

### **REINALDO ALBERTO RICCHI JÚNIOR**

#### MICROPILARES DE PVDF, MICRORREATORES DE PDMS E ACELERAÇÃO DE REAÇÕES SONOQUÍMICAS COM O TRANSDUTOR ULTRASSÔNICO DO POLÍMERO FLUORETO DE POLIVINILIDENO

Campinas 2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

#### FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

#### **REINALDO ALBERTO RICCHI JÚNIOR**

#### MICROPILARES DE PVDF, MICRORREATORES DE PDMS E ACELERAÇÃO DE REAÇÕES SONOQUÍMICAS COM O TRANSDUTOR ULTRASSÔNICO DO POLÍMERO FLUORETO DE POLIVINILIDENO

Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO REINALDO ALBERTO RICCHI JUNIOR E ORIENTADA PELO PROF. DR. JOÃO SINÉZIO DE CARVALHO CAMPOS Prof. Dr. João Sinezio de Carvalho Campos (Orientador) DEMBio / FEQ / UNICAMP – Campinas-S.P.

Campinas 2013

#### Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

 Ricchi Júnior, Reinaldo Alberto, 1976-Micropilares de PVDF, microrreatores de PDMS e aceleração de reações sonoquímicas com o transdutor ultrassônico do polímero fluoreto de polivinilideno / Reinaldo Alberto Ricchi Júnior. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.
Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
1. Microfabricação. 2. Polímeros. 3. Sonoquímica. I. Campos, João Sinézio de Carvalho,1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

#### Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: PVDF Micropillars, PDMS microreactors and acceleration of sonochemical reactions with the ultrasonic transducer of the polymer polyvinylidene fluoride Palavras-chave em inglês: Microfabrication Polymers Sonochemistry Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais Titulação: Doutor em Engenharia Química Banca examinadora: João Sinézio de Carvalho Campos [Orientador] José Alexandre Diniz Luiz Otávio Saraiva Ferreira Gerson Antonio Santarine Emanuel Carrilho Data de defesa: 22-02-2013 Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Reinaldo Alberto Ricchi Júnior e aprovada em 22 de Fevereiro de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. João Sinégio de Carvalho Campos (Orientador) FEQ/UNICAMP/Campinas-SP on Prof. Dr. José Alexandre Diniz FEECC/UNICAMP/Campinas-SP 23 Prof. Dr. Luiz Otávio Saraiva Ferreira FEM/UNICAMP/Campinas-SP 211 Prof. Dr. Gerson Antonio Santarine IGCE/UNESP/Rio Claro-SP Imanuel Com Cho Prof. Dr. Emanuel Carrilho IQ/USP/São Carlos-SP

Dedico este trabalho aos meus pais e à minha mulher, Juliana, por me ensinarem a tentar ser, a cada dia, uma pessoa melhor. Também faço uma aberta homenagem a todos os Cientistas Brasileiros que se esforçam retamente, mesmo com dificuldades, para encontrar a própria Verdade em si e na Natureza.

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus (manifestado ao mundo nas pessoas de José, Maria e Jesus) pelo dom da vida, ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida, ao Prof. João Sinézio de Carvalho Campos pela orientação da tese e cooperação final, ao Prof. Dr. José Alexandre Diniz, Diretor do Centro de Componentes Semicondutores (CCS), pela disponibilidade para utilizar as instalações e equipamentos necessários para o desenvolvimento da parte experimental desta tese. Também ao coordenador do Laboratório de Microfabricação / CNPEM / LNNano, o físico Ângelo Gobbi, bem como a Maria Helena, responsável por todo o processamento que realizamos juntos com o fotoresistes, PVDF, PDMS e SU-8. A parte das reações orgânicas foi orientada pelo Prof. Dr. Fernando Coelho do IQ / Unicamp, que sempre indicou o melhor caminho para encontrar, em meio a tantos artigos em Síntese Orgânica, as informações que seriam necessárias para esta tese. Nosso esforço no sentido de encontrar uma reação que pudesse ser acelerada em meio aquoso foi árduo e persistente, até que a ideia de fazer a reação em sistemas micelares fosse encontrada. Todas essas experiências, associadas às amizades criadas, são de inesgotável valor, e difíceis de serem registradas em palavras. Para além do texto, apenas o sincero sentimento de gratidão diante da vida, na constante procura pela verdade do ser humano e da natureza. Outro agradecimento, ainda que seja um pouco mais distante no tempo, é para o Prof. Dr. Matthieu Tubino, pela orientação da dissertação de mestrado que foi realizada no IQ / Unicamp entre 2002 e 2004, na área de História da Química. É da mistura de todas essas experiências que nasceu esta tese, em uma verdadeira "combinação equimolar" de intelectualidade, espiritualidade e vontade de trabalhar, para o Bem do País, especialmente dos mais humilhados !

#### **RESUMO**

Ricchi Jr., Reinaldo Alberto. Micropilares Construídos com o Polímero Poli(fluoreto de vinilideno) e sua Aplicação em Microrreatores Destinados a Reações em Sonoquímica. Campinas-SP: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2013. 160 p. Tese de Doutorado.

A versatilidade do polifluoreto de vinilideno (PVDF) abriu um grande número de possibilidades de pesquisa para este trabalho. Após uma completa revisão bibliográfica sobre as aplicações deste material, o transdutor ultrassônico de PVDF, acoplado a um reator e a um microreator do elastômero polidimetilsiloxano (PDMS), foi o sistema escolhido para esta tese. Tal sistema acelerou reações de Morita-Baylis-Hillman (MBH). O primeiro teste foi realizado em um reator "macroscópico" de PDMS para analisar o comportamento da reação MBH com este material. Em seguida, após o aprofundamento dos estudos, foi realizada uma reação MBHno interior do microreator, também de PDMS, e os resultados mostraram que o fenômeno de cavitação é significativamente maior neste caso, abrindo perspectivas para trabalhos futuros. Análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e de cromatografia gasosa (CG) comprovaram a eficácia do transdutor ultrassônico. Também foram fabricadas microestruturas de PVDF pela técnica de Litografia Macia por um novo processo, abrindo novas perspectivas de pesquisa.

#### PALAVRAS – CHAVE : Microfabricação ; Polímeros ; Sonoquímica

#### ABSTRACT

Ricchi Jr., Reinaldo Alberto. Micropillars Fabricated with the Polymer Poly (vinylidene fluoride) and its Application in Microreactors for Sonochemical Reactions. Campinas-SP: School of Chemical Engineering, State University of Campinas, 2013. 160 p. PhD Thesis.

The versatility of polyvinylidene fluoride (PVDF) has opened a lot of possibilities for this research work. After a literature review about the applications of this material, the PVDFultrasonic transducer coupled to a reactor and a microreactor of the elastomer polydimethylsiloxane (PDMS), was the system chosen for this thesis. Such system has accelerated reactions Morita-Baylis-Hillman (MBH). The first test was conducted in a "macroscopic" PDMS reactor to analyze the behavior of the MBH reaction with this material. Then, after further studies, the MBH reaction was performed inside the microreactor, also of PDMS, and the results showed that the phenomenon of cavitation is significantly higher in this case, opening perspectives for future work. Analysis of nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and gas chromatography (GC) demonstrated the effectiveness of the ultrasonic transducer. PVDF microstructures were also fabricated by Soft Lithography by a new process, opening new perspectives of research.

KEY WORDS : Microfabrication ; Polymers ; Sonochemistry

#### Trabalhos em Revistas Científicas

**1.** RICCHI Jr., Reinaldo Alberto., CAMPOS, João Sinézio de Carvalho, "*Electroactive Polymers and Piezoelectric Energy Harvesting Devices*", Energy Harvesting Journal, 03/06/2010

www.energy harvesting journal.com/articles/electroactive-polymers-and-piezoelectric-energy-harvesting-devices-00002310.asp?sessionid=1

2. RICCHI Jr., Reinaldo Alberto, CAMPOS, João Sinézio de Carvalho, "Amazon rainforest, electro-active papers using piezoelectric cellulose", Energy Harvesting Journal, 23/06/2010

www.energy harvesting journal.com/articles/amazon-rainforest-electro-active-papers-using-piezoelectric-cellulose-00002375.asp?sessionid=1

**3.** RICCHI Jr., Reinaldo Alberto, CAMPOS, João Sinézio de Carvalho, COELHO, Fernando, *"Ultrasonic acceleration of a Morita-Bayllis-Hillman reaction with a PVDF transducer in a PDMS reactor"*, **Artigo Submetido para a Materials Research** 

**4.** RICCHI Jr., Reinaldo Alberto, CAMPOS, João Sinézio de Carvalho, "A Química Macromolecular de Hermann Staudinger (1881 – 1965) e suas Relações com a Química Orgânica dos Séculos XIX e XX", Artigo Submetido para a Química Nova na Escola

**5.** RICCHI Jr., Reinaldo Alberto, CAMPOS, João Sinézio de Carvalho, FLACKER, Alexander, *"Electroless Ni-P Deposition in Polyvinylidene Fluoride Thin Films Through Acid Surface Treatment"*, Artigo Submetido para a Surface and Coatings Technology

6. RICCHI Jr., Reinaldo Alberto, CAMPOS, João Sinézio de Carvalho, DINIZ, José Alexandre, GOBBI, Ângelo, PIAZETTA, Maria Helena, "*PVDF Micropillars: A Simplified Process for the Microfabrication*", Artigo Submetido para a IEEE Transactions on Education

7. RICCHI Jr., Reinaldo Alberto, CAMPOS, João Sinézio de Carvalho, DINIZ, José Alexandre, GOBBI, Ângelo, PIAZETTA, Maria Helena, "*Fabrication of a Microreator with the Polymer Polyvinylidene Fluoride (PVDF)*". Artigo Submetido para a Journal of Polymer Research.

8. RICCHI Jr., Reinaldo Alberto, CAMPOS, João Sinézio de Carvalho, "Uma breve visão sobre a Química dos Polímeros no contexto da Energia Solar". Artigo Submetido para a Eclética Química.

**9.** RICCHI Jr., Reinaldo Alberto, CAMPOS, João Sinézio de Carvalho, "*The Impact of Fluoropolymers on Renewable Energy Devices*". Artigo Submetido para a Eclética Química.

#### **Trabalhos Apresentados em Congressos**

**1.** RICCHI Jr., Reinaldo. Alberto., CAMPOS, João Sinézio de Carvalho, "*The Impact of Fluoropolymers in Renewable Energy Devices*", IX Brazil – Japan International Workshop, September 2011:

http://www.nipeunicamp.org.br/brasiljapao/admin/resources/uploads/reynaldo\_ricchi1.pdf

**2.** RICCHI Jr., Reinaldo. Alberto., CAMPOS, João Sinézio de Carvalho, "*Photoactive Polymeric Blends for Solar Cells*", IX Brazil – Japan International Workshop, September 2011:

http://www.nipeunicamp.org.br/brasiljapao/admin/resources/uploads/reinaldo\_ricchi2.pdf

**3.** RICCHI Jr., Reinaldo. Alberto, CAMPOS, João Sinézio de Carvalho, "*PVDF Microchannels and Soft Lithography*", II Workshop em Microfluídica – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron / Laboratório Nacional de Nanotecnologia – Campinas – SP:

http://www.lnnano.org.br/workshopmicrofluidica/

**4.** RICCHI Jr., Reinaldo. Alberto, CAMPOS, João Sinézio de Carvalho, GOMES, Alex Linardi, ZAKIA, Maria Beny, "*Characterization of Conducting Polymer Nanocomposites with Poly(vinylidenefluoride) Used in Devices Electroluminescents*". European Polymer Congress, EPF, 2011, Granada/Espanha (Congresso):

http://www.epf2011.org/

### Sumário

# Capítulo 1

1.	Introdução e Objetivos	1	
----	------------------------	---	--

# Capítulo 2

2.	Revisão Bibliográfica	6
	2.1. Micropilares de PVDF	6
	2.2. Microfluídica e Microrreatores de PDMS	27
	2.3. Sonoquímica	39
	2.3.1. A Reação de Morita-Baylis-Hillman	47

3.	Materiais e Métodos	53
	3.1. Materiais	53
	3.2. Métodos	54
	3.2.1. Filmes Piezoelétricos de PVDF	54
	<b>3.2.2. Microrreator de PDMS</b>	59
	3.2.3. Reação de Morita-Balis-Hillman	64

### Capítulo 4

4.	Resultados e Discussão	70
	4.1. Filmes Piezoelétricos de PVDF	70
	4.2. Micropilares de PVDF	72
	4.3. Aceleração Ultrassônica da Reação MBH	76
	4.3.1. Reação do 1,4-nitrobenzaldeído, acrilato de metila, solução aquosa	
	de DABCO em 1,4 - dioxano	76
	4.3.2. Reação do 1,4-nitrobenzaldeído, acrilato de etila e DABCO, na	
	presença de uma solução aquosa $10\%$ em massa de Triton X-100	88

# Capítulo 5

5.	Conclusões e Perspectivas	95

## Capítulo 6

### 6. Referências Bibliográficas

Anexos

**98** 

108

### NOMENCLATURA E ABREVIAÇÕES

a: Aceleração	$(d^2 v/dt^2)$	
a: Aceleraçao	(d v/dt )	

a: Constante piezoelétrica de tensão mecânica
AU: Aceleração Ultrassônica
b: Constante piezoelétrica de deformação
BaTiO <sub>3</sub> : Titanato de Bário
C: Capacitância
CDCl <sub>3</sub> : Clorofórmio deuterado
CE: Eletroforese capilar (capillaryelectrophoresis)
d: Coeficiente piezoelétrico de deformação
D: Comprimento de uma barra de PDMS no solvente
D <sub>0</sub> : Comprimento de uma barra de PDMS seco
DABCO: 1,4-diazabiciclo [2.2.2.] octano
DMA: Dimetilacetamida
e: Coeficiente piezoelétrico de tensão mecânica
E: Campo Elétrico
EOF: Fluxo eletro-osmótico (electro-osmoticflow)
EWG: Grupo retirador de elétrons (eléctron withdrawing group)
f: Freqüência de oscilação

F: Força Eletrostática

FAus: Fator de aceleração da reação com ultrassom

FA: Fator de aceleração da reação sem ultrassom

*F<sub>m</sub>: Força da Mola* 

F<sub>r</sub>: Força de Restauração da mola

GPC: Cromatografia em fase gasosa (gas-phase chromatography)

HPLC: Cromatografia líquida de alta pressão (high-pressure liquid chromatography)

k: Constante da mola

l: Comprimento característico da escala do microcanal

m: Massa

MBH: Reação de Morita-Baylis-Hillman

*MEMS: Sistemas microeletromecânicos (microelectromechanical systems)* 

nm: Nanômetros

P: Polarização elétrica do material piezoelétrico

PDMS: Polidimetilsiloxano

PMN: Células polimorfonucleares (polymorphonuclear cells)

PVDF: Fluoreto de polivinilideno

P(VDF-TrFE): Copolímero de PVDF com trifluoretileno

PZT: Titanato zirconato de chumbo

q: Carga elétrica elementar

Re: Número de Reynolds

Recrit: Número de Reynolds crítico

RMN: Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

S: Entropia

S: Fator de inchamento

SU-8: Fotoresiste da Microchem usado em microfabricação

T: Temperatura (T)

U: Energia Potencial Elétrica

UV: Radiação ultravioleta

u: Velocidade característica do fluido

W: Trabalho Elétrico

x: Distância percorrida pela mola

x: Deformação (para o cálculo do coeficiente piezoelétrico)

