

FIBROÍNA DA SEDA COMO AGENTE DISPERSANTE PARA FABRICAÇÃO DE FILMES TRANSPARENTES E CONDUTORES DE NANOTUBOS DE CARBONO

Caio C. Dias^{1*}, Renata C. Nome², Fernando Ely², Marisa M. Beppu³

1. Estudante de IC da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP

2. Centro de Tecnologia e Informação Renato Archer - CTI

3. Departamento de Engenharia de Materiais e Bioprocessos - FEQ-UNICAMP

Resumo:

Neste trabalho, é descrito o estudo da fibroína da seda, visando aplicá-la na fabricação de dispositivos eletrônicos. Para isso, esta foi utilizada como agente dispersante na preparação de dispersões estáveis de nanotubos de carbono de parede única. A partir da deposição dessas dispersões, foram depositados filmes condutores e transparentes. Os filmes foram depositados por spray ultrassônico e caracterizados através de medidas da resistência elétrica e da transparência no UV-Vis. Valores na faixa de 82-700 Ohm/□ e 32-78 % foram obtidos para resistência elétrica e transmitância, respectivamente.

Palavras-chave: Fibroína da Seda, Nanotubos de carbono, Eletrônica Orgânica.

Apoio financeiro: CNPq.

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UNICAMP.

Introdução:

Estudos dos últimos anos revelaram a busca de dispositivos eletrônicos “verdes”, que combinassem biocompatibilidade, biodegradabilidade, sustentabilidade, e que pudessem ser produzido em larga escala, envolvendo baixos custos. Nesse contexto, a Fibroína da Seda (SF) tem sido utilizada na confecção desses dispositivos, pois, além de combinar as propriedades citadas, ainda possui excelentes propriedades mecânicas, óticas e eletrônicas. (TAO, et. al, 2012)

A SF é uma das proteínas da seda. A sua estrutura primária consiste de Glicina, Alanina, Serina e Tirosina, e de outros aminoácidos residuais. A SF pode apresentar dois tipos de estruturas secundárias, a saber, Seda I e II. Enquanto a primeira é metaestável e solúvel em água, a outra é termodinamicamente estável e insolúvel em água. (MORAES, 2014; NOGUEIRA, 2009). Essa proteína pode ser obtida a partir dos casulos do bicho-da-seda domesticado

(*Bombyx mori*). Além da SF, os casulos também são constituídos sericina. As proporções mássicas entre a SF e a sericina são de 75% e 25%, respectivamente.

As etapas de fabricação dos dispositivos de fibroína consistem do preparo da solução de SF, obtida a partir dos casulos. Essa a solução é usualmente aplicada na confecção de filmes finos ou espessos. Antes ainda, a solução de SF pode ser ativada ou funcionalizada com dopantes orgânicos ou inorgânicos, como, por exemplo, corantes e nanopartículas metálicas.

Nos estudos de Nome (2017), foram produzidos eletrodos transparentes condutores (ETC) a partir de nanofios de prata (AgNWs) e dispersões de nanotubos de carbono de parede única (SWCNT). De acordo com Nome, esses eletrodos constituem uma nova classe de materiais que combinam propriedades como a transparência e condutividade, sendo de essenciais na confecção de algumas classes de dispositivos optoeletrônicos, por exemplo, células solares e telas sensíveis ao toque.

Neste trabalho, o objetivo principal foi produzir filmes transparentes e condutores de SWCNT usando a SF como agente dispersante em soluções aquosas. De acordo com as propriedades elétricas e óticas, esses poderão ser utilizados com ETC em eletrônica orgânica e flexível. Para isso, utilizamos a SF no preparo de dispersões de (SWCNT) em água. A hipótese era a de que a SF interagiria com os SWCNT, formando um material solúvel e estável no meio. Com essas dispersões, foram confeccionados os filmes de SWCNT, os quais foram caracterizados através da medida de resistência pelicular e da transmitância.

