 for bone tissue engineering. **Journal of Controlled Release**, v. 198, p. 71–79, jan. 2015.

RĂCUCIU, M.; CREANGĂ, D. E.; AIRINEI, A. Citric-acid-coated magnetite nanoparticles for biological applications. **The European Physical Journal E**, v. 21, n. 2, p. 117–121, 27 out. 2006.

RAHMAN, A.; ISLAM, M. T.; SINGH, M. J.; MISRAN, N. Sol–gel synthesis of transition-metal doped ferrite compounds with potential flexible, dielectric and electromagnetic properties. **RSC Adv.**, v. 6, n. 88, p. 84562–84572, 6 set. 2016.

RAJNAK, M. *et al.* Dielectric response of transformer oil based ferrofluid in low frequency range. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 3, p. 34313, 21 jul. 2013.

RIVERO, S.; GARCÍA, M. A.; PINOTTI, A. Crosslinking capacity of tannic acid in plasticized chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 270–276, 2010.

ROBERT, R.; KOWALSKI, E. L.; GOMES, D. DE M. Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 3, p. 3307, 2008.

SAITO, T.; KIMURA, S.; NISHIYAMA, Y.; ISOGAI, A. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 8, p. 2485–2491, ago. 2007.

SANTOS, S. M.; CARBAJO, J. M.; QUINTANA, E.; IBARRA, D.; GOMEZ, N.; LADERO, M.; EUGENIO, M. E.; VILLAR, J. C. Characterization of purified bacterial

cellulose focused on its use on paper restoration. **Carbohydrate Polymers**, v. 116, p. 173–181, fev. 2015.

SCHWARZ, G. A theory of the low-frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution 1,2. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 12, p. 2636–2642, dez. 1962.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, out. 1959.

SHARIFI, M.; REZAEI, P. DESIGNING AND MODELING OF COMPACT MICROSTRIP ANTENNAS USING NEW NANOCOMPOSITE MATERIALS. v. 12, n. 23, 2017.

SILVA, A. L. DA. **Nanobiocompósitos superparamagnéticos para aplicação como antenas ressoadoras dielétricas**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2014.

SILVA, A. L. DA; SILVA, L. R. R. DA; CAMARGO, I. DE A.; AGOSTINI, D. L. DA S.; DENARDIN, J. C.; ROSA, D. DOS S.; MELE, G.; OLIVEIRA, D. L. V. DE; FECHINE, P. B. A.; MAZZETTO, S. E. Superparamagnetic nano-biocomposites for application as dielectric resonator antennas. **Materials Chemistry and Physics**, v. 185, p. 104–113, 2017.

SILVIPRIYA, K. S. .; KUMAR, K. K. .; KUMAR, B. D. .; JOHN, A. .; LAKSHMANAN, P. Fish processing waste: a promising source of type-I collagen. **Current Trends in Biotechnology and Pharmacy**, v. 10, n. 4, p. 374–383, 2016.

SINGHA, S.; THOMAS, M. J. Permittivity and Tan Delta Characteristics of Epoxy Nanocomposites in the Frequency Range of 1 MHz–1 GHz. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 15, n. 1, 2008.

SIONKOWSKA, A.; SKRZYNSKI, S.; SMIECHOWSKI, K.; KOLODZIEJCZAK, A. The review of versatile application of collagen. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 28, n. 1, p. 4–9, 1 jan. 2017.

SOMBRA, A. S. B.; FECHINE, P. B. A.; FERREIRA, J. C. G.; FIGUEIRÓ, S. D.; RICARDO, NÁGILA MARIA PONTES SILVA; MALLMANN, E. J. J. **Obtenção de antenas de microlinha a partir de biocompósitos dielétricos e magnéticos** Brazil, 2011.

SOUZA, N. D. G.; FREIRE, R. M.; CUNHA, A. P.; SILVA, M. A. S. DA; MAZZETTO, S. E.; SOMBRA, A. S. B.; DENARDIN, J. C.; RICARDO, N. M. P. S.; FECHINE, P. B. A. New magnetic nanobiocomposite based in galactomannan/glycerol and superparamagnetic nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 156, p. 113–120, abr. 2015.

SRIVASTAVA, S.; KHANDELWAL, A.; SHARMA, S. Microstrip Patch Antenna: A Survey. **IOSR Journal of Electrical and Electronics Engineering Ver. II**, v. 9, n. 4, p. 2278–1676, 2014.