X: Tensão mecânica

*ω*: *Frequência angular* 

 $\Delta V$ : Diferença de Potencial Elétrico

 $\varepsilon_0$ : Constante de permissividade

μ: Viscosidade dinâmica do fluido

µm:Mícrons

μL: Microlitros

ρ: Densidade do fluido

# Lista de Figuras

Figura 1. Primeiro exemplo da Fotolitografia seguida de corrosão úmida com ácido.	8
Figura 2. Etapas fundamentais da Fotolitografia e transferência de padrões.	9
Figura 3. Ilustração Esquemática para o processo de microfabricação de estruturas de	
PVDF e PDMS a partir de um molde rígido de vidro.	12
Figura 4. Aparência microscópica típica dos esferulitos de PVDF.	16
Figura 5. Estrutura esferulítica e a direção do crescimento das lamelas.	17
Figura 6. (a) Possíveis conformações para as ligações carbono-carbono no monômero de	
PVDF, (b) conformações estáveis das suas cadeias.	18
Figura 7. Cela Unitária do PVDF fase alfa	19
Figura 8. Cela Unitária do PVDF fase beta	20
Figura 9. Cela Unitária do PVDF fase gama	21
Figura 10. Cela Unitária do PVDF fase delta	22
Figura 11. Imagem obtida de um filme com monocamada de P(VDF-TrFE) depositado	
sobre grafite	23
Figura 12 (a) a (f). Microestruturas de PVDF fabricadas por Litografia Macia	26
Figura 13. Criação de Bolhas em Dispositivos Microfluídicos.	31
Figura 14. Um dispositivo microfluídico para diagnóstico usado em ensaios imunológicos.	33

Figura 15. Dispositivo microfluídico para o isolamento de PMNs do sangue humano.	34
Figura 16. Exemplos de microreatores fabricados com (a) metal, (b) cerâmica, (c)	
PDMS, (d) vidro, (e,f) silício.	38
Figura 17. Aplicações das diferentes faixas de frequência do ultrassom	40
Figura 18. Efeito da cavitação em uma fase líquida homogênea.	42
Figura 19. Efeito do Ultrassom em um sistema líquido bifásico (heterogêneo)	43
Figura 20. Estruturas das Aminas Terciárias mais usadas como catalisadores na reação	
MBH	<b>49</b>

Figura 1. Lâmina de Silício utilizada como substrato	55
Figura 2a. Fotografia do Spinner - suporte para amostra	56
Figura 2b. Fotografia do Spinner - controlador de rotação (em rpm)	56
Figura 3. A Placa Aquecedora ("Hot Plate")	57
Figura 4. Máscara de Cromo	59
Figura 5. Fotoalinhadora Carl Suss MBJ3	60
Figura 6a. Microrreator de PDMS (visão superior)	61
Figura 6b. Microrreator de PDMS (visão lateral)	62
Figura 7a. Novo Microreator de PDMS (visão superior)	63
Figura 7b. Novo Microrreator de PDMS (visão lateral)	64

Figura 8. Montagem do Sistema para Reação do 4-nitrobenzaldeído, acrilato de metila,	
solução aquosa de DABCO em 1,4-dioxano na presença do reator de PDMS	66
Figura 9. Reator de PDMS	67
Figura 10. Montagem do Sistema para Reação do 4-nitrobenzaldeído, acrilato de etila e DABCO na presença de uma solução aquosa 10% em massa de TritonX-100	68
Figura 11. Sistema Gerador de Ultrassom adaptado de um equipamento umidificador de ambiente	69

Figura 1. Ilustração Esquemática para o processo de microfabricação de estruturas de	73
PVDF a partir de um molde rígido de vidro.	
Figura 2. Micropilar de PVDF	74
Figura 3. Detalhe da Altura de um Micropilar	75
Figura 4. Representação Geral do aduto MBH com especificação dos prótons na molécula.	77
Figura 5. Espectro de RMN para o aduto contendo o grupo nitro	78
Figura 6. Espectro de RMN para o aduto contendo o grupo cloro	79
Figura 7. Espectro de RMN para o aduto contendo o grupo H	80
Figura 8. Espectro de RMN para o aduto contendo o grupo cetona	81
Figura 9. Representação Didática do Espectro de RMN para um Aduto MBH geral	82

Figura 10. Espectro de RMN da reação entre o 4-nitrobenzaldeído, acrilato de metila,	
solução aquosa de DABCO em 1,4-dioxano com a utilização do transdutor ultrassônico	83
Figura 11. Espectro de RMN da reação entre o 4-nitrobenzaldeído, acrilato de metila,	
solução aquosa de DABCO em 1,4-dioxano sem a utilização do transdutor ultrassônico	84
Figura 12. Cromatograma para a reação com utilização do transdutor ultrassônico	86
Figura 13. Cromatograma para a reação sem utilização do transdutor ultrassônico	86
Figura 14. Cromatograma para a reação sem ultrassom	88
Figura 15. Cromatograma para a reação com ultrassom no reator de PDMS	89
Figura 16. Cromatograma para a reação com ultrassom no microrreator de PDMS	89
Figura 17. Reação sem ultrassom (70 minutos)	91
Figura 18. Reação com ultrassom no reator de PDMS (70 minutos)	92
Figura 19. Reação com ultrassom no microrreator de PDMS (70 minutos)	93
Figura 20. Reação com ultrassom no microrreator de PDMS (150 minutos)	94

#### Anexos

Figura 1. Dois condutores, isolados eletricamente um do outro e do ambiente externo,	
formam um capacitor.	113
Figura 2. Origens microscópicas da polarização elétrica	115

Figura 3. Classificação dos cristais que apresentam os efeitos piezoelétrico, piroelétrico	
e ferroelétrico.	118
Figura 4. (a) relação linear entre i e E : (b) relação não linear: introdução do conceito de	
tensor.	123
Figura 5. Visualização Geométrica de um Tensor de Segunda Ordem	126
Figura 6. Convenção adotada para as direções do campo elétrico e do estiramento do	
filme	131
Figura 7. Relações termodinâmicas de todos os tensores necessários para explicar as	
propriedades mecânicas, elétricas e térmicas dos cristais.	135
Figura 8. Ilustração e legenda original das relações entre as propriedades térmicas,	
elétricas e mecânicas de um cristal.	136
Figura 9. Modelo de Oscilador: massa oscilante presa a duas molas	137

## Lista de Esquemas

Esquema 1.	44
Esquema 2.	44
Esquema 3.	45
Esquema 4.	46
Esquema 5.	49
Esquema 6.	50
Esquema 7.	52

### Lista de Tabelas

# Capítulo 2

Tabela 1. Monômeros Fluorados Usados na Produção de Fluoropolímeros	13
Tabela 2. Nomenclatura e Sigla dos Principais Fluoropolímeros	14
Tabela 3 Influência do Ultrassom em Algumas Reações MBH	51

## Capítulo 4

Tabela 1. Espessuras dos Filmes obtidos pela técnica de Spin Coating	70
Tabela 2. Espessuras dos Filmes obtidos pela técnica de Spin Coating nas novas condições experimentais	71
Tabela 3. Dados Cromatográficos das Reações com e sem Ultrassom	87
Tabela 4. Dados Cromatográficos das Reações realizadas com Triton X-100	90

#### Anexos

Tabela 1. Valores Típicos para o PVDF e outros materiais piezoelétricos	132
Tabela 2. Notações Tensoriais e Matriciais para os Efeitos Piezoelétricos Direto e	
Inverso	133

### Capítulo 1 - Introdução e Objetivos

O objetivo deste trabalho é mostrar inovações em processos de aceleração de reações químicas conhecidas como Morita-Baylis-Hillman (MBH), utilizando os efeitos ultrassônicos gerados pelo polímero poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) em um reator e um microrreator de poli(dimetilsiloxano) (PDMS). O primeiro teste foi realizado em um reator "macroscópico" de PDMS para analisar o comportamento da reação MBH com este material, e foi a primeira parte do pedido de patente está em estudo na Inova / Unicamp. Em seguida, após o refinamento dos estudos, foi desenvolvida a segunda parte da patente, com uma reação MBH no interior do microrreator de PDMS (com perspectivas futuras para microrreatores de PVDF, TEFLON e vidro, por exemplo), e os resultados mostraram que o fenômeno de cavitação é significativamente maior no interior do microrreator. Ainda que os resultados desta tese sejam preliminares, eles já são suficientes para demonstrar a eficácia da piezoeletricidade do PVDF na aceleração de reações MBH. Além disso, também sinalizam para a comprovada maior eficiência da aceleração em microrreatores, de PDMS, em um primeiro momento, mas com perspectivas para outros materiais. Será da competência do Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos a justificativa formal pelo Título desta Tese, que ele sugeriu com veemência. Será, também, de sua competência, a caracterização acústica dos transdutores ultrassônicos e do acelerador de reações químicas que será patenteado na Agência Inova / Unicamp.

Outra inovação desta tese é a microfabricação em PVDF pela técnica de spin coating, pois micropilares poliméricos foram construídos sem a utilização de SU-8 ou PDMS, reduzindo drasticamente o custo do processo e mantendo um nível razoável de resolução e reprodutibilidade na fabricação das microestruturas. Uma perspectiva desta tese seria tentar fazer microestruturas em moldes de vidro com razão de aspecto entre 1 e 70, mantendo a dimensão de 200 ou 100 mícrons como valor inicial para o diâmetro dos pilares, com uma altura de 3 mícrons para os primeiros testes, podendo reduzir o diâmetro dos pilares para até 10 mícrons.

O desenvolvimento tecnológico indica algumas vantagens na utilização de microrreatores (MELLO, 2006), pois os controles de importantes parâmetros como, por exemplo, temperatura e pressão são facilitados quando o volume envolvido é pequeno. Neste sentido, o presente trabalho envolve a aplicação do polímero polifluoreto de vinilideno (PVDF) como elemento gerador de ultrasom (transdutor), que foi acoplado a um reator e a um microrreator de poli(dimetil siloxano) (PDMS) na aceleração de reações químicas conhecidas como reações de Morita-Baylis-Hillman (MBH). Estes microrreatores podem ser especialmente utilizados em reações nas indústrias química, petroquímica, farmacêutica, perfumarias e cosméticos, por exemplo. O reconhecimento de que os processos em Microeletrônica poderiam ser extrapolados para áreas como Química Orgânica, Química Analítica e Biologia Celular foi uma transformação de grande impacto no desenvolvimento de sistemas químicos e biológicos de análise. Os reatores miniaturizados estão se tornando uma ferramenta poderosa na produção de reagentes e fármacos em escala da ordem do quilograma. Além disso, são mais eficientes em várias ordens de grandeza quando sua eficiência é comparada aos sistemas não miniaturizados. A combinação de microreatores com a utilização de ultrassom na aceleração de reações químicas é uma área nova e emergente. Tal combinação pode conduzir a resultados de alto valor agregado, devido principalmente à possibilidade de evitar a deposição de sólidos durante a reação química no interior do microreator, o que representa uma grande vantagem. Além da aceleração de reações químicas, há outras aplicações importantes provenientes da utilização do ultrassom em microreatores: tratamento de água, síntese de substâncias químicas, sonoeletroquímica, síntese e design de nanomateriais, odontologia e síntese de fármacos (CINTAS, 2012).

A escolha do polímero polifluoreto de vinilideno (PVDF) está fundamentada na sua grande versatilidade (LOVINGER, 1983), especialmente pelas suas propriedades físicoquímicas: quimicamente inerte, piezelétrico, piroelétrico, facilidade de processamento, moldável e relativo baixo custo de produção. Dentre estas propriedades, uma aplicação muito interessante do efeito piezelétrico é a geração de ondas ultrassônicas, que podem ser utilizadas em microrreatores para acelerar reações químicas (sonoquímica). Outro detalhe importante do transdutor refere-se à sua geometria, ou seja, através da técnica de microfabricação (litografia) são construídos micropilares, sendo que cada "pilar" será uma unidade geradora de ultrassom, melhorando assim a uniformidade do campo sônico no interior do microrreator. Além da geometria, também é possível realizar um estudo sobre o valor ótimo de potência em reações sonoquímicas. Esta linha de pesquisa ficará sob a total responsabilidade do Prof. Sinézio / FEQ.

A fabricação dos micropilares com o polímero PVDF foi realizada nos laboratórios do Centro de Componentes Semicondutores (CCS) pertencente a UNICAMP, e também no Laboratório de Microfabricação, vinculado ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia / CNPEM / LNLS. O trabalho inicial sempre orbitou ao redor da possibilidade de produzir filmes piezoelétricos planos ou microestruturados pela técnica de spin coating (HANSFORD, 2009). De fato, foi necessário um trabalho experimental de 2 anos até que o sistema que assegurou a defesa desta tese fosse concebido, testado e desenvolvido. A ideia central desta tese é o conceito de piezoeletricidade, tanto sob o aspecto teórico, como em seu aspecto prático de microprocessamento no polímero piezoelétrico PVDF. Sem a ajuda do Prof. Dr. José Alexandre Diniz, Diretor do CCS, e também de funcionários como o Godoy, Daniel, Beny, Marcílio, Eduardo, Marcos e todos os demais seria realmente impossível chegar a esta tese de maneira serena, consciente e focada em seu núcleo mais real. No LMF, toda a parte de desenvolvimento do processo foi feita em parceria constante com a Maria Helena e o físico Ângelo Gobbi, coordenador do LMF, em um trabalho longo e motivado de pesquisa bibliográfica e microfabricação no PVDF e PDMS. Foram dois anos de constante treinamento na técnica de spin coating para o PVDF e PDMS, e, no seu decorrer, as ideias de microrreatores, micropilares, microbombas e microchips analíticos, por exemplo, foram surgindo.

A partir da experiência de 4 anos no CCS, nos anos de 1995 e 1996, e depois entro 1998 e 2000, em processos de Microeletrônica, os processos de microfabricação em polímeros puderam ser desenvolvidos, quase que por *analogia*. Todo o processo de oxidação das lâminas de silício, aplicação de fotoresist, corrosão de óxido de silício, metalização, remoção de alumínio com ácido fosfórico, água régia, solução piranha e spin coating no PVDF e PDMS foi adquirido gradativamente em um clima de grande criatividade e talento deste especial centro de pesquisa brasileiro, para o qual devo praticamente tudo o que sei pensar e fazer nos âmbitos profissional e de amizade.

Em relação ao PVDF, a experiência do Prof. Sinézio, que começou em 1984 junto ao Instituto de Física de São Carlos – USP, sobre a produção de transdutores piezelétricos e foi de crucial importância, pois o PVDF é talvez o polímero de maior envergadura e impacto na literatura científica. Com efeito, é difícil estabelecer os limites de aplicação em Química, Biologia, Engenharias, Física, Astronomia, Biomedicina e Microfabricação, por exemplo.

A importância dos microrreatores é ressaltada de maneira positiva neste trabalho, uma vez que a tendência de toda a Engenharia Química está nos microrreatores (JENSEN, 2001). Além disso, como todo o processo de microfabricação em polímeros foi parcialmente dominado, é possível futuramente fazer a transposição deste processo para o desenvolvimento de microrreatores de vidro, abrindo novas perspectivas especialmente para o trabalho em laboratórios químicos convencionais. A aplicação do transdutor ultrassônico de PVDF na sonoquímica pode também abrir novas perspectivas de pesquisa. O argumento a favor de todo este contexto é fortalecido ao se considerar que há um número muito pequeno de publicações nas áreas envolvendo microrreatores e microestruturas de PVDF. Futuramente, com a obtenção de resultados positivos para a auto-adesão deste material, novas ideias serão também possíveis, especialmente no contexto das microbombas piezoelétricas, dentro da Microfluídica.

O desenvolvimento do sistema que possibilitou a realização desta tese começou com uma revisão bibliográfica sobre as propriedades e aplicações do *PVDF*. O Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos, orientador deste trabalho, possui uma experiência de mais de 25 anos com o *PVDF*, e uma breve seleção de trabalhos recentes com este polímero pode ser apresentada: síntese e caracterização de poli(3-alquiltiofenos) usando matriz de *PVDF* contendo microporos (SINÉZIO & GOMES, 2012), caracterização da força de adesão do compósito *PVDF / Hidroxiapatita* na superfície de Titânio modificada por irradiação a laser (SINÉZIO & RIBEIRO, 2012), estudo da deposição de hidroxiapatita através de processo polimérico na superfície de Titânio modificada por irradiação a laser (SINÉZIO & RIBEIRO, 2009), síntese e caracterização de compósitos de *PVDF/CaCO<sub>3</sub>* (SINÉZIO & CARDOSO, 2007), caracterização de compósitos de *PVDF/HAF* para aplicações médicas (SINÉZIO & BRAGA, 2007). O transdutor ultrassônico de *PVDF*, utilizado nesta tese, foi construído pelo próprio Prof. Sinézio, a partir de seu conhecimento sobre as propriedades piezoelétricas deste polímero. Com a média de uma publicação por ano, nos últimos 5 anos, o Prof. Sinézio procurou fazer o possível, com a pequena estrutura laboratorial que ele possui na FEQ.