Metodologia:

1. Remoção da sericina (degomagem): Os casulos foram pesados, cortados e lavados em água, para a remoção de impurezas. Após, os casulos foram levados ao banho termostatizado, a 85 °C, imersos em uma solução aquosa de Na₂CO₃ (1g/L). A proporção foi de 300 mL de solução a cada 25 g de

casulos. Passados 30 minutos, os casulos foram removidos do banho e a solução foi trocada. O procedimento foi repetido, trocando-se a solução a cada novo banho. Feitas 3 lavagens com a solução salina, realiza-se uma última, por 30 minutos, nas mesmas condições, mas usando água deionizada (DI) no lugar da solução. Ao fim, os casulos foram lavados com água DI abundante.

2. Dissolução: Os casulos de SF foram desfiados e secos à temperatura ambiente. O objetivo foi facilitar a dissolução da SF. Os fios de SF foram cortados e dissolvidos em uma solução ternária de $\text{CaCl}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:2:8 molar). Assim, os fios foram colocados num béquer junto da solução ternária. Esse béquer foi recoberto com uma folha de alumínio e levado ao banho, a 85 °C por 90 minutos. Ocasionalmente, a solução foi agitada, para facilitar a dissolução. Concluído o tempo, a solução foi removida do banho e armazenada na geladeira.

3. Diálise: A diálise foi realizada em membranas, as quais foram lavadas com água DI abundante. A solução foi inserida na membrana, amarrando-se bem as extremidades, para evitar vazamentos. Essa membrana foi colocada em um béquer com água DI, e armazenada na geladeira. A cada 5 mL de solução de SF foram utilizados 75 mL de água. A diálise durou 72 horas e a água DI foi substituída a cada 24 horas.

4. Liofilização: a amostra foi liofilizada em liofilizador por cerca de 3 a 4 dias, até que a remoção de toda água.

5. Preparo das dispersões de SWCNT: Em um béquer foi colocada a SF, já pesada, e água DI. O pH da água foi ajustado até valor 12, com NaOH (1 mol/L). O béquer, em um banho de gelo, foi levado ao ultrassom de ponta, por 10 minutos. Em seguida, foram pesados os SWCNT e adicionados ao béquer, que retornou ao ultrassom, por mais 1 h. Após, a dispersão foi centrifugada por 1 h a 8000 rpm e o sobrenadante foi armazenado. Foram produzidas dispersões com diferentes proporções entre SF e SWCNT e adotada a proporção ponderal entre SWCNT e SF de 5:1.

6. Preparo dos filmes de SWCNT: A dispersão foi depositada em substratos de vidros, previamente limpos, utilizando-se um spray ultrassônico (Exactacoat, Sonotek). Diferentes filmes foram obtidos variando-se a vazão de deposição e o número de camadas.

7. Caracterização dos filmes: Os filmes foram caracterizados a partir da medida da resistência elétrica pelicular (R_s), utilizando-se

de um medidor de 4 pontas que aplica a técnica van der Pauw, e da transparência, avaliada a partir dos valores de transmitância (%T) para $\lambda=550$ nm, utilizando-se o espectrofotômetro Lambda 900, da PerkinElmer.

8. Tratamento com ácido: Os filmes foram imersos em HNO_3 (4 mol/L) por 30 minutos. Após secos, os filmes foram caracterizados.

Resultados e Discussão:

A figura a seguir ilustra as etapas de obtenção da SF liofilizada, a partir dos casulos de seda, utilizada posteriormente na produção da dispersão de SWCNT.

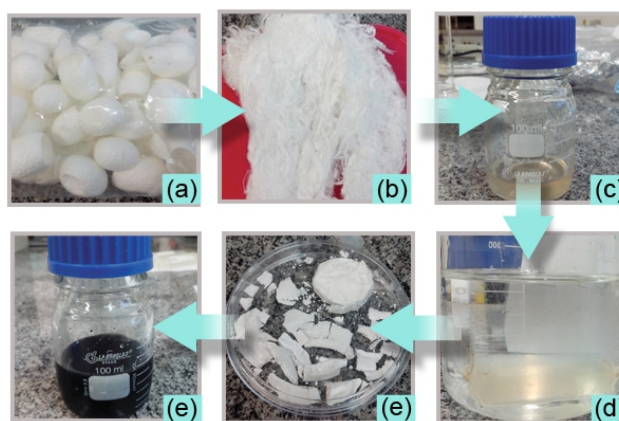


Figura 1. Etapas de obtenção da SF liofilizada, utilizada no preparo da dispersão de SWCNT em água. (a) Casulos de seda. (b) Fios de fibroína, obtidos após a degomagem e desfiagem dos casulos de seda (c) SF dissolvida em solução ternária de $\text{CaCl}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$. (d) Diálise da solução salina de SF. (e) SF liofilizada. (f) Dispersão de SWCNT.