STOJAK, K.; PAL, S.; SRIKANTH, H.; MORALES, C.; DEWDNEY, J.; WELLER, T.;

- WANG, J. Polymer nanocomposites exhibiting magnetically tunable microwave properties. **Nanotechnology**, v. 22, n. 13, p. 135602, 1 abr. 2011.
- SUN, D.; ZHOU, L.; WU, Q.; YANG, S. Preliminary research on structure and properties of nano-cellulose. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 22, n. 4, p. 677–680, dez. 2007.
- SUN, H.-S.; CHIU, Y.-C.; CHEN, W.-C. Renewable polymeric materials for electronic applications. **Polymer Journal**, v. 49, n. 1, p. 61–73, 19 jan. 2017.
- SUN, L.; HOU, H.; LI, B.; ZHANG, Y. Characterization of acid- and pepsin-soluble collagen extracted from the skin of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 99, p. 8–14, 2017.
- TABARSA, T.; SHEYKHNAZARI, S.; ASHORI, A.; MASHKOUR, M.; KHAZAEIAN, A. Preparation and characterization of reinforced papers using nano bacterial cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 334–340, 2017.
- TANG, L.; CHEN, S.; SU, W.; WENG, W.; OSAKO, K.; TANAKA, M. Physicochemical properties and film-forming ability of fish skin collagen extracted from different freshwater species. **Process Biochemistry**, v. 50, n. 1, p. 148–155, 2015.
- TANVIR, S.; QIAO, L. Surface tension of Nanofluid-type fuels containing suspended nanomaterials. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, n. 1, p. 226, 2012.
- THOMAS, S.; SOBHAN, C. B. P. A review of experimental investigations on thermal phenomena in nanofluids. **Nanoscale research letters**, v. 6, n. 1, p. 377, 9 maio 2011.
- TOGHRAIE, D.; ALEMPOUR, S. M.; AFRAND, M. Experimental determination of viscosity of water based magnetite nanofluid for application in heating and cooling systems. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 417, p. 243–248, 2016.
- TUNG, T. T.; CHEN, S. J.; FUMEAUX, C.; LOSIC, D. Scalable realization of conductive graphene films for high-efficiency microwave antennas. **J. Mater. Chem. C**, v. 4, n. 45, p. 10620–10624, 17 nov. 2016.
- VAFAEI, S.; PURKAYASTHA, A.; JAIN, A.; RAMANATH, G.; BORCA-TASCIUC, T. The effect of nanoparticles on the liquid–gas surface tension of Bi_2Te_3 nanofluids. **Nanotechnology**, v. 20, n. 18, p. 185702, 6 maio 2009.
- VARGHESE, J.; DINESH, A.; NAIR, R.; MOHANAN, P.; SEBASTIAN, M. T. Dielectric, thermal and mechanical properties of zirconium silicate reinforced high density polyethylene composites for antenna applications. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, n. 17, p. 14943–14950, 2015.
- VERMA, J.; LAL, S.; NOORDEN, C. J. VAN. Nanoparticles for hyperthermic therapy: synthesis strategies and applications in glioblastoma. **International Journal of Nanomedicine**, v. 9, p. 2863, 2014.
- VURAL, M.; CROWGEY, B.; KEMPEL, L. C.; KOFINAS, P. Nanostructured flexible magneto-dielectrics for radio frequency applications. **J. Mater. Chem. C**, v. 2, n. 4, p.

756–763, 19 dez. 2014.

WANG, L.; SCHÜTZ, C.; SALAZAR-ALVAREZ, G.; TITIRICI, M.-M. Carbon aerogels from bacterial nanocellulose as anodes for lithium ion batteries. **RSC Advances**, v. 4, n. 34, p. 17549, 2014.

WU, W.; WU, Z. ; YU, T.; JIANG, CHANGZHONG ; KIM, W.-S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Sci. Technol. Adv. Mater.**, v. 16, n. 2, p. 442001, 28 abr. 2015.

XU, J.; STRANDMAN, S.; ZHU, J. X. X.; BARRALET, J.; CERRUTI, M. Genipin-crosslinked catechol-chitosan mucoadhesive hydrogels for buccal drug delivery. **Biomaterials**, v. 37, p. 395–404, jan. 2015.

YOUSEFI, L.; MOHAJER-IRAVANI, B.; RAMAHI, O. M. Enhanced Bandwidth Artificial Magnetic Ground Plane for Low-Profile Antennas. **IEEE ANTENNAS AND WIRELESS PROPAGATION LETTERS**, v. 6, 2007.