Com a origem da ideia de se aplicar o transdutor ultrassônico de *PVDF* e o microreator de *PDMS* na aceleração de reações sonoquímicas, a última parte desta tese foi realizada no laboratório do Prof. Dr. Fernando Coelho, que sugeriu as reações a serem testadas.

É inegável que todas as possibilidades de trabalho, tanto no *CCS* quanto no *LMF*, só foram possíveis devido à profunda versatilidade do *PVDF*, cujas aplicações abrangem as áreas das Engenharias, Física, Química e também da Medicina.

Em um esforço para tentar explicar da maneira mais simples possível o desenvolvimento de todo este contexto, a Revisão Bibliográfica será dividida em dois grandes temas: (*i*) Micropilares de PVDF, com ênfase na sua microfabricação, e nos microrreatores de *PDMS* (Microfluídica) e (*ii*) Sonoquímica. A ideia principal é fornecer o conhecimento mínimo em cada uma destes temas, de maneira a apresentar os fundamentos necessários para que o sistema desenvolvido nesta tese possa ser devidamente compreendido, e talvez até futuramente aprimorado em novos projetos de pesquisa, tanto nas áreas da Engenharia de Materiais e Microfluídica, como nas áreas da Sonoquímica, Química Analítica, Síntese Orgânica e talvez até em Biomedicina.

### Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Devido ao fato desta Revisão Bibliográfica envolver diferentes temas, foi necessário organizá-los em diferentes categorias, procurando apresentar uma visão geral sobre cada um deles. Quando os resultados forem discutidos, a convergência entre estes temas será mais claramente visualizada. Considerando que o fundamento desta tese está nos processos de microfabricação em *PVDF* e *PDMS*, este será o primeiro tema a ser apresentado.

#### 2.1. Micropilares de PVDF

A miniaturização é a ciência da fabricação de estruturas micro ou nanométricas. No caso da micro e nanofabricação, tais estruturas são criadas a partir de uma quantidade macroscópica de material (uma lâmina de silício, por exemplo), enquanto que na nanoquímica, as estruturas são construídas a partir da manipulação de átomos e moléculas. Em ambos os processos é necessário um claro conhecimento sobre as aplicações desejadas, as técnicas de microfabricação e as propriedades do material. Estruturas tridimensionais micro ou nanométricas possuem muitas aplicações, como os sensores, atuadores, microcomponentes e microssistemas. A principal técnica de microfabricação a partir de substratos macroscópicos é chamada de litografia, que é a técnica usada para transferir cópias de um padrão determinado para a superfície de um material sólido (MADOU, 2002). A ideia de processar por spin coating o PVDF culminou com o domínio de uma técnica simplificada e inédita para fabricar micropilares piezoelétricos de PVDF a partir apenas de uma placa de vidro, a aplicação de uma fina camada de fotoresist e uma solução tamponada de HF para correr o molde rígido usado na fabricação de micropilares de PVDF. Com isso, é feita a economia de materiais como o SU-8 e o PDMS.
A palavra *Litografia* é na verdade a fusão de duas palavras gregas: *lithos* (pedra) e gráphein (escrever), e diz respeito ao processo inventado em 1796 por Alois Senefelder (1771 – 1834). Ele descobriu que o calcário podia ser esculpido quimicamente de maneira a transferir uma imagem em relevo sobre o papel. Adicionando certo pigmento ao calcário esculpido, a imagem transferida para o papel apresentava diferentes afinidades ao pigmento: as regiões contendo a imagem com boa afinidade e as demais regiões sem afinidade alguma. Desta maneira, o padrão esculpido no calcário foi devidamente transferido ao papel. Historicamente, pode-se dizer que os fundamentos da Fotolitografia foram lançados em 1822, com os estudos de Joseph Nicéphore Niépce (1765 - 1833) sobre várias resinas na presença da luz do sol. Ele conseguiu copiar o padrão de um molde contendo regiões negras e regiões transparentes para uma placa de vidro revestida com betume dissolvido em óleo de lavanda. Após duas ou três horas de exposição à luz do sol, a região do betume que recebeu a luz do sol ficou rígida, enquanto que a região que não exposta à luz ficou mais solúvel em uma mistura de terebintina e óleo de lavanda. Na verdade, Niépce havia descoberto o processo de Fotolitografia e também o primeiro fotoresiste da História. Cinco anos depois, em 1827, o entalhador francês Augustin François Lemaitre (1797 – 1870), usando uma placa desenvolvida por Niépce, conseguiu fazer uma cópia do retrato do Cardeal d'Amboise por corrosão úmida na presença de um ácido forte, representando o primeiro exemplo de transferência de padrões por Fotolitografia, com precisão de 0,5 a 1mm. No entanto, foi somente em 1961 que o método fotolitográfico começou a ser efetivamente utilizado, na fabricação de centenas ou milhares de transistores em uma lâmina de silício. A Figura 1 apresenta a imagem do Cardeal d'Amboise (MADOU, 2002).



Figura 1. Primeiro exemplo da Fotolitografia seguida de corrosão úmida com ácido.

A forma mais usada de litografia é a Fotolitografia. Na indústria de circuitos integrados, a transferência de padrões para substratos de silício ou filmes finos, por exemplo, é realizada quase que exclusivamente por Fotolitografia, podendo ser possível fabricar vários níveis sobre um mesmo substrato com boa resolução e reprodutibilidade. Essa transferência de padrões envolve uma série de etapas no processo de microfabricação, que estão indicadas na Figura 2 (MADOU, 2002).



F. Remoção do Fotoresiste (em geral, com Acetona)

Figura 2. Etapas fundamentais da Fotolitografia e transferência de padrões. Este exemplo utiliza uma lâmina de silício oxidada. As etapas do processo incluem exposição, revelação, corrosão do óxido e retirada do fotoresiste.

A partir da Figura acima, é possível explicar todo o processo fotolitográfico com mais detalhes. Uma lâmina de silício oxidada (A) é revestida com uma camada de 1µm do

fotoresiste (B). Após a exposição de UV, (C) as regiões do fotoresiste expostas à radiação apresentam reatividade diferenciada em relação às regiões não expostas, e esta diferença de reatividade permite a remoção da região exposta (ou da não exposta, dependendo do fotoresiste utilizado) quando o substrato contendo o fotoresiste é colocado em contato com o revelador. Desta maneira, os padrões são transferidos ao substrato (D). As regiões do fotoresiste que foram removidas pelo revelador mantém exposto o óxido sobre a lâmina de silício. Este óxido pode ser corroído (E) por ácido fluorídrico (HF) ou por uma mistura deste com fluoreto de amônio (HF + NH<sub>4</sub>F), de maneira a corroer os padrões desejados no próprio óxido. Finalmente, a remoção do fotoresiste é feita com acetona ou, em alguns casos, com ácido sulfúrico (F). As fotomáscaras contendo os padrões a serem transferidos para o substrato são em geral feitas em substratos de vidro contendo uma camada de cromo ou de fotolito. A impressão dos padrões sobre estes substratos pode ser feita por litografia por feixe de elétrons, por exemplo. Os principais componentes dos fotoresistes utilizados são: um polímero (resina), foto-sensibilizador e solvente. A estrutura do polímero é modificada quando exposta à radiação, o solvente diminui a viscosidade do sistema, permitindo a fabricação de filmes finos pela técnica de spin coating, na qual o material é colocado sobre um substrato que está sobre um spinner, que é um equipamento que possui um disco metálico com um orifício no centro, no qual é feito vácuo. O foto-sensibilizador, por sua vez, controla a reação fotoquímica, através da ruptura de algumas cadeias poliméricas, modificando a solubilidade deste polímero quando na presença do revelador (MADOU 2002).

De uma maneira geral, pode-se dizer que a microfabricação, através da sua importância inicialmente na microeletrônica e posteriormente em muitas outras áreas, é uma tecnologia versátil e extremamente poderosa. Atualmente abrange áreas como tecnologia da informação, sensores e atuadores. microreatores. sistemas microeletromecânicos (microelectromechanical systems, MEMS), sistemas microanalíticos e sistemas micro-óticos. Para o caso específico da microfabricação em polímeros, a técnica chamada Litografia Macia (Soft Lithography) apresenta algumas vantagens em relação à Fotolitografia, especialmente no que diz respeito ao baixo custo, à boa resolução da transferência de padrões e à possibilidade de microfabricação de estruturas em substratos não planos. A Litografia Macia, na verdade, é um conjunto de estratégias alternativas para a criação de microestruturas poliméricas que podem ser denominadas da seguinte maneira: impressão de microcontato (*microcontact printing*,  $\mu CP$ ), moldagem réplica (*replica molding*, *REM*), moldagem por microtransferência (*microtransfer molding*,  $\mu TM$ ), micromoldagem em capilares (*micromolding in capillaries*, *MIMIC*) e micromoldagem assistida por solvente (*solvente assisted micromolding*, *SAMIM*). O nome Litografia Macia deriva do fato de que cada uma destas técnicas trabalha com polímeros que possuem certa elasticidade ou moléculas orgânicas (WHITESIDES, 1998).

Nesta tese, o molde rígido usado para fabricar as microestruturas de *PVDF* e *PDMS* foi feito por Fotolitografia convencional: inicialmente, o fotoresiste *SU-8* foi depositado sobre o substrato (geralmente vidro ou silício). Após a revelação, os padrões presentes na máscara são transferidos para o *SU-8*, que pode ser usado como molde rígido para microfabricação no *PVDF* e *PDMS*. Após alguns testes experimentais, surgiu uma nova ideia, que é, com efeito, uma das inovações desta tese: ao invés de usar o *SU-8* (usado como molde rígido em litografia macia convencional, especialmente para o PDMS), as microestruturas foram impressas diretamente no vidro, por Fotolitografia, e, em seguida, este vidro foi corroído com uma solução tamponada de HF. A grande vantagem desta inovação está no baixo custo, uma vez que o *SU-8* é um material importado e, além disso, com prazo de validade geralmente muito pequeno. A Figura 3, extraída do artigo "*Soft Lithography*" (WHITESIDES, 1998), foi adaptada para ilustrar o processo de microfabricação desta tese, que pode ser utilizado tanto para o *PVDF* quanto para o *PDMS*.



Figura 3. Ilustração Esquemática para o processo de microfabricação de estruturas de PVDF a partir de um molde rígido de vidro.

O *PVDF* pertence a uma classe de materiais poliméricos chamada de fluoropolímeros, que apresentam propriedades muito importantes do ponto de vista tecnológico. A química desta classe de materiais é derivada dos compostos usados na indústria de refrigeração, contendo átomos de carbono, flúor e cloro, conhecido como *Freon*, e que se tornou um grande sucesso comercial. A descoberta em 1938 do Teflon (politetrafluoroetileno, *PTFE*) por Roy Plunkett nos laboratórios da DuPont, durante suas pesquisas sobre substâncias com propriedades de refrigeração. Estas pesquisas abriram o caminho para a descoberta do fluoropolímero de maior impacto no cenário científico,

tecnológico e industrial. A importância do Teflon é um argumento de base a favor de novas perspectivas para o desenvolvimento de futuras pesquisas em fluoropolímeros no Brasil, por ser um tema ainda muito pouco pesquisado e por representar um mercado bilionário. A tecnologia do Teflon começou a ser usada durante a Segunda Guerra Mundial, quando novos tipos de polímeros contendo flúor foram desenvolvidos, alguns derivados do Teflon, outros contendo outros elementos, como cloro, silício e nitrogênio. Estes materiais possuem uma grande importância na indústria, pois os fatores que determinam as propriedades únicas dos fluoropolímeros são: a força da ligação carbono – flúor (C-F) e a cobertura da cadeia carbônica do polímero por átomos de flúor. A Tabela 1 apresenta os principais monômeros fluorados utilizados na produção de fluoropolímeros em escala industrial (DROBNY, 2009).

Substância	Fórmula Química
Tetrafluoroetileno	CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>
Clorotrifluoroetileno	CF <sub>2</sub> =CClF
Fluoreto de Vinilideno	CH <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>
Fluoreto de Vinila	CFH=CH <sub>2</sub>
Hexafluoropropeno	CF <sub>3</sub> CF=CF <sub>2</sub>
Perfluorometilvinil éter	CF <sub>3</sub> OCF=CF <sub>2</sub>
Perfluoropropilvinil éter	$CF_3 CF_2 CF_2 OCF=CF_2$

Tabela 1. Monômeros Fluorados Usados na Produção de Fluoropolímeros

A Tabela 2, por sua vez, apresenta a nomenclatura e a sigla dos principais fluoropolímeros (DROBNY, 2009).

Nomenclatura do	Sigla Correspondente
Fluoropolímero	
Copolímero de Etileno e	ETFE
Tetrafluoroetileno	
Copolímero de Etileno	ECTFE
Clorofrifluoroetileno	
Etileno Vinil Éter Fluorado	FEVE
Copolímero de	
Perfluorometilviniléter e	MFA
tetrafluoroetileno	
Copolímero de	
Perfluoropropilviniléter e	PFA
tetrafluoroetileno	
Copolímero de etileno-	FEP
propileno fluorados	
Fluoreto de Polivinilideno	PVDF
Politetrafluoroetileno	PTFE

Tabela 2. Nomenclatura e Sigla dos Principais Fluoropolímeros

No caso do *PVDF*, a síntese do monômero fluoreto de vinilideno é realizada a partir da reação entre o acetileno e o ácido fluorídrico, na presença de um ácido de Lewis (BF<sub>3</sub>):

 $CH = CH + 2HF \xrightarrow{BF_3} CH_3CHF_2$ 

O CH<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub> reage com o Cl<sub>2</sub> para formar o 1-cloro-1,1-difluoroetano:

## $CH_3CHF_2 + Cl_2 \rightarrow CH_3CCIF_2 + HCl$

Posteriormente, o 1-cloro-1,1-difluoroetano perde uma molécula de HCl, formando o fluoreto de vinilideno.

## $CH_3CCIF_2 \rightarrow CH_2=CF_2 + HCI$

O fluoreto de vinilideno (*VDF*) é um gás incolor a temperatura ambiente, e pode formar misturas explosivas na presença de ar. O *VDF* é usado tanto na produção *PVDF* como também na síntese de monômeros fluorados usados na produção de fluoroplásticos e fluoroelastômeros (DROBNY, 2009).

O PVDF apresenta propriedades piezoelétricas comparáveis a de cristais inorgânicos como o titanato zirconato de chumbo (PZT) e o BaTiO<sub>3</sub>. Trata-se de um fluoropolímero geralmente sintetizado por polimerização radicalar do 1,1 difluoroetileno. O processo de polimerização ocorre em suspensão ou emulsão em temperaturas de 10° a 150° C e pressões de 10 a 300 atm. Sua unidade repetitiva é o monômero  $-(CH_2-CF_2)$ -, dando origem a cadeias macromoleculares com ligações químicas do tipo "cabeça-cabeça", formando estruturas do tipo  $-CH_2(-CF_2-CF_2-)CH_2$ - ou "cauda-cauda", formando estruturas do tipo  $-CF_2(-CF_2-CF_2-)CH_2-$ . Tais estruturas formam um material semicristalino com cerca de 50% de regiões amorfas e 50% de regiões cristalinas, que são classificadas em 4 grupos: fases alfa, beta, gama e delta (GALLANTREE, 1983). Geralmente, sua cristalização ocorre com a formação de estruturas esferulíticas. Os esferulitos são compostos por lamelas, que durante a cristalização crescem radialmente a partir de um centro comum. As lamelas, com espessura de 10 a 20 nanômetros, são compostas por monômeros  $-(CH_2-CF_2)$ - com comprimentos da ordem de 100 vezes o da espessura das lamelas (WANG, 1988; SINÉZIO, 1990). A Figura 4 apresenta a estrutura microscópica típica dos esferulitos (LOVINGER, 1983).



Figura 4. Aparência microscópica típica dos esferulitos de PVDF. As cruzes negras correspondem às direções da polarização ótica do microscópio.

A Figura 5, por sua vez, é uma representação esquemática dos esferulitos da Figura 4, com duas camadas de lamelas e suas zonas cristalinas e amorfas (SINÉZIO, 1990).



Figura 5. Estrutura esferulítica e a direção do crescimento das lamelas. No destaque, duas camadas de lamela mostrando as zonas cristalinas e amorfas.

Os monômeros de *PVDF* podem apresentar diferentes conformações, referentes ao arranjo espacial dos átomos de carbono na cadeia. Tal arranjo pode mudar de acordo com as rotações das ligações químicas do carbono, dando origem a diferentes tipos de conformações, chamadas de conformação trans (*T*), conformação gauche (*G*) e conformação gauche<sup>-</sup> ( $\bar{G}$ ), indicadas na Figura 6 (WANG, 1988 ; SINÉZIO, 1990)



Figura 6. (a) Possíveis conformações para as ligações carbono-carbono no monômero de PVDF, (b) conformações estáveis das suas cadeias.

As diferentes conformações para as ligações carbono-carbono geram diversas estruturas cristalinas, com diferentes celas unitárias (cada uma com uma geometria tridimensional específica). A piezoeletricidade do *PVDF* foi primeiramente documentada por Heiji Kawai, em 1969, no *Japanese Journal of Applied Physics* (KAWAI, 1969). Tal propriedade resulta da polarização dos filmes poliméricos, orientando todos os dipolos formados pela ligação carbono – flúor, em um mesmo eixo. Nesta tese, a propriedade piezoelétrica do *PVDF* foi utilizada na geração de ondas ultrassônicas. A piezoeletricidade foi registrada pela primeira vez pelos irmãos Pierre e Jacques Curie. Seus estudos prévios sobre a relação entre o fenômeno piroelétrico e a simetria do cristal revelaram a existência de uma resposta elétrica a uma pressão mecânica exercida no material, e também a relação entre a direção da pressão aplicada neste material e a resposta elétrica. Eles observaram estes efeitos na blenda de zinco, clorato de sódio, boracita, turmalina, quartzo, calamina,

topázio, ácido tartárico e no sal de Rochelle. A descoberta original dos irmãos Curie de que as cargas de polarização são induzidas em resposta a uma pressão externa exercida é conhecida como *efeito piezoelétrico direto*. O *efeito piezoelétrico inverso* refere-se à mudança dimensional decorrente de um campo elétrico aplicado. Os materiais piezoelétricos mais populares são as cerâmicas ferroelétricas policristalinas, como o titanato de bário (*BaTiO*<sub>3</sub>) e o titanato zirconato de chumbo (*PZT*) (MASON, 1981).

Para uma compreensão mais profunda da piezoeletricidade nas cadeias poliméricas do *PVDF*, é preciso considerar sua estrutura molecular e também a estrutura de suas cadeias poliméricas. Na verdade, a estrutura cristalina do *PVDF* apresenta quatro diferentes fases:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . A fase alfa é a fase mais comum, obtida normalmente pela cristalização após a fusão e resfriamento do material. Sua cela unitária (Figura 7) possui os seguintes parâmetros: a = 4,96 Å, b = 9,64 Å e c = 4,62 Å (LOVINGER, 1982).



Figura 7. Cela Unitária do PVDF fase alfa

A fase beta é a mais importante do *PVDF*, por ser esta fase que dá as propriedades piro e piezoelétricas deste material. É em geral obtida pela deformação mecânica do filme polimérico. Sua cela unitária (Figura 8) possui os seguintes parâmetros: a = 8,58 Å, b = 4,51 Å e c = 2,56 Å (LOVINGER, 1982).



Figura 8. Cela Unitária do PVDF fase beta

A fase gama do *PVDF* foi descoberta através de filmes cristalizados a partir do material dissolvido em dimetil sulfóxido e dimetilformamida. Esta fase cristalina também foi obtida durante a cristalização em altas pressões e a partir do fundido em altas temperaturas. Sob deformação mecânica, a fase gama se transforma facilmente na fase beta. Sua cela unitária possui as seguintes dimensões: a = 4,96Å, b = 9,58Å, c = 9,23Å e  $\beta = 92,9^{\circ}$  e sua estrutura está indicada na Figura 9 (LOVINGER, 1982).



Figura 9. Cela Unitária do PVDF fase gama

A fase delta pode ser obtida pela polarização da fase alfa em altos campos elétricos, resultando numa cela unitária com as mesmas dimensões e conformações da fase alfa, porem com um arranjo diferente das cadeias. Sua cela unitária possui as seguintes dimensões: a = 4,96Å, b = 9,64Å, c = 4,62Å e sua estrutura está indicada na Figura 10 (LOVINGER, 1982).



Figura 10. Cela Unitária do PVDF fase delta

A cristalinidade de polímeros pode ser observada com grande precisão no caso de filmes ultrafinos. A Figura 11 mostra uma imagem com resolução atômica de uma monocamada do copolímero de *PVDF* com trifluoretileno, cuja sigla éP(VDF-TrFE), obtida por Microscopia de Tunelamento com Varredura (BUNE, 1998).



Figura 11. Imagem obtida de um filme com monocamada de P(VDF-TrFE) depositado sobre grafite

Trata-se de uma imagem muito representativa sobre as propriedades cristalinas do *PVDF* pois, a partir dela, é possível visualizar a organização de sua estrutura, no nível atômico.

É também importante apresentar brevemente as aplicações do *PVDF*, especialmente no contexto dos transdutores ultrassônicos. Há um grande número de aplicações para os transdutores de *PVDF*, que podem ser divididas em 5 tipos: sensores piroelétricos, dispositivos eletromecânicos, transdutores de áudio, sondas submarinas e transdutores ultrassônicos (GALLANTREE, 1983). Quando a sensibilidade do dispositivo não precisa ser muito alta, sensores piroelétricos de *PVDF* podem ser montados em um trocador de calor. O *PVDF* também pode ser utilizado como material piezoelétrico para teclados de computador (PEARMAN, 1980), transformando o toque mecânico das teclas em sinal elétrico. Além disso, sua primeira aplicação comercial foi apresentada pela empresa japonesa Pioneer, que desenvolveu um alto-falante no qual um cilindro de poliuretano foi encoberto por um filme de *PVDF* (TAMURA, 1975). Também na produção de microfones (LERCH, 1980 ; LERCH, 1981), telefones (CLEAVER, 1982) e transdutores ultrassônicos (GALLANTREE, 1982) este material é muito utilizado.

A utilização do PVDF apresentou maior impacto na área dos transdutores ultrassônicos biomédicos usados em aplicações terapêuticas e diagnósticas. A capacidade de se realizar medidas precisas dos níveis de exposição ao ultrassom é de grande importância para a saúde do paciente, aumento da qualidade da imagem obtida e eficácia do tratamento (HARRIS, 2009). O PVDF também foi utilizado na obtenção de imagens de alvos biológicos, como tumores no formato de esferoides, sem a danificação do tecido. A alta qualidade das imagens permitiu a observação da estrutura interna dos esferoides, melhorando o estudo dos tumores e também o seu diagnóstico (SHERAR, 1987). O'Reillyet. al. desenvolveram um receptor de PVDF para monitoramento de emissões acústicas no estudo de cirurgias cranianas pela técnica de ultrassom focado (FUS, Focused Ultrasound). O receptor foi construído com uma área ativa de 17,8 mm<sup>2</sup>, com uma espessura de 110 mícrons (O'REILLY, 2010). Lanatà et. al. construíram um transdutor capaz de monitorar a atividade cardiopulmonar em casos de emergência. O transdutor usado no sistema de monitoramento foi feito com um filme piezoelétrico de PVDF contendo contatos metálicos nas duas faces do filme e um material protetor sobre a superfície destes dois contatos (LANATÀ, 2010).

A ideia inicial desta tese começou com uma pesquisa envolvendo a aplicação do *PVDF* em processos litográficos. Estudos recentes consideraram a utilização de filmes planos de *PVDF* para diferentes aplicações em MEMS, também conhecidos como sistemas eletromecânicos (GOEL, 2003 ; SOHN, 2005 ; SHEN, 2007). No entanto, a ideia de que materiais piezoelétricos microestruturados poderiam aumentar a sensibilidade e a funcionalidade de sistemas eletromecânicos conduziu algumas pesquisas neste sentido (LI, 2008). Estudos em modelagem computacional sugeriram, por exemplo, que filmes microestruturados de *PVDF* poderiam aumentar a sensibilidade acústica em relação aos filmes planos (HANSFORD, 2009). Além disso, no que diz respeito aos bio-sistemas eletromecânicos (BioMEMS), a miniaturização de estruturas e dispositivos é importante na obtenção de interações mais diretas de espécies biológicas nos níveis celular e sub-celular (HANSFORD, 2010 ; KOUCKY 2009).

Há na literatura alguns processos de microfabricação em *PVDF* realizados em Sala Limpa, como a técnica de corrosão por íon reativo (*reactive íon etching*) e a microusinagem a laser (*laser micromachining*) (NARAYANAN, 2006 ; BORMASHENKO, 2004 ; ZEMAN, 2008). No entanto, estas técnicas apresentam alto custo, baixo rendimento no que diz respeito à resolução das microestruturas e a necessidade de equipamentos sofisticados instalados em ambientes rigorosamente limpos. Tais dificuldades impedem a utilização destas técnicas em larga escala. A fabricação de microestruturas de *PVDF* também foi realizada a partir do polímero fundido usando moldes de *PDMS* (XU, 1999 ; ARIAS, 1999) e a partir da moldagem em microcapilares de solução de *PVDF* (PARK, 2005). Porém, em ambos os casos, algumas limitações relacionadas à reprodutibilidade e resolução das microestruturas foram observadas.

A Litografia Macia, por sua vez, pode superar as dificuldades das técnicas apresentadas acima, para o caso das microestruturas de *PVDF*, por exemplo. Com efeito, apenas muito recentemente esta técnica começou a ser utilizada, especialmente na fabricação de micropilares de *PVDF*, com a utilização do fotoresiste *SU-8* e de moldes rígidos de *PDMS* (HANSFORD, 2009 ; KOUCKY, 2009 ; HANSFORD, 2010). A Figura 12 (a) a (f) apresenta algumas microestruturas de *PVDF* (HANSFORD, 2010).



Figura 12 (a) a (f). Microestruturas de PVDF fabricadas por Litografia Macia

## 2.2. Microfluídica e Microrreatores de PDMS

Considerando que o polidimetilsiloxano (PDMS), polímero usado nesta tese para a construção do reator e microrreator, é o principal material na construção de dispositivos microfluídicos, é importante apresentar a Microfluídica em seu contexto geral, que pode ser definida como a ciência e a tecnologia de sistemas que processam pequenas quantidades de fluídos (10<sup>-9</sup> a 10<sup>-18</sup> litros), usando canais com dimensões de dezenas a centenas de mícrons. A manipulação de fluidos em canais nestas dimensões possui potencial para influenciar áreas como a síntese química, análise biológica, ótica e tecnologia da informação. A aplicação mais importante da Microfluídica é a análise química, para a qual ela oferece um número muito grande de possibilidades: a habilidade de se utilizar pequenas quantidades de amostras e reagentes, capacidade de se realizar separações e detecções com altas resolução e sensibilidade, baixo custo, tempos reduzidos de análise e construção de dispositivos analíticos miniaturizados. A capacidade de se controlar a concentração de moléculas no espaço e no tempo é um desafio fundamental e possível. Nas origens da Microfluídica, encontramos quatro áreas científicas: Química Analítica, Defesa Militar contra armas biológicas (Biodefesa), Biologia Molecular e Microeletrônica, sendo que a mais importante é a Química Analítica, especialmente no que diz respeito aos métodos analíticos como cromatografia em fase gasosa (GPC, gas-phase chromatography), cromatografia líquida de alta pressão (HPLC, high-pressure liquid chromatography) e eletroforese capilar (CE, capillary electrophoresis). Estas técnicas, combinadas com a utilização do laser em detecções óticas, tornou possível a obtenção de resultados com altas resoluções e sensibilidade, usando pequenas quantidades de amostra. A contribuição dos processos fotolitográficos em Microeletrônica e MEMS (microelectromechanical systems) foi fundamental no estabelecimento dos processos de microfabricação em Microfluídica. Alguns dos primeiros sistemas microfluídicos, de fato, foram feitos utilizando vidro e silício, materiais comumente usados em Microeletrônica. No entanto, rapidamente estes materiais foram substituídos por polímeros, especialmente 0 elastômero poli(dimetilsiloxano), PDMS. Para a análise de amostras biológicas em água, os dispositivos fabricados em silício ou vidro são inapropriados. Além disso, a fabricação de componentes necessários para sistemas microanalíticos (especialmente bombas e válvulas) é muito mais fácil de ser realizada em elastômeros do que em materiais rígidos (WHITESIDES, 2006).

Em geral, um sistema microfluídico deve possuir uma série de componentes genéricos: um método de introdução de reagentes e amostras, um método para mover o fluido pelo dispositivo, de maneira a misturá-lo com outro líquido ou reagente específico, e vários outros dispositivos que podem ser acoplados ao sistema, como detectores analíticos e componentes para purificação de produtos usados na Síntese Química. Além disso, a Microfluídica permite explorar certas diferenças fundamentais entre as propriedades físicas de fluidos, quando submetidos a canais macroscópicos ou microscópicos, como, por exemplo, a turbulência (ou a sua ausência: o fluxo laminar). Em microssistemas, quando dois diferentes fluxos de diferentes fluidos se encontram em um microcanal, eles fluem em paralelo, sem redemoinhos ou turbulência, e o único fenômeno associado à mistura destes fluidos é o resultado da difusão das moléculas ao longo da interface entre os fluidos. O fluxo de fluidos em microssistemas apresenta outras propriedades interessantes e com grande potencial de aplicação, como o fluxo eletro-osmótico (EOF, Electro-osmotic Flow), que permite a separação com alta eficiência de espécies iônicas, e representa uma ferramenta muito importante na separação eletroforética de DNA em microcanais. Outra propriedade importante é a possibilidade de se manipular fluidos em canais com dimensões nanométricas, abrindo novas perspectivas no estudo de fluidos nestas dimensões. (SQUIRES, 2005; WHITESIDES 2006).

A relação entre as forças inerciais e as forças referentes à viscosidade em um fluido é caracterizada pelo número de Reynolds (*Re*), que determina o regime de fluxo encontrado em um sistema específico sob forças específicas. O número de Reynolds pode ser definido como:

$$Re = \frac{ul\rho}{\mu} \tag{1}$$

Onde u é a velocidade característica, l o comprimento característico da escala,  $\rho \in \mu$ a densidade e a viscosidade dinâmica do fluido, respectivamente. Dependendo do número de Reynolds, o fluxo pode ocorrer em dois regimes distintos: o regime laminar, no qual o modelo do fluxo é ordenado e regular, e o regime turbulento, que é caracterizado por flutuações caóticas de velocidade. Para números de Reynolds pequenos, o fluxo é laminar e todos os processos de transporte ocorrem a velocidades baixas. Quando o número de Reynolds atinge um valor crítico ( $Re_{crit}$ ), o fluxo se torna turbulento e um aumento considerável na velocidade é observado. Para sistemas macroscópicos projetados em Engenharia Química, a grande maioria dos sistemas apresenta um fluxo turbulento, que possui a seguinte vantagem: os processos de transporte de calor e massa são muito mais rápidos do que a difusão (processo dominante no fluxo laminar). Por outro lado, o fluxo em microescala é geralmente laminar. Para uma ideia quantitativa mais precisa sobre o número de Reynolds, é interessante inserir na Equação 1 algumas das dimensões típicas em Microfluídica: considerando um líquido como a água, com densidade de 1000 kg.m<sup>-3</sup> e viscosidade de 10<sup>-3</sup> Pa.s, fluindo a uma velocidade da ordem de 1 cm.s<sup>-1</sup> em um microcanal 100 µm, o número de Reynolds, neste caso, terá o valor próximo de 1. O caráter laminar de microfluxos possui importantes consequências para o design de sistemas microfluídicos, devido à possibilidade de simulação computacional destes fluxos, por exemplo. Por outro lado, em sistemas macroscópicos, no quais o fluxo turbulento predomina, a dificuldade em se realizar uma simulação computacional é maior (HARDT, 2007). De uma maneira geral, para sistemas microfluídicos, o número de Reynolds é tipicamente menor que 10<sup>2</sup>, o que representa uma situação na qual o fluxo é considerado laminar, em contraste com sistemas macroscópicos, nos quais o número de Reynolds é maior que  $10^3$ , e o fluxo é turbulento (MELLO, 2006).