A SF liofilizada foi utilizada como agente dispersante de SWCNT em água. Partiu-se da hipótese de que os grupos funcionais e os resíduos de aminoácido da SF interagiriam com os nanotubos de carbono, formando, assim, um material solúvel no meio aquoso. Diferentemente de outros métodos (KIM, et. al, 2009; PAN, et. al, 2015), foi utilizada a SF liofilizada, a fim de obter um controle maior da quantidade do agente dispersante. De fato, foram obtidas dispersões aquosas estáveis e homogêneas de SWCNT que permaneceram estáveis por meses. Os filmes de SWCNT foram obtidos a partir da deposição da dispersão em substratos de vidro, utilizando um spray ultrassônico. O equipamento contava com uma chapa de aquecimento, que foi mantida a 100 °C. Dois parâmetros foram variados, vazão de deposição e o número de camadas, visando-se alterar a transparência e condutividade do filme. Exemplos típicos de filmes obtidos

podem ser observados na figura 2 e sua descrição na tabela 1 abaixo.

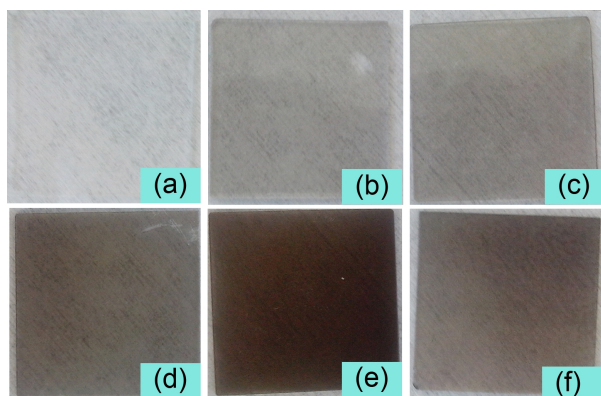


Figura 2. Filmes de SWCNT. (a) Substrato de vidro virgem. (b) Filme A. (c) Filme B. (d) Filme C. (e) Filme D. (f) Filme E.

| Filme | Vazão de deposição (mL/min) | Nº de camadas |
|-------|-----------------------------|---------------|
| A | 0,05 | 40 |
| B | 0,1 | 40 |
| C | 0,05 | 60 |
| D | 0,1 | 60 |
| E | 0,075 | 50 |

Tabela 1. Descrição dos filmes de SWCNT confeccionados por spray ultrassônico, indicando a vazão de deposição e o número de camadas.

Os filmes de A – D foram depositados em duplicata, enquanto que o filme E em triplicata. Os dados na tabela 2 são as médias dos 2 valores obtidos para os filmes de A – D e dos 3 valores obtidos para o filme E.

| Filme | R_s (Ω/\square) | %T ($\lambda=550$ nm) |
|-------|----------------------------|------------------------|
| A | 1568,0 | 72 |
| B | 647,4 | 66 |
| C | 457,4 | 53 |
| D | 300,7 | 33 |
| E | 458,7 | 48 |

Tabela 2. Resultado das medidas de resistência pelicular (R_s) e da transmitância (%T) dos filmes de SWCNT.

A análise dos resultados nos permitiu comprovar a relação diretamente proporcional entre a resistência pelicular e a transmitância dos filmes. Contudo, para a aplicação desses filmes na eletrônica orgânica, é necessário que apresentem um alto valor de transmitância e uma baixa resistência (em outras palavras, alta condutividade). O filme A apresentou um valor razoável de transmitância, porém, também se mostrou pouco condutivo. Já o filme D

apresentou baixa resistividade, mas um baixo valor de transmitância.

A partir desses resultados foi possível, ainda, avaliar a influência da vazão de deposição e do número de camadas sobre as propriedades dos filmes. O filme D, que apresentou maior condutividade e menor transparência, foi aquele produzido com elevada vazão (0,1 mL/min) e maior número de camadas (60). Já o filme A, de menor condutividade e maior resistência foi produzido com a menor vazão (0,05 mL/min) e o menor número de camadas (40). De fato, filmes produzidos com uma vazão maior e com um maior número de camadas possuem uma maior quantidade de SWCNT, e irão, por tanto, conduzir corrente elétrica com maior facilidade por efeito de percolação. Contudo, isso implica ainda em uma maior dificuldade da passagem da luz pelo filme, resultando na baixa transparência. O inverso também é verdade para filmes com, com menor quantidade de SWCNT.

Sendo uma proteína, constituída portanto de cadeias carbônicas, espera-se que SF possa atuar como um isolante elétrico nos filmes, aumentando a sua resistência pelicular. Consultando a literatura, observamos que essa proteína é solúvel em soluções concentradas de ácido. Desta forma, com o objetivo de aumentar as propriedades condutoras dos filmes, foi realizado um tratamento com ácido nítrico concentrado. Após o tratamento, foi realizada uma nova caracterização, e os resultados obtidos encontram-se na tabela 3.

| Filme | R_s (Ω/\square) | %T ($\lambda=550$ nm) |
|-------|----------------------------|------------------------|
| A | 700,0 | 78 |
| B | 425,0 | 66 |
| C | 327,0 | 50 |
| D | 82,2 | 32 |
| E | 219,7 | 50 |

Tabela 3. Resultado das medidas de resistência pelicular (R_s) e da transmitância (%T) dos filmes de SWCNT após o tratamento em ácido.

Os resultados mostram que, de fato, o tratamento em ácido diminuiu a resistência pelicular dos filmes. Os efeitos sobre a transparência, contudo, não foram tão consideráveis.

Vemos, por fim, que o filme A, após o tratamento, apresentou excelentes valores de resistência e transparência, viabilizando determinadas aplicações na eletrônica orgânica.

Conclusões:

A partir desse trabalho foi possível comprovar o uso da SF como agente dispersante de SWCNT em água, que surge como uma boa alternativa para outros dispersantes já utilizados. Essas dispersões mantiveram-se estáveis por vários meses e a partir das mesmas foi possível fabricar ETCs através da técnica de spray. Um conjunto de experimentos, variando-se vazão do spray e número de camadas depositadas, foi planejado e executado visando maximizar tanto a condutividade quanto a transmitância desses filmes. Valores na faixa de 82-700 Ohm/□ e 32-78 % foram obtidos para resistência elétrica e transmitância, respectivamente. Tais valores permitem vislumbrar aplicações em sensores e como eletrodos em displays eletroluminescentes. No entanto, estudos adicionais são necessários para atingir valores de 10-20 Ohm/□ com transmitância na ordem de pelo menos 85% visando para aplicações de mais amplo espectro em eletrônica orgânica.

Referências bibliográficas

KIM, Hun-sik et al. **PH-Sensitive Multiwalled Carbon Nanotube Dispersion with Silk Fibroins**. *Biomacromolecules*, [s.l.], v. 10, n. 1, p.82-86, 12 jan. 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/bm800896e>.

TAO, Hu; KAPLAN, David L.; OMENETTO, Fiorenzo G.. **Silk Materials - A Road to Sustainable High Technology**. *Advanced Materials*, [s.l.], v. 24, n. 21, p.2824-2837, 2 maio 2012. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201104477>.

MORAES, Mariana Agostini de. **Obtenção e caracterização de materiais micro e nanoestruturados contendo fibroína de seda combinada a outros polímeros biocompatíveis para contato com células**. 2014. 124 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

NOGUEIRA, Michelle. **Hidrogéis E Filmes De Fibroína De Seda Para Fabricação Ou Recobrimento De Biomateriais**. 2009. 126 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

NOME, Renata Cristiano. **Eletrodos transparentes condutores**. In: **VIII SEMINÁRIO EM TI DO PCI/CTI**, 2017, Campinas. p. 1 – 7.

PAN, Caixia et al. **Mechanical and biological properties of silk fibroin/carbon nanotube nanocomposite films**. *Fibers Polym*, [s.l.], v. 16, n. 8, p.1781-1787, Ago. 2015. Springer Science + Business Media. <http://dx.doi.org/10.1007/s12221-015-5185-1>.