ZARGAR, V.; ASGHARI, M.; DASHTI, A. A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications. **ChemBioEng Reviews**, v. 2, n. 3, p. 204–226, 1 jun. 2015.

ZHAO, Y.; WANG, M.; YAO, J. Characterization of Colloidal Particles Using Electrical Impedance Spectroscopy in Two-electrode System with Carbon Probe. **Procedia Engineering**, v. 102, p. 322–328, 2015.

ZHONG, Q. P.; XIA, W. S. **Physicochemical Properties of Edible and Preservative Films from Chitosan/Cassava Starch/Gelatin Blend Plasticized with Glycerol**. [s.l.] Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, 2008. v. 46

ŽUPAN, J.; RENJO, M. M. Thermal and Rheological Properties of Water-based Ferrofluids and Their Applicability as Quenching Media. **Physics Procedia**, v. 75, p. 1458–1467, 2015.

APÊNDICE A – PROTOCOLO DE OBTENÇÃO, OXIDAÇÃO E NANOFIBRILAÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA

1 Obtenção

As membranas de celulose foram formadas pela bactéria *Gluconacetobacter hansenii* ATCC 23769 adquirida da Fundação André Tosello no meio proposto por Hestrin e Schramm (1954). Para isso, houve um processo de ativação da bactéria, conforme Nascimento *et al.* (2016), em caldo de manitol com 5,0 g/L de extrato de levedura, 3,0 g/L de peptona de caseína e 2,5 g/L de D-manitol, o qual foi deixado em cultivo estático por 48 h a 30 °C. Essa cultura foi, em seguida, estocada à – 80°C em mistura HS de Hestrin e Schramm (1954) e glicerol 1:4 v/v.

Para o cultivo de *G. hansenii* e obtenção da celulose, uma mistura HS foi preparada com 20,0 g/L de glicose, 5,0 g/L de peptona de caseína, 5,0 g/L de extrato de levedura, 2,7 g/L de fosfato de sódio, 1,15 g/L de ácido cítrico monohidratado e 18 g/L de ágar bacteriológico. Finalmente, a cultura estoque com a bactéria foi adicionada ao meio HS na concentração 3% v/v e deixada em cultivo estático, em placas de Petri, incubado a 30 °C por 72h.

Após esse processo as membranas formadas foram retiradas das placas, lavadas com água e, em seguida, imersas em solução 1 mol/L de NaOH por uma hora a 80 °C. Finalmente, essas membranas foram lavadas com água destilada até neutralização e secas em estufa de circulação de ar a 50 °C durante 48 h.

2 Oxidação

As membranas de celulose obtidas no processo anterior foram oxidadas conforme o método de Saito *et al.* (2007). 1g de celulose foi suspensa em 100 mL de uma mistura contendo TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) 0,001 mol/L e KBr 0,01 mol/L. A oxidação foi iniciada pela adição de NaClO 0,005 mol ao sistema a 25 °C sob agitação a 500 rpm. O pH da mistura foi ajustado para 10 com a adição de solução de NaOH 0,5 mol/L. Após agitação por 2 h, a suspensão foi lavada até neutralização e, finalmente, filtrada.

3 Nanofibrilação

Após oxidação, 1 g de celulose foi suspenso em 100 mL de água e processado em um liquidificador a 24000 rpm por 30 min, em 3 passos com intervalo de 10 minutos entre cada etapa.

APÊNDICE B – DETALHES DA OBTENÇÃO DO COLÁGENO POR VIA ÁCIDA

O colágeno utilizado nesse trabalho foi fornecido pelo Laboratório de Tecnologia da Biomassa, localizado na Embrapa Agroindústria Tropical, com o apoio do Projeto: “Embrapa-BNDES-Ações estruturantes e inovação para o fortalecimento das cadeias produtivas da Aquicultura no Brasil”.

As peles de Tilápia foram submetidas a dois pré-tratamentos, um primeiro realizado com solução NaOH 0,1 mol/L, para remoção de proteínas não colagenosas; e um segundo, realizado com etanol, para a remoção de lipídios.

Em seguida, as peles foram imersas em ácido acético 0,7 mol/L e deixadas, por 24 horas, sob agitação constante. Finalmente, o colágeno extraído no sobrenadante foi separado por um processo de purificação em seguida liofilizado.