Nesta tese, a aplicação do transdutor ultrassônico de *PVDF* em microreatores de *PDMS* é uma novidade que pode ser analisada no contexto da Microfluídica. A manipulação de fluidos em volumes cada vez menores é uma vantagem na obtenção deinformações analíticas. A Microfluídica estuda o fluxo de fluidos e suspensões em canais de dimensões sub-milimétricas, sob a influência de forças aplicadas ao sistema. Nestas dimensões, surgem os fluxos laminares controlados. É este controle que permite a

manipulação de soluções, suspensões e até mesmo células. A Acustofluídica, *i.e.*, a manipulação ultrassônica de micropartículas em Microfluídica, é uma área muito estudada recentemente, por permitir a separação de diferentes espécies apenas por ondas sonoras. Esta separação pode ser aplicada em muitos sistemas diferentes, pois as ondas sonoras podem separar espécies por tamanho, forma, densidade e compressibilidade (BRUUS, 2011). A Acustofluídica lida essencialmente com a manipulação ultrassônica de partículas e não com reações sonoquímicas, mas mesmo assim é importante registrar sua definição, por se tratar de uma área relativamente próxima à área relacionada ao sistema desenvolvido nesta tese. Além disso, para trabalhos futuros, existe a perspectiva de se utilizar este mesmo sistema para manipulação ultrassônica de partículas.

Há um grande número de aplicações envolvendo a Microfluídica, como as separações acopladas a espectrometria de massas (RAMSEY, 1997), purificação de alto rendimento no desenvolvimento de fármacos (DITTRICH, 2006 ; PIHL, 2005), exame e manipulação de amostras de uma única célula (WHEELER, 2003 ; WERDICH, 2004), ou de uma única molécula (DITTRICH, 2005 ; STAVIS, 2005) e bioanálises (SIA, 2003). A manipulação de fluxos multifásicos é outra propriedade muito importante da Microfluídica, possibilitando o controle de um gás disperso ou de uma fase líquida em um fluxo contínuo (THORSEN, 2001 ; LINK, 2004 ; ANNA, 2003; TAN, 2004) e também a geração e controle de bolhas monodispersas (Figura 13) (GANAN, 2001 ; GARSTECKI, 2004 ; WHITESIDES, 2006). Estas dispersões sugerem novas rotas para a produção de partículas poliméricas, emulsões e espumas (WHITESIDES, 2006).



Figura 13. Criação de Bolhas em Dispositivos Microfluídicos. (a) Diagrama esquemático de um sistema de concentração de fluxo, (b) Micrografia ótica da produção de espuma contendo bolhas monodispersas, (c) Micrografia ótica da formação de bolhas em solução aquosa no interior de um microcanal.

A Biologia Celular também é uma área que pode ser beneficiada pela Microfluídica. Células com dimensões de 10 a 100 mícrons, por exemplo, podem ser estudadas dentro de microcanais de polidimetilsiloxano (*PDMS*). Este material apresenta boa transparência ótica, baixa toxicidade e alta permeabilidade a gases como oxigênio e dióxido de carbono, e, por isso, pode ser aplicado na fabricação de microcâmaras para crescimento celular (HUNG, 2005 ; CHUNG, 2005 ; TAYLOR, 2003 ; WALKER, 2005). A análise microfluídica de amostras biológicas requer especial atenção no que diz respeito ao seu preparo e detecção. Amostras como sangue e fezes, por exemplo, ou ainda amostras de solo, são frequentemente diluídas e complexas, dificultando a análise. Antes das amostras serem analisadas por dispositivos microfluídicos, elas precisam ser convertidas em uma forma compatível com esses dispositivos. Para isso, é preciso que a substância a ser analisada seja devidamente extraída da amostra biológica ou solubilizada no solvente adequado. Depois deste preparo, a amostra pode ser introduzida no dispositivo e, finalmente, detectada. Esta detecção é, em geral, acompanhada por um microscópio acoplado na parte externa do dispositivo (AUROUX, 2004 ; BRESLAUER, 2006 ; HUH, 2005 ; SUH, 2005). No que diz respeito à área médica, há um grande número de possibilidades envolvendo a Microfluídica. O desenvolvimento de novos tipos de ensaios para monitoramento da resposta de pacientes a terapias específicas é um exemplo típico, bem como o desenvolvimento de dispositivos que permitam aos médicos realizarem testes em seus próprios consultórios, ou aos pacientes em suas próprias casas (os chamados "home tests"). Tais possibilidades são viáveis tecnologicamente, e exigirão um conhecimento cada vez maior sobre os biomarcadores de doenças e também sobre o desenvolvimento de novos protótipos para a fabricação de dispositivos microfluídicos, para antecipar o diagnóstico de doenças da maneira mais rápida possível. Neste sentido, a Microfluídica se apresenta como a tecnologia mais adequada para superar tais desafios, por ser uma alternativa no desenvolvimento de sistemas capazes de realizar análises biomédicas de rotina (Figura 14) com pequenas quantidades de amostra, a um baixo custo e, devido à sua simplicidade, poder ser manipulado por praticamente qualquer profissional (WEIBEL, 2005; WHITESIDES, 2006).



Figura 14. Um dispositivo microfluídico para diagnóstico usado em ensaios imunológicos. Os parafusos (marcados na Figura com um círculo tracejado) atuam como válvulas que podem ser operadas manualmente. Os microcanais foram preenchidos com água contendo corante verde para facilitar a visualização.

Outro exemplo de aplicação de sistemas microfluídicos na Medicina está na área da Genômica. A análise de expressão gênica pode ser uma ferramenta poderosa na prevenção de resultados e na identificação de pacientes que possam se beneficiar com determinadas terapias. No entanto, o isolamento de células polimorfonucleares (*PMN*, *polymorphonuclear cells*) em sangue humano para análise genômica ainda é um desafio. Neste sentido, foi desenvolvida uma nova técnica microfluídica que isola as células *PMN* com boa eficiência. A Figura 15 ilustra o dispositivo desenvolvido (WARNER, 2011).



Figura 15. Dispositivo microfluídico para o isolamento de PMNs do sangue humano.

Como se vê, as perspectivas de aplicação para a Microfluídica são muito vastas. Nesta tese, foi utilizado um transdutor de *PVDF* acoplado a um recipiente de *PDMS* préfabricado no laboratório. O critério sobre a escolha do *PDMS* está relacionado com a Microfluídica, devido à possibilidade de realizar as reações *MBH* em reatores deste material. Por esta razão, é importante apresentar algumas informações sobre o *PDMS*, que é o polímero mais utilizado em Microfluídica, por possuir boa transparência e por ser um elastômero que pode ser moldado a partir do polímero em fase líquida. A facilidade com a qual novos conceitos podem ser testados em *PDMS*, como as válvulas pneumáticas, por exemplo, fazem com que este material seja amplamente utilizado na construção de microcanais. Neste contexto, o *PDMS* apresenta duas propriedades especialmente importantes: a possibilidade de ser processado por litografia macia e a capacidade de incorporação de válvulas, bombas e misturadores em seus dispositivos. Tais vantagens permitem o teste de novas ideias de maneira muito rápida, o que é muito interessante, especialmente na área da Biomedicina (WHITESIDES, 2006). O uso do *PDMS* na

construção de sistemas miniaturizados possui muitas vantagens sobre materiais como silício ou vidro, por exemplo. O *PDMS* é um material relativamente barato, flexível e *oticamente* transparente abaixo de 230 *nm*, e, por isso mesmo, compatível com muitos métodos óticos de detecção, o que facilita a análise *online*, por exemplo. É também um material compatível com sistemas biológicos, porque é permeável a água, não tóxico a células e permeável, também, a gases. De uma maneira geral, a maior vantagem do *PDMS* sobre vidro ou silício é a facilidade com a qual ele se adere a outras superfícies. Para estudos biológicos, nos quais muitos dispositivos precisam ser construídos e testados, a rapidez e a facilidade em se construir sistemas de *PDMS* é uma vantagem decisiva (WHITESIDES, 2003).

O *PDMS* é o material mais adequado para a fabricação de sistemas microfluídicos devido à combinação de um grande número de propriedades que este material possui, resultante da sua estrutura polimérica, composta por cadeias de siloxanos e grupos metila ligados ao átomo de silício. Possui uma temperatura de transição vítrea muito baixa, e, por isso, é um líquido a temperatura ambiente. Porém, quando submetido a reações de reticulação, pode se transformar em um elastômero. É um material comercialmente disponível por várias empresas, especialmente a *Dow Corning*. Em geral, o elastômero de *PDMS* mais utilizado é o *Sylgard*<sup>TM</sup> 184, da própria *Dow Corning*, que é fornecido em um kit com duas partes: um material líquido a base de silicone (ou seja, o *PDMS* com um grupo vinila terminal) e um agente de cura (uma mistura de um complexo de platina e copolímeros de metilhidrosiloxano e dimetilsiloxano). Misturadas estas duas partes, após o aquecimento, a mistura líquida (colocada sobre um molde pré-fabricado) se transforma em um elastômero, pela formação de ligações de reticulação entre os grupos vinil (*SiCH=CH*<sub>2</sub>) e hidrosilano (*SiH*), formando o dispositivo microfluídico desejado. Este método de microfabricação é chamado de litografia macia (WHITESIDES, 1998).

O *PDMS* pode ser moldado em superfícies com áreas relativamente grandes, mesmo quando estas apresentarem baixa planaridade em escalas sub-micrométricas, podendo ser desmoldado com facilidade de matrizes rígidas (como óxidos e nitretos de silício, metais, vidro e fotoresistes como o *SU-8*), formando estruturas tridimensionais com boa resolução. Além disso, apresenta muitas outras propriedades fundamentais na litografia macia: baixa energia de superfície, boa estabilidade química, baixo grau de deformação na presença de umidade, boa permeabilidade a gases, boa estabilidade térmica e transparência ótica (WHITESIDES, 1998).

Dentro de todo este contexto apresentado, pode-se dizer que a Microfluídica oferece possibilidades profundamente inovadoras, pois a manipulação controlada de fluidos em escalas micrométricas é uma tarefa necessária para diversas áreas (WHITESIDES, 2006).

Os microreatores, devido à sua versatilidade e simplicidade com a qual são fabricados, podem ser aplicados em diferentes áreas. A Síntese Química, especialmente a síntese de compostos orgânicos e farmacológicos, por exemplo, adotou sua utilização de maneira mais lenta do que outras áreas, devido principalmente ao fato do *PDMS* ser dissolvido ou ao menos deformado pela maioria dos solventes orgânicos mais comuns. O uso de silício, vidro, aço ou até mesmo outro polímero mais inerte pode resolver este problema. No entanto, a fabricação de dispositivos com estes materiais é mais difícil do que com o *PDMS*. Na verdade, a realização de reações de síntese em microreatores de *PDMS* ainda é um grande desafio (WHITESIDES, 2006).

De uma maneira geral, pode-se definir um reator químico como qualquer sistema no qual ocorrem transformações moleculares (JENSEN, 2009). Desde as primeiras reações de síntese, no século *XIX*, os equipamentos utilizados pelos químicos consistem em componentes macroscópicos feitos de vidro, como balões de fundo redondo, tubos de ensaio, condensadores e colunas de destilação. A aplicação de técnicas de microfabricação possibilitou a criação de uma nova plataforma instrumental, capaz de analisar, processar e manipular reações químicas em escalas micrométricas e manométricas com eficácia. Como o fluxo em sistemas micrométricos é laminar, tal propriedade é importante no processo de mistura dos reagentes em uma reação química, pois, para que ela ocorra, é necessário que os reagentes estejam constantemente em contato. Apesar da mistura via difusão ser menos eficiente para reatores com dimensões maiores que 1*mm*, quando estas dimensões são da ordem de 100  $\mu m$ , ela é mais efetiva. A capacidade de se criar rapidamente uma mistura homogênea entre os reagentes é muito importante na cinética da reação. No caso de sistemas contendo dois ou mais reagentes presentes em diferentes fluxos, a reação

raramente ocorre de maneira uniforme ao longo de todo o volume e, nestes casos, sua velocidade é limitada pela velocidade de difusão das moléculas presentes no meio, e tal velocidade é maior em sistemas micrométricos, onde a difusão é mais efetiva (MELLO, 2006). A tecnologia dos microrreatores apresenta um grande número de vantagens na produção de substâncias químicas. Os altos valores de transferência de calor e massa, possíveis em sistemas microfluídicos, permitem que reações possam ser conduzidas em condições mais extremas e com maiores rendimentos do que em reatores convencionais. Além disso, a possibilidade de se trabalhar em sistemas fechados permite a manipulação de substâncias tóxicas com menor risco (JENSEN, 2001).

Os microrreatores passaram de dispositivos usados em transformações químicas simples para sistemas mais complexos de síntese, envolvendo várias etapas, comprovando a grande vantagem de sua aplicação em síntese química com fluxo de pequena escala. Suas principais vantagens são: maior segurança na síntese de compostos tóxicos, isolamento do ar e da umidade, redução de perda de resíduos perigosos e alto valor de transferência de calor e massa. Tais vantagens permitem o desenvolvimento de propriedades importantes em microescala, como micromisturas, transformações químicas em microreatores individuais, separações, sínteses de várias etapas e integração de métodos de análise. Vários materiais podem ser utilizados na fabricação de microreatores, como polímeros, vidro, silício, cerâmica e aço. A escolha do material adequado depende da reação que vai ser realizada, das suas condições e também do método de microfabricação utilizado. Dispositivos metálicos (Figura 16a) são capazes de resistir a altas temperatura e pressão, porém, por outro lado, apresentam problemas na presença de ácidos fortes. Os dispositivos cerâmicos (Figura 16b), por sua vez, são inertes quimicamente e estáveis a temperaturas muito altas, mas são muito difíceis de serem microfabricados. Os microreatores poliméricos a base de PDMS (Figura 16c), feitos em moldes rígidos de SU-8 apresentam a vantagem de serem fabricados com facilidade, e a desvantagem de se deformarem na presença da maioria dos solventes orgânicos mais comuns. Já os microreatores de vidro apresentam a vantagem de não reagirem com os principais solventes orgânicos usados em síntese, e muitos sistemas multicamadas estão sendo desenvolvidos recentemente (Figura 20d). Os microreatores de silício (Figuras 16e e 16f) são fabricados por fotolitografia convencional. O silício, devido à possibilidade de ter sua superfície oxidada, apresenta estabilidade química similar à do vidro, sendo também muito resistente a temperatura. Por outro lado, o custo de fabricação e a reatividade com certas bases fortes são desvantagens deste material (JENSEN, 2009).



Figura 16. Exemplos de microreatores fabricados com (a) metal, (b) cerâmica, (c) PDMS, (d) vidro, (e,f) silício.

## 2.3. Sonoquímica

O termo "Sonoquímica" é usado para descrever uma área da Química que utiliza ondas sonoras com freqüências na região do ultrassom aplicadas a processos químicos. Trata-se de uma analogia ao termo "Eletroquímica", por exemplo, no qual se usa a eletricidade aplicada a processos químicos. O uso do ultrassom como fonte de energia para a aceleração ou modificação da reatividade química está diretamente relacionado com a cinética da reação química e, por isso esta área é chamada de Sonoquímica. A fonte da energia vibracional neste caso é um transdutor ultrassônico. Os transdutores ultrassônicos utilizam as propriedades piezoelétricas de cristais como o quartzo, a cerâmica e as regiões cristalinas de certos polímeros, como o PVDF. As freqüências sonoras são registradas em uma unidade denominada Hertz (1 Hertz = 1 ciclo por segundo). A faixa de audição de um ser humano saudável está na faixa de 20 Hz a 20 kHz. O ultrassom é definido em termos da audição humana, ou seja: possui uma freqüência acima de 20 kHz. O valor máximo do ultrassom, no entanto, pode variar de acordo com o meio, sendo considerado usualmente como 5 MHz para gases e 500 MHz para líquidos e sólidos. As principais aplicações do ultrassom envolvem imagens médicas, análises químicas, estudo do fenômeno de relaxação, limpeza de amostras e aceleração de reações químicas (Sonoquímica). A Figura 17 apresenta as principais aplicações do ultrassom para diferentes valores de freqüência (MASON, 2002).



Figura 17. Aplicações das diferentes faixas de frequência do ultrassom

Sobre as várias aplicações do ultrassom, é também possível descrevê-las de forma específica para diferentes áreas. Na Biologia, por exemplo, o ultrassom é usado na ruptura de paredes celulares, de maneira a facilitar o acesso às substâncias presentes no interior das células. Na Engenharia, o ultrassom é utilizado em perfurações, triturações e cortes de peças. É particularmente útil para processar materiais quebradiços, como vidros e cerâmicas. Na Odontologia é usado em limpeza e perfuração de dentes e também para curar ionômeros vítreos em obturações. A localização de minerais e depósito de óleos em oceanos também pode ser feita por ultrassom, na Geologia. Na Medicina o ultrassom é muito usado na obtenção de imagens, especialmente na observação de fetos e para guiar instrumentos cirúrgicos introduzidos na região subcutânea. Também é usado na dissolução de coágulos sanguíneos e no tratamento de Câncer. Em Fisioterapia, o ultrassom de baixa freqüência é usado no tratamento de tensões musculares. Já na área industrial, é utilizado na dispersão de pigmentos em tintas e resinas e também na limpeza de peças de uma maneira geral. A Sonoquímica começou a ser investigada sistematicamente na primeira metade do século XX, com o estudo de certas reações químicas. Na década de 1960, os equipamentos de banhos ultrassônicos, usados para limpeza de peças, por exemplo, começaram a aparecer nas indústrias e nos laboratórios de pesquisa. Gradativamente, os estudos envolvendo o

aumento da reatividade química de substâncias com o uso do ultrassom foi se consolidando. O ultrassom fornece uma forma de energia diferente das convencionais (luz, temperatura e pressão, por exemplo), que é capaz de modificar a reatividade de espécies químicas, e esta modificação ocorre devido à formação de bolhas de *cavitação*. Cálculos mostram que pressões de centenas de atmosferas e temperaturas de milhares de graus Celsius são geradas no colapso destas bolhas. A natureza do colapso das bolhas, e seu conseqüente efeito químico, ocorrem em três diferentes regiões: dentro da bolha, que pode ser considerada como um microreator, na região do líquido imediatamente adjacente à bolha, onde as temperaturas não atingem valores tão elevados, e na vizinhança imediata da bolha. O movimento da onda ultrassônica é comunicado às moléculas do meio, que o transmitem para outras moléculas, voltando depois ao seu estado inicial (MASON, 2002).

Para que o ultrassom produza efeito em reações químicas, basta a presença de um líquido, de maneira que as ondas sonoras possam se disseminar por este meio. Para entender como o mecanismo relacionado ao colapso cavitacional na bolha pode acelerar reações químicas, é importante considerar os efeitos possíveis deste colapso em diferentes meios líquidos. No caso de uma fase homogênea líquida, a bolha possuirá certa quantidade de vapor, proveniente do meio líquido ou de reagentes voláteis (Figura 18). No colapso da bolha, os vapores são submetidos a aumentos de temperatura e pressão extremamente altos, resultando numa fragmentação molecular, com a geração de espécies radicalares altamente reativas (MASON, 2002).



Figura 18. Efeito da cavitação em uma fase líquida homogênea.

O caso da cavitação em meios heterogêneos é o mais estudado em Sonoquímica, especialmente os meios heterogêneos líquidos. As bolhas formadas perto da interface heterogênea são fortemente deformadas. Um jato de líquido se propaga pela bolha a uma velocidade muito alta. Na interface líquido-líquido, o intenso movimento das bolhas produz uma injeção mútua de gotas de um líquido no outro, ou seja, uma emulsão (Figura 19). Tais emulsões, geradas por ultrassom, são muito pequenas e mais estáveis que as emulsões convencionais, que precisam de surfactantes para manter a estabilidade (MASON, 2002).


Figura 19. Efeito do Ultrassom em um sistema líquido bifásico (heterogêneo)

Por muitos anos a utilização de ultrassom em reações químicas foi usada apenas sob o aspecto prático de tentativa e erro, sem uma base teórica mais fundamentada. As justificativas apenas se baseavam no "aquecimento" gerado pelo ultrassom. No entanto, a possibilidade de uma mesma reação química formar produtos diferentes pela simples utilização do ultrassom passou a ser uma demonstração a favor da Sonoquímica. O Esquema 1 ilustra uma reação química que segue um caminho completamente diferente quando submetido ao ultrassom (MASON, 2002).



Esquema 1.

O Esquema 1 é, com efeito, uma forte demonstração de que o ultrassom não apenas acelera reações químicas, mas, na verdade, fornece a possibilidade de novos mecanismos no estudos destas reações. Trata-se de uma vasta área de pesquisa científica, na qual fenômenos extremamente interessantes podem ser observados.

A origem da Sonoquímica está no estudo de sistemas homogêneos, e entre os exemplos das primeiras sínteses está o rearranjo de Curtius, em 1938. Nesta reação, a benzazida libera nitrogênio, formando o fenilisocianato, (Esquema 2), e a velocidade da reação com ultrassom é maior quando comparada com a reação aquecida termicamente (PORTER, 1938).



**Esquema 2.** 44

Nos primórdios da Sonoquímica, um dos poucos trabalhos sobre a cinética da aceleração ultrassônica em sistemas homogêneos foi realizado por Fogler e Barnes em 1968. Eles relataram que a irradiação ultrassônica aumenta a velocidade da hidrólise do etanoato de metila, e atribuíram este aumento às altas temperaturas alcançadas no interior das bolhas de cavitação (FOLGER, 1968). Estudos do mesmo sistema por outros cientistas mostraram que o aumento na velocidade da reação pode ser também devido ao aumento da freqüência de colisões entres as moléculas, causado pelo gradiente de pressão, devido à cavitação e ao aumento de temperatura (CHEN, 1967). Em 1981, Kristol registrou a aceleração ultrassônica da hidrólise de ésteres contendo o grupo 4-nitrofenila com um número de ácidos carboxílicos alifáticos. Os aumentos da velocidade a 35°C foram da ordem de 15% e tais reações (Esquema 3) são independentes do substituinte alquil (R) do ácido carboxílico (KRISTOL, 1981).



#### Esquema 3.

Outro exemplo da aplicação do ultrassom pode ser encontrado na hidrólise homogênea do 2-cloro-2-metilpropano em etanol e água. Este sistema foi objeto de muitos estudos cinéticos, por ser uma reação clássica em Química Orgânica. O Esquema 4 ilustra essa hidrólise, ocultando, por simplificação, a formação do HCl (MASON, 1980).



Esquema 4.

Estudos iniciais desta reação a 25°C, com a utilização de um banho ultrassônico com potência de 45 kHz, revelaram um aumento significativo da velocidade da reação, sendo que este aumento pode variar com a concentração de etanol em água (MASON, 1980). Acelerações mais substanciais foram obtidas para temperaturas relativamente menores, da ordem de 10°C (MASON, 1982 ; MASON, 1985). De uma maneira geral, a possibilidade de geração de novas rotas sintéticas pela utilização do ultrassom é de significativa importância.

Há também a possibilidade de estudo de reações sonoquímicas em dispositivos microfluídicos, dando origem a uma área emergente de pesquisa científica. A Microfluídica possibilita a manipulação de reações químicas usando uma quantidade muito pequena de reagentes, em canais com dimensões menores que 1 milímetro. A união da Microfluídica com a Sonoquímica capacita soluções possíveis e ecologicamente corretas para muitas reações químicas, com as seguintes vantagens: uso de pequenas quantidades de reagentes e solventes, controle preciso das condições do meio reacional, integração de funcionalidades no sistema para otimização de processos bioquímicos ou biológicos, sistemas fechados e seguros, possibilidade de realizar reações químicas multifásicas e baixo custo. No entanto, para o caso de reações que possam formar precipitados, a Microfluídica ainda procura soluções mais eficazes. Uma das possibilidades é a utilização do ultrassom para tentar dissolver ou ao menos fragmentar em partículas menores que possam se dispersar uniformemente no meio. A utilização do ultrassom em sistemas com fluxos controlados em microescala fornece novas possibilidades para a maior realização de reações químicas em microreatores, ou, como diz *Cintas et. al.*, em *"micro-sono-reatores"* (CINTAS, 2012).

Além de novas possibilidades para aplicações, a união entre a Microfluídica e a Sonoquímica oferece uma maior compreensão dos aspectos físicos e químicos da utilização do ultrassom na aceleração de reações químicas. Na verdade, trata-se de uma *área nascente de pesquisa* (CINTAS, 2012).

Há poucos anos atrás, houve um grande interesse por parte dos químicos para os microreatores. A possibilidade de substituir as tradicionais vidrarias por sistemas micrométricos e fechados, de baixo custo e alta versatilidade para realização de experimentos é uma grande vantagem do ponto de vista químico. Trata-se de uma opção realística que está sendo cada vez mais explorada em muitos laboratórios ao redor do mundo e também no Brasil. A ideia de utilizar a Microfluídica em áreas como a Síntese Orgânica, por exemplo, é uma estratégia eficaz na produção de substâncias com propriedades farmacológicas de alto valor agregado. Além disso, a maior segurança do sistema microfluídico, devido à manipulação em sistema fechado de pequeno volume de reagentes, assegura esta tecnologia como uma das mais promissoras (CINTAS, 2012). A primeira utilização de um micro-sono-reator foi registrada no estudo na produção de radicais OH<sup>•</sup> em microcanais sob a ação de ultrassom (IDA, 2004). No entanto, apenas mais recentemente o tema foi novamente abordado na literatura, com o estudo de reacões sonoquímicas em sistemas microfluídicos (RIVAS, 2010 ; TUZIUTI, 2007 ; RIVAS, 2012) e também com os estudos sobre o efeito do ultrassom em canais de PDMS (TANDIONO, 2010 ; TANDIONO, 2011). É importante notar que há ainda um número muito pequeno de artigos envolvendo a união da Microfluídica com a Sonoquímica, abrindo novas perspectivas de pesquisa.

#### 2.3.1. A Reação de Morita-Bayllis-Hillman (MBH)

Nesta tese, as reações realizadas nos reatores de *PDMS* e aceleradas pelo transdutor de *PVDF* são conhecidas como reação de *Morita-Bayllis-Hillman*. No ano de 1963, Rauhut e Currier registraram a dimerização de acrilatos de alquila sob a influência catalítica

datrialquilfosfina, para produzir os correspondentes derivativos dialquil 2metilenoglutarato. Morita e colaboradores, no ano de 1968, descreveram a reação de vários aldeídos com acrilatos ou acrilonitrilas, sob a influência datriciclohexilfosfina como catalisador, para formar os 2-metileno-3-hidróxi alcanoatos. No ano de 1972, Baylis e Hillman descobriram a reação de vários aldeídos com alcenos ativados, com a catálise de aminas, para produzir uma vasta quantidade de moléculas muito funcionalizadas, o que é de grande interesse para a Síntese Orgânica. Esta reação é conhecida na literatura científica como a reação de Baylis-Hillman, ou reação de Morita-Baylis-Hillman (MBH). Por produzir moléculas com muitos grupos funcionais diferentes, a reação MBH apresenta diferentes perspectivas, devido ao grande número de rotas sintéticas que podem utilizar esta reação. Os químicos exploram sistematicamente suas aplicações, desenvolvendo muitas metodologias para a obtenção de novos substratos. Considerando o volume de trabalhos científicos associados à reação MBH, pode-se perceber claramente seu potencial para futuras pesquisas na Síntese Orgânica, especialmente na Biomedicina e na Farmacologia (BASAVAIAH, 2012).

A reação *MBH*, patenteada em 1972 (BAYLIS, 1972) pode ser definida como uma reação que resulta na formação de uma ligação carbono-carbono entre carbonos eletrofílicos (geralmente um aldeído) e uma substância que contenha uma ligação dupla adjacente a um grupo retirador de elétrons, (*electron-withdrawing group, EWG*) (Esquema 5). Tal reação é ativada por um catalisador, em geral o 1,4-diazabiciclo [2.2.2.] octano (*DABCO*). Esta reação, nas versões inter e intramolecular, recebe considerável atenção por parte dos químicos orgânicos, basicamente por apresentar características fundamentais para a eficiência de um método sintético: é estereosseletiva, econômica, requer condições brandas e providencia moléculas polifuncionalizadas que, através de sucessivas interconversões de grupos funcionais, podem permitir o acesso a importantes intermediários sintéticos. A potencialidade desta reação é muito grande, particularmente no que se refere ao controle estereoquímico (COELHO, 2000).



Esquema 5.

Além do catalisador denominado *DABCO* (estrutura 1 da Figura 20), há outras aminas terciárias que também podem ser utilizadas como catalisador, tais como a quinuclidina (2), 3-*HQD* (3), 3-quinuclidona (4) e a indolizina (5), (BASAVAIAH, 2003).



Figura 20. Estruturas das Aminas Terciárias mais usadas como catalisadores na reação MBH

O Esquema 6 representa o mecanismo mais aceito para a reação *MBH*. Em uma primeira etapa, considerada a etapa lenta, ocorre uma adição do catalisador (amina terciária I ou fosfina) ao sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado II, gerando o *zwitterion* III. A condensação aldólica entre III e o aldeído IV leva ao alcóxido V, que sofre uma transferência de próton, fornecendo o enolato VI. Neste estágio, a decomposição deste intermediário forma o produto  $\beta$ -hidroxi- $\alpha$ -metileno carbonilado VII, regenerando o catalisador I. Estudos específicos demonstram que a natureza do aldeído e do nucleófilo irá determinar a reversibilidade ou não das etapas do ciclo catalítico (COELHO, 2000).



Esquema 6.

A primeira publicação envolvendo uma reação *MBH* na presença de ultrassom foi feita em 1993 (ROOS, 1993). No entanto, este trabalho foi mais voltado para a comparação entre o efeito da temperatura e o efeito do ultrassom. Em 2002, um artigo do Prof. Dr. Fernando Coelho demonstrou a grande influência do ultrassom nas reações *MBH* para vários aldeídos, e seus principais resultados estão na Tabela 3 (COELHO, 2002).

$$R_1 H + R_2 \xrightarrow{\text{DABCO}} R_1 H O = 0$$

$R_1$	$R_2$	Tempo da reação	Tempo da reação		
		sem ultrassom / h	com ultrassom / h		
3Br-Ph	CO <sub>2</sub> Me	192	48		
4OH-Ph	CO <sub>2</sub> Me	480	96		
2F-Ph	CO <sub>2</sub> Me	96	16		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> Me	168	96		
2Py	CO <sub>2</sub> Me	16	4		
2Py	CN	24	0,75		
2Py	COMe	24	0,75		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CN	40	8		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	COMe	24	5		

Tabela 3 – Influência do Ultrassom em Algumas Reações MBH

O potencial de aplicações para a reação *MBH* cresce cada vez mais, devido à sua versatilidade, caracterizada essencialmente por três características fundamentais: o alceno ativado, o eletrófilo e o catalisador. Por isso, uma variedade de alcenos ativados, como as alquil vinil cetonas, alquilacrilatos, acrilonitrila, vinil sulfonas, acrilamidas, ésteres alênicos, vinil sulfonatos, vinil fosfonatos e acroleínas, associadas com certos eletrófilos, formam um vasto número de moléculas multifuncionais (Esquema 7), fundamentais nas estratégias de Síntese Orgânica (BASAVAIAH, 2003).



Esquema 7.

Para explicar os resultados obtidos nesta tese, foi necessário elaborar uma Revisão Bibliográfica que contemplasse todos os temas relacionados ao sistema desenvolvido. O principal objetivo foi apresentar os diferentes conhecimentos adquiridos na realização deste trabalho, de maneira a abrir perspectivas para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

## Capítulo 3 - Materiais e Métodos

## 3.1. Materiais

- Dimetilacetamida (DMA, 99%, Vetec Química Fina)
- PVDF Kynar 740 em pellets
- Acetona grau MOS (UN 1090 J.T. Baker para uso em Microeletrônica)
- Lâmina de Silício de 3 polegadas (com uma superfície polida)
- Spinner Headway Research Modelo EC 101
- Placa Aquecedora (Hot Plate) Tecnal Modelo TE 018
- Fotoresiste SU-8 100MicrochemCorp e Revelador Microchem SU-8 Developer
- Fotoalinhadora Carl Suss MBJ3
- Micrômetro Mitutoyo Corp., Modelo ID-C112 B
- PDMS Sylgard<sup>TM</sup> 184 da empresa Dow Corning
- Plasma de Oxigênio do Laboratório de Microfabricação / LNLS
- 3-bromobenezonotiofeno 2- carbaldeído 95%, Sigma Aldrich
- Acrilato de metila 99%, Sigma Aldrich
- Acrilato de etila 99%, Sigma Aldrich
- 1,4-diazabiciclo [2.2.2] octano (DABCO) 98%, Sigma Aldrich

- Clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) 99,8%, Cambridge Isotope Laboratories, Inc.

- 4-nitrobenzaldeído 98%, Sigma Aldrich

- 1,4-dioxano 99%, Vetec Química Fina

- Sistema Gerador de Ultrassom adaptado a partir de Umidificador de Ambiente Waterclear Premium

- Triton X-100Acros Corporation.

### 3.2. Métodos

Os procedimentos realizados nesta tese podem ser divididos em três partes: (i) estudo para fabricação de filmes piezoelétricos de *PVDF* com espessura da ordem de 10 mícrons, (ii) fabricação do microreator de *PDMS* por litografia macia e (iii) escolha da reação de *Morita-Baylis-Hillman* que mais se adequasse ao reator e microreator de *PDMS*.

#### 3.2.1. Filmes Piezoelétricos de PVDF

Com o objetivo de fabricar filmes piezoelétricos similares ao usado no transdutor ultrassônico de *PVDF*, os pellets deste polímero foram dissolvidos em dimetilacetamida (*DMA*). O trabalho experimental consistiu em encontrar a concentração ideal do *PVDF* em *DMA*, para a produção de filmes uniformes. Para isso, foi realizado um estudo envolvendo a técnica de *spin-coating*, na qual a solução do polímero é depositada sobre um substrato plano (uma lâmina de silício - Figura 1), e esta lâmina é colocada sobre o *spinner*, que é um equipamento que possui um disco metálico com um orifício no centro, no qual é feito

vácuo. O substrato é colocado sobre este disco, que gira a rotações definidas. De acordo com a rotação, é possível fabricar filmes com diferentes espessuras.



Figura 1. Lâmina de Silício utilizada como substrato

As Figuras 2a e 2b, por sua vez, ilustram o equipamento (*spinner*) usado na produção de filmes piezoelétricos de *PVDF*:



Figura 2a. Fotografia do Spinner - suporte para amostra



Figura 2b. Fotografia do Spinner - controlador de rotação (em rpm)

Inicialmente, foi preparada uma solução de PVDF em DMA. Os primeiros testes foram realizados para uma solução 10% em massa de PVDF em DMA, sem a adição de

acetona (HANSFORD, 2009). A dissolução dos pellets neste solvente foi realizada a 100°C em um frasco fechado (o ponto de ebulição do *DMA* é 165°C) por um tempo aproximado de 3 horas. Em seguida, com o objetivo de se fabricar filmes de *PVDF* de exatamente 10 mícrons, foi feito um estudo variando a rotação do *spinner* (100 a 500 *rpm*) por um tempo de 10 segundos. Após a deposição da solução polimérica no substrato, os filmes foram colocados em uma placa aquecedora (*"hot plate"*) a 70°C por 20 minutos (Figura 3). A espessura dos filmes foi medida com um micrômetro.



Figura 3. A Placa Aquecedora ("Hot Plate")

Após o aquecimento, os filmes foram retirados do substrato de silício com o devido cuidado para não serem danificados. Os filmes fabricados foram metalizados por duas técnicas distintas: evaporação de alumínio e sputtering, e em seguida foram polarizados também por duas técnicas distintas: alta tensão e descarga corona.

Posteriormente, a adição de acetona à solução de PVDF em DMA foi realizada,com a justificativa de que os filmes formados com esta nova composição eram mais uniformes (HANSFORD, 2009). No entanto, nenhuma menção sobre a quantidade específica de acetona foi feita neste artigo. Após alguns testes, a composição mais adequada na fabricação de filmes de PVDF com 10 mícrons de espessura foi encontrada: 6g de PVDF, 13,34g de acetona e 10,66g de DMA, formando uma solução com a concentração de 20% em massa. Inicialmente, os pellets de PVDF foram dissolvidos em 10,66g de DMA por cerca de 3 horas, a 100°C, em um frasco fechado. Após dissolução e resfriamento do sistema, a massa de 13,34g de acetona foi adicionada lentamente, e a solução foi agitada com a ajuda de uma bagueta de vidro. Após uniformização do sistema, um agitador magnético foi adicionado e a solução ficou sob agitação por mais uma hora. Após os testes, as condições ideais para fabricação de filmes de PVDF com 10 mícrons foram as seguintes: 1000 rpm no spinner por 60s, 5 minutos de repouso antes de colocar na placa aquecida e 20 minutos na placa aquecida a 70°C. Os filmes foram metalizados com 1 mícron de alumínio em ambos os lados pela técnica de sputtering e polarizados (de maneira a adquirirem a piezoeletricidade) com o equipamento de descarga corona do Prof. Dr. João Sinézio.

A mesma solução de *PVDF* 20% em massa foi utilizada na produção de filmes piezoelétricos microestruturados. Uma das inovações desta tese está justamente neste ponto, pois microestruturas de PVDF foram construídas sem a utilização de SU-8 ou PDMS, mas apenas com um molde de vidro. Para isso, foi utilizada uma máscara de cromo (Figura 4) contendo os padrões a serem transferidos para uma placa de vidro contendo o fotoresiste AZ 5214. Após a revelação (com o revelador MIF 318), esta placa foi colocada em contado com uma solução *buffer* (NH<sub>4</sub>F / HF) por 3 minutos, de maneira a produzir um molde com micropilares com 3 mícrons de profundidade, medidos com um equipamento chamado perfilômetro. Em seguida, a solução 20% em massa de *PVDF* foi depositada sobre este molde de vidro, nas seguintes condições: 1000 *rpm* no *spinner* por 60*s*, 5 minutos de repouso antes de colocar na placa aquecida e 20 minutos na placa aquecida a 70°C.



Figura 4. Máscara de Cromo

#### 3.2.2. Microrreator de PDMS

O microrreator de *PDMS* foi fabricado pelo processo de litografia macia convencional, conforme a Figura 3 da Revisão Bibliográfica (WHITESIDES, 1998). Inicialmente, o *SU-8 100* foi depositado sobre uma lâmina de silício nas seguintes condições: 3000 rpm por 30 segundos. Em seguida, de acordo com as especificações da Microchem, fabricante do *SU-8*, o substrato foi colocado em uma placa aquecida a 65°C por 30 minutos e depois em uma outra placa aquecida a 95°C por 90 minutos. Estes tratamentos térmicos antes da exposição de radiação ultravioleta (*UV*) pela fotoalinhadora

Carl Suss *MBJ3* (Figura 5) são chamados pelo fabricante de *soft bake*. A exposição de *UV* foi de 3 segundos, no comprimento de onda de 365*nm*. Após esta exposição, foram realizados outros dois tratamentos térmicos (chamados *post bake*) nas seguintes condições: 1 minuto a 65°C e 20 minutos a 95°C. Feito o *post bake*, a próxima etapa é a revelação com o Microchem *SU-8* Developer por 20 minutos. Em geral, após a revelação, o *SU-8 100* já apresenta boas propriedades mecânicas para ser usado como um molde rígido na fabricação do microreator de *PDMS*. No entanto, caso se deseje uma rigidez ainda maior, um último tratamento térmico é possível (chamado *hard bake*), a 150°C por 30 minutos.



Figura 5. FotoalinhadoraCarl Suss MBJ3

A etapa seguinte consiste em depositar sobre este molde rígido o *PDMS*, que é fornecido em um kit com duas partes: um material líquido a base de silicone e um agente de cura. Misturadas estas duas partes, o sistema é colocado em uma câmara a vácuo para retirar as eventuais bolhas formadas. Em seguida, o material é depositado sobre o molde de

*SU-8* e tratado termicamente a 120°C por 90 minutos. Concluída esta etapa, a peça do microreator contendo o microcanal está pronta. Em seguida, as mangueiras são conectadas e uma tampa é fabricada pela simples deposição do *PDMS* (já com o agente de cura) em um suporte rígido e plano. As duas peças de *PDMS* são colocadas em uma câmara sob plasma de oxigênio (pressão do gás de 100mTorr, potência de 100W, por 15 segundos), e, em seguida, colocadas em contato para auto-adesão. As Figuras 6a e 6b ilustram as visões superior e lateral do microreator fabricado.



Figura 6a. Microreator de PDMS (visão superior)



Figura 6b. Microreator de PDMS (visão lateral)

A ideia da geometria em espiral do microrreator está fundamentada na possibilidade de acelerar reações químicas sob fluxo contínuo. Para isso, de acordo com os princípios da Mecânica dos Fluidos é necessário que o fluido mude de direção a todo momento, pois, nestas condições, é esperada a maior eficácia da aceleração ultrassônica. O canal do microrreator da Figura 6 possui 500 mícrons de largura, 50 mícrons de profundidade, e seu volume aproximado é de 0,100 mL.

Com o objetivo de produzir um microreator de *PDMS* com maior volume, um novo design foi projetado e as Figuras 7a e 7b ilustram as visões superior e lateral do novo microreator.



Figura 7a. Novo Microreator de PDMS (visão superior)



Figura 7b. Novo Microreator de PDMS (visão lateral)

O canal do microrreator da Figura 7 possui 800 mícrons de largura, 300 mícrons de profundidade, e seu volume aproximado é de 0,800 mL.

#### 3.2.3. Reação de Morita-Baylis-Hillman

O primeiro passo na obtenção dos resultados foi a utilização do reator de *PDMS* fabricado no laboratório, de maneira a caminhar rumo à aplicação da Microfluídica nas reações estudadas.Testes preliminares da reatividade do *PDMS* em acrilato de metila revelaram a deformação do polímero neste solvente. Por isso, foi escolher um meio reacional que evitasse o excesso de acrilato de metila, ou seja: seria necessário que ele

estivesse presente apenas em quantidade estequiométrica. Após uma revisão bibliográfica para encontrar artigos referentes à reação *MBH* em água, foi escolhida a reação envolvendo o 4-nitrobenzaldeído (0,07556g, 0,5 mmol), acrilato de metila (0,2 mL,  $\approx$  1,5 mmol), *DABCO* (0,07010g, 0,625 mmol), dissolvidos em 200µL de água (para a obtenção de uma solução aquosa de *DABCO* 25% em massa) em 1,4-dioxano (2mL) (TANG, 2002). Com o objetivo de reproduzir exatamente as condições experimentais do artigo escolhido, nesta reação, a proporção entre aldeído e *DABCO* não seguiu a proporção molar padrão entre o aldeído e *DABCO* do Prof. Dr. Fernando Coelho (1,0 / 0,65).

Na realidade, a própria utilização do *DABCO* nesta reação foi uma adaptação sugerida pelo Prof. Dr. Fernando Coelho, uma vez que o artigo sugeria a trimetilamina como catalisador (TANG, 2002). Esta reação também foi realizada com e sem a utilização do transdutor ultrassônico de *PVDF*, na presença do reator de *PDMS* (Figura 8), por 150 minutos. Após este tempo, 3 porções de 4 mL de acetato de etila foram adicionadas ao meio reacional, a fase orgânica foi extraída e o solvente foi evaporado no rotaevaporador. O produto sólido obtido foi deixado sob vácuo por 3 horas e parte deste produto foi dissolvida em clorofórmio deuterado (*CDCl*<sub>3</sub>) para análise de *RMN*.



Figura 8. Montagem do Sistema para Reação do 4-nitrobenzaldeído, acrilato de metila, solução aquosa de DABCO em 1,4-dioxano na presença do reator de PDMS em contato com o transdutor ultrassônico de PVDF.

A Figura 9 ilustra o reator de PDMS fabricado:



Figura 9. Reator de PDMS

Como a aceleração ultrassônica para esta reação também foi observada, o próximo passo foi testar a compatibilidade do 1,4-dioxano no microreator de PDMS, cujo fator de inchamento (S) é de 1,16.S é um fator determinado experimentalmente pela relação entre o comprimento de uma barra de PDMS no solvente (D) e o comprimento da mesma barra no *PDMS* seco ( $D_0$ ). Ou seja:  $S = D/D_0$  (LEE& WHITESIDES, 2003). Foi observado que o 1,4-dioxano deforma os microcanais do microreator de PDMS e, por esta razão, a reação envolvendo o 4-nitrobenzaldeído, acrilato de metila, solução aquosa (25% em massa) de DABCO em 1,4-dioxano, realizada inicialmente no reator de PDMS, não pôde ser realizada no microreator de PDMS. O próximo passo foi substituir o 1,4-dioxano por um solvente com menor fator de inchamento, de preferência a água, que possui S = 1,00. Novamente, por sugestão do Prof. Fernando Coelho, foi realizada a reação envolvendo os mesmos reagentes, porém mudando o solvente para um meio aquoso na presença do surfactante Triton X-100 (PAWAR, 2011). Para isso, o 4-nitrobenzaldeído (0,06045g, 0,4 mmol) reagiu com o acrilato de etila (100  $\mu$ L,  $\approx$  0,8 mmol) e *DABCO* (0,00897g, 0,08 mmol) na presença de uma solução aquosa 10% em massa do surfactante TritonX-100 (2mL). Esta reação foi feita em 3 sistemas diferentes: sem ultrassom, com ultrassom na presença do reator de PDMS e com ultrassom na presença do microreator de PDMS (Figura 10). Como o volume do microreator é da ordem de 60  $\mu$ L, neste caso não foi possível evaporar o solvente para a obtenção de um produto sólido. Por esta razão, após 70 minutos, às reações realizadas foram adicionadas 3 porções de 4*m*L de acetato de etila, a fase orgânica foi extraída e diretamente injetada para análise unicamente por Cromatografia Gasosa, que é uma técnica analítica que já fornece claramente a proporção entre reagente e produto da reação.



Figura 10. Montagem do Sistema para Reação do 4-nitrobenzaldeído, acrilato de etila e DABCO na presença de uma solução aquosa 10% em massa de TritonX-100

O equipamento utilizado no sistema gerador de ultrassom utilizado para acelerar todas as reações descritas acima está na Figura 11.



Figura 11. Sistema Gerador de Ultrassom adaptado de um equipamento umidificador de ambiente

Na Figura acima, é possível observar os diferentes valores de potência e freqüência nas quais o transdutor ultrassônico pode atuar. Para as reações químicas aceleradas nesta tese, foi usado apenas o transdutor de PVDF, com seu valor intermediário de potência (8W), em 1,7 MHz de freqüência. Futuramente, será possível, com este mesmo equipamento, utilizar, também, o transdutor de PZT acoplados a reatores e microrreatores de vidro, por exemplo. Toda a metodologia está preparada para a geração de futuros resultados.

## Capítulo 4 - Resultados e Discussão

A experiência adquirida no Centro de Componentes Semicondutores (*CCS*) e no Laboratório de Microfabricação (*LMF*) foi fundamental na obtenção dos resultados apresentados nesta tese, seja na fabricação de microestruturas poliméricas, seja na aplicação do transdutor ultrassônico de *PVDF* na aceleração de reações sonoquímicas.

#### 4.1. Filmes Piezoelétricos de PVDF

Os resultados referentes à solução 10% em massa de *PVDF* em *DMA*, sem a adição de acetona, para um tempo de rotação no *spinner* de 10 segundos e um tratamento térmico de 20 minutos a 70°C, estão indicados na Tabela 1.

Rotação / rpm	Espessura do Filme / µm
100	80
200	30
300	6
400	3
500	1

Tabela 1. Espessuras dos Filmes obtidos pela técnica de Spin Coating

É importante ressaltar que o erro de leitura do micrômetro é de  $\pm 1\mu m$ . Como o objetivo foi fabricar filmes de 10  $\mu m$  sem uma precisão absolutamente rigorosa (tendo em vista ser possível obter filmes piezoelétricos para espessuras relativamente maiores ou

menores que 10  $\mu$ m), pode-se considerar a Tabela 1 como um bom indicativo no sentido de encontrar as condições experimentais ideais para se fabricar filmes de 10  $\mu$ m. No entanto, devido à baixa uniformidade dos filmes, foi necessária a adição de acetona à solução de *PVDF / DMA* (HANSFORD, 2009). Além disso, para a obtenção de filmes mais uniformes, foi necessário trabalhar com uma solução mais concentrada, uma maior rotação no *spinner* e também um maior tempo de rotação.

Encontrada a melhor composição para fabricação de filmes de 10  $\mu m$  (6g de PVDF, 13,34g de Acetona e 10,66g de DMA, proporções referentes a uma solução 20% em massa), bem como as condições ideais da técnica de *spin coating* (1000 *rpm* por 60s e 20 minutos a 70°C), foram obtidos novos resultados para a fabricação de filmes de PVDF (Tabela 2). Estas condições foram utilizadas na fabricação de filmes planos e também na fabricação de filmes contendo micropilares.

Tabela 2.	Espessuras de	os Filmes	obtidos	pela	técnica	de	Spin	Coating	nas	novas
condições experi	i <b>mentai</b> s									

Rotação / rpm	Espessura do Filme / µm
700	13
800	12
900	11
1000	10

Como no caso anterior, mesmo considerando que o erro do micrômetro é de  $\pm 1\mu m$ , foi possível estabelecer a rotação de 1000 *rpm* por 60*s* como a condição ideal para fabricação de filmes com 10  $\mu m$ .

De uma maneira aproximada, o coeficiente piezoelétrico dos filmes fabricados pode ser estimado da seguinte maneira: a partir da resposta elétrica de um filme piezoelétrico adquirido comercialmente, é possível estimar, ainda que de maneira grosseira, o valor do coeficiente piezoelétrico dos filmes fabricados, que é da ordem de 2pC/V. Este valor se estabilizou 72 horas após a fabricação e metalização do filme.

#### 4.2. Micropilares de PVDF

A tecnologia utilizada para a fabricação de micropilares de PVDF foi desenvolvida a partir de uma modificação inovadora do processo convencional, usado, por exemplo, para microfabricar em PDMS. A Figura 1 (WHITESIDES, 1998) ilustra as etapas do processo de microfabricação no PVDF, com a seguinte inovação: ao invés de utilizar SU-8 ou PDMS para a fabricação do molde rígido, foi usado somente uma placa de vidro convencional e de baixo custo:



Figura 1. Ilustração Esquemática para o processo de microfabricação de estruturas de PVDF a partir de um molde rígido de vidro.

A Figura 2 apresenta o detalhe de um filme de *PVDF* contendo um único com 500 mícrons de diâmetro e 3 mícrons de altura.



Figura 2. Micropilar de PVDF

A Figura 3, por sua vez, ilustra a altura de um único micropilar. É interessante notar sua uniformidade, mostrando que a técnica de microfabricação utilizada neste trabalho, apesar de simples, apresenta boa resolução.



Figura 3. Detalhe da Altura de um Micropilar

A partir das duas Figuras acima, é interessante ressaltar alguns aspectos fundamentais: o primeiro diz respeito à boa resolução dos padrões transferidos para o filme polimérico, garantindo a possibilidade de, futuramente, fabricar microestruturas em polímeros condutores, por exemplo. Esta possibilidade pode ser profundamente expandida, especialmente na área de Eletrônica Orgânica, pois, no contexto multidisciplinar da Engenharia Elétrica, Química e Engenharia de Materiais, são muitas as possibilidades de "lay-outs" elétricos que podem ser fabricados em escala micro ou nanométrica, diretamente sobre o filme do polímero condutor. Para isso, o CCS / Unicamp está montando uma equipe especializada em *spin coating* de soluções poliméricas. A curto prazo, podemos pensar em elaborar um Curso de Microfabricação em Polímeros Condutores, em analogia ao Curso de Microeletrônica e Nanotecnologia disponível atualmente no CCS.

Além disso, para o caso específico dos polímeros piezoelétricos, é possível desenvolver "lay-outs" para sensores ou atuadores em Engenharia Mecatrônica e também para sensores que detectem "microfissuras" em aeronaves, no contexto da Engenharia Aeroespacial.

Uma última questão sobre o processo de fabricação de micropilares poliméricos diz respeito ao Ensino em Microfabricação (envolvendo materiais como Silício, Vidro, Polímeros e Metais), e esta poderá ser uma futura parceria com o Centro de Componentes Semicondutores, sob a direção do Prof. Dr. José Alexandre Diniz. Na verdade, toda a fundamentação teórica da Microfabricação em Polímeros poderá, inclusive, ser desenvolvida a partir do próprio texto desta tese.

#### 4.3. Aceleração Ultrassônica da Reação MBH

# 4.3.1. Reação do 4-nitrobenzaldeído, acrilato de metila, solução aquosa de DABCO em 1,4-dioxano

Antes de aprofundar a discussão sobre esta reação MBH clássica, é preciso salientar a questão de cada pico específico do espectro de RMN. Para o caso da reação entre o 1,4nitrobenzaldeído com acrilato de metila e DABCO, pode-se derivar a interpretação para vários outros aldeídos, substituindo o grupo NO<sub>2</sub> por Cl , ésteres ou até mesmo apenas o próton H. É importante dizer que, nesta parte, a orientação científica foi toda do Prof. Dr. Fernando Coelho. O aduto da Figura 4 é uma representação geral que pode ser considerada para uma maior compreensão sobre as informações que podem ser extraídas da comparação de espectros de RMN para reações químicas com e sem aceleração ultrassônica (COELHO, 2000; COELHO 2002).



Figura 4. Representação Geral do aduto MBH com especificação dos prótons na molécula.

Portanto, é possível identificar cada próton do aduto MBH formado a partir de seu respectivo espectro de RMN. É da maior importância considerar que, para grupos R como  $NO_2$ , Cl, H<sub>3</sub>CO, ou mesmo apenas o próton H, os picos referente aos Hidrogênios H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, Há e H<sub>b</sub>, nos respectivos espectros de RMN, aparecem sempre nas mesmas regiões, como indicam as Figuras 5 a 8 (COELHO 2000 ; COELHO 2002)



Figura 5. Espectro de RMN para o aduto contendo o grupo nitro


Figura 6. Espectro de RMN para o aduto contendo o grupo cloro



Figura 7. Espectro de RMN para o aduto contendo o grupo H



Figura 8. Espectro de RMN para o aduto contendo o grupo cetona

É possível realizar uma racionalização, a partir da Figura 9 abaixo, na qual estão indicadas as regiões (em ppm) de cada próton correspondente :



Figura 9. Representação Didática do Espectro de RMN para um Aduto MBH geral

Para verificação da aceleração ultrassônica do transdutor de *PVDF* nesta reação, foram obtidos dois espectros de *RMN* (Figuras 10 e 11).



Figura 10. Espectro de RMN da reação entre o 4-nitrobenzaldeído, acrilato de metila, solução aquosa de DABCO em 1,4-dioxano com a utilização do transdutor ultrassônico



Figura 11. Espectro de RMN da reação entre o 4-nitrobenzaldeído, acrilato de metila, solução aquosa de DABCO em 1,4-dioxano sem a utilização do transdutor ultrassônico

Para a reação com ultrassom, o pico referente ao reagente tem o valor de 1,0015. Com relação aos produtos, há vários picos diferentes: 1,8897, 0,9619, 0,9857, 0,9535. Calculados  $FA_{US}$  para cada um destes 4 picos, os valores 1,8869, 0,9605, 0,9842 e 0,9521 são obtidos. No caso da reação sem ultrassom, o pico referente ao reagente tem o valor de 1,0390. Com relação aos produtos, há vários picos: 0,9304, 0,4778, 0,4778 e 0,4624. Calculados *FA* para cada um destes 4 picos, os valores 0,8955, 0,4599, 0,4599 e 0,4450 são obtidos.

Dividindo  $FA_{US}$  por FA, os valores de AU são calculados:

$$AU_1 = \frac{FA_{US}}{FA} = \frac{1,8897}{0,8955} = 2,1102$$

$$AU_2 = \frac{FA_{US}}{FA} = \frac{0,9619}{0,4599} = 2,0915$$

$$AU_3 = \frac{FA_{US}}{FA} = \frac{0,9857}{0,4559} = 2,1432$$

$$AU_4 = \frac{FA_{US}}{FA} = \frac{0,9535}{0,4450} = 2,1427$$

O valor médio de *AU* é 2,1219. Portanto, o transdutor de *PVDF* acelerou a reação entre o 4-nitrobenzaldeído, acrilato de metila, solução aquosa de *DABCO* em 1,4-dioxano, segundo os dados de *RMN*, em aproximadamente 110 %. Obviamente, tais cálculos de proporção entre os picos do espectro de *RMN* são apenas indicadores aproximados da cinética da reação, mas que satisfazem o objetivo de determinar a influência do transdutor ultrassônico de *PVDF* na aceleração de reações *MBH*.

Também os cromatogramas para esta reação (Figuras 12 e 13) indicam o valor aproximado da aceleração ultrassônica (AU).



Figura 12. Cromatograma para a reação com utilização do transdutor ultrassônico



Figura 13. Cromatograma para a reação sem utilização do transdutor ultrassônico

Os tempos de retenção aproximados do 1,4-nitrobenzaldeído e do produto correspondente após a reação com o acrilato de metila são 14,85 e 25,27 respectivamente. Como o pico correspondente ao tempo de retenção 21,943 só apareceu na reação com ultrassom, ele não será considerado na comparação realizada. Provavelmente, trata-se de alguma impureza, efeito do solvente ou formação de reação secundária que não intefere no estudo cinético aqui apresentado. A Tabela 3 apresenta os tempos de retenção do aldeído e

do produto formado, e também as áreas correspondentes para as reações com e sem ultrassom:

	Reação com Ultrassom	Reação sem Ultrassom
Tempo de Retenção do 1,4-	14,8	14,8
nitrobenzaldeído / min		
Área do Pico - 1,4-	144,9	247,7
nitrobenzaldeído / pA*s		
Tempo de Retenção do produto	25,3	25,3
/ min		
Área do Pico - produto / pA*s	229,6	217,4

Tabela 3. Dados Cromatográficos das Reações com e sem Ultrassom

Portanto, pode-se concluir que o transdutor de *PVDF* acelerou a reação em um fator que pode ser calculado pela razão entre a área do pico correspondente ao produto pela área do pico do aldeído, dando um valor de 1,58 para a reação com ultrassom e 0,88 para a reação com ultrassom. Logo, o "fator de aceleração" (*AU*) do transdutor de *PVDF* para esta reação é de 1,58 / 0,88 = 1,98, ou seja: uma aceleração perto de 100%. Este dado concorda, aproximadamente, com a aceleração de 110% obtida pelos dados de *RMN*. No entanto, tendo em vista que o objetivo desta análise é puramente qualitativo, voltado para a aceleração ultrassônica da reação, pode-se concluir que o transdutor de ultrassônico de *PVDF* apresentou novamente um desempenho satisfatório.

## 4.3.2. Reação do 4-nitrobenzaldeído com acrilato de etila e DABCO, na presença de uma solução aquosa 10% em massa de Triton X-100

A reação do 4-nitrobenzaldeído com o acrilato de etila e *DABCO* na presença de uma solução aquosa 10% em massa de *Triton X-100* foi analisada por cromatografia gasosa. Esta reação foi feita em 3 sistemas diferentes, para um tempo de 70 minutos: sem ultrassom, com ultrassom na presença do reator de *PDMS* e com ultrassom na presença do microreator de *PDMS*, cujos cromatogramas (obtidos por Cromatografia Gasosa) estão indicados nas Figuras 14, 15 e 16, respectivamente. Como o volume do microreator é de 60  $\mu L$ , não foi possível obter o produto sólido para análise de *RMN* e esta é a razão pela qual, para esta reação específica, somente cromatogramas serão apresentados.



Figura 14. Cromatograma para a reação sem ultrassom



Figura 15. Cromatograma para a reação com ultrassom no reator de PDMS



Figura 16. Cromatograma para a reação com ultrassom no microrreator de PDMS

A Tabela 4 apresenta os tempos de retenção do aldeído e do produto formado, bem como as áreas correspondentes para as reações sem ultrassom, com ultrassom na presença do reator de *PDMS* e com ultrassom na presença do microreator de *PDMS*.

	Reação sem Ultrassom (70 minutos de Reação)	Reação com Ultrassom no reator de PDMS (70 minutos de Reação)	Reação com Ultrassom no microrreator de PDMS (70 minutos de Reação)
Tempo de Retenção do 1,4- nitrobenzaldeído / min	14,9	14,9	14,9
Área do Pico - 1,4- nitrobenzaldeído/ pA*s	1336,8	247,9	52,4
Tempo de Retenção do produto / min	26,7	26,7	26,7
Área do Pico - produto / pA*s	148,3	73,6	29,0

Tabela 4. Dados Cromatográficos das 3 Reações realizadas com TritonX-100

Desta tabela, as proporções entre a área do pico correspondente ao produto pela área do pico do reagente, nas 3 reações apresentadas, são as seguintes: 0,1109 (reação sem ultrassom), 0,2969 (reação com ultrassom no reator de *PDMS*) e 0,5536 (reação com ultrassom no microreator de *PDMS*). Também para estas reações os "fatores de aceleração" (*AU*) podem ser calculados: 2,677 para a reação com ultrassom no reator de *PDMS* e 4,992 para a reação com ultrassom no microreator de *PDMS*. Ou seja: aproximadamente 167% no primeiro caso e 399% no segundo. Estes cálculos demonstram que a aceleração ultrassônica do transdutor de *PVDF* é ainda mais eficiente em água do que em 1,4-dioxano. Mais ainda, a aceleração foi significativamente maior no microreator de *PDMS*, demonstrando que o fenômeno de cavitação neste sistema é muito mais eficaz do que no reator de *PDMS*. Tais resultados abrem um vasto leque de possibilidades para pesquisas futuras, principalmente por ser uma área ainda pouco explorada.

Após a aceleração de todas as reações descritas acima, foi observado um problema no contato elétrico do transdutor ultrassônico. Este problema foi resolvido pelo Prof. Sinézio, que trabalhou no circuito elétrico do equipamento, fazendo ajustes para sua otimização. O interessante é que, após estes ajustes, as acelerações foram ainda mais significativas, com um "fator de aceleração" (AU) de 4,011 (301%) para a reação no reator de *PDMS*, 6,750 (575%) para a reação no microrreator de PDMS para um tempo de 70 minutos e 17,191 (1619%) para a reação no microrreator de PDMS para um tempo de 150 minutos. Os cromatogramas (Figuras 17 a 20) foram obtidos no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (LRAC), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) e dão uma ideia gráfica destas proporções calculadas:



Figura 17. Reação sem ultrassom (70 minutos)



Figura 18. Reação com ultrassom no reator de PDMS (70 minutos)



Figura 19. Reação com ultrassom no microrreator de PDMS (70 minutos)



Figura 20. Reação com ultrassom no microrreator de PDMS (150 minutos)

Como existe o problema da polimerização do acrilato na coluna cromatográfica, prejudicando a resolução de alguns cromatogramas, uma possível solução seria utilizar o microreator com um volume maior (que já chegou a ser fabricado) e tentar calcular os fatores de aceleração por *RMN* ao invés de cromatografia. Certamente, esta estratégia permitirá, futuramente, a geração de resultados mais precisos e reprodutíveis em síntese orgânica e microfluídica, por exemplo. Outra ideia a ser desenvolvