

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.

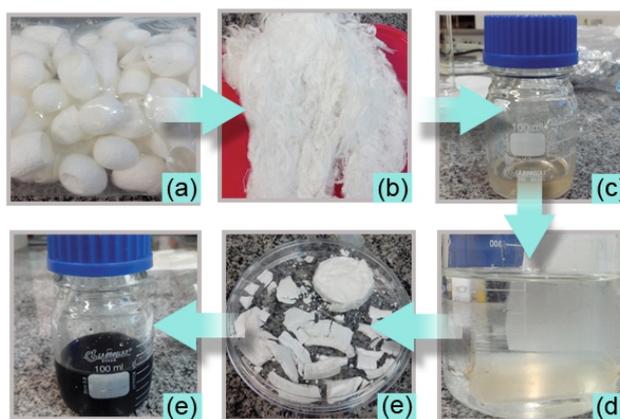


Figura 1. Etapas de obtenção da SF liofilizada, utilizada no preparo da dispersão de SWCNT em água. **(a)** Casulos de seda. **(b)** Fios de fibroína, obtidos após a degomagem e desfiagem dos casulos de seda **(c)** SF dissolvida em solução ternária de $\text{CaCl}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$.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

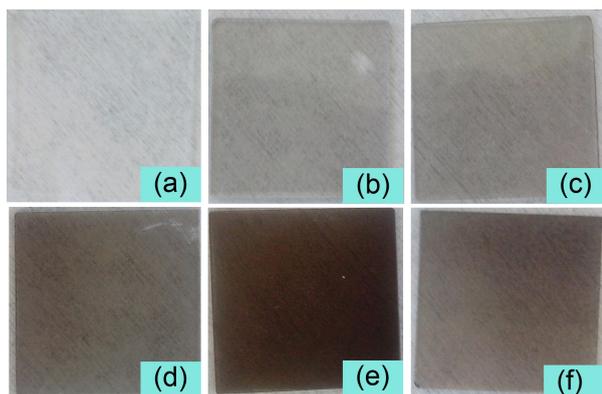


Figura 2. Filmes de SWCNT. (a) Substrato de vidro virgem. (b) Filme A. (c) Filme B. (d) Filme C. (e) Filme D. (f) Filme E.

| 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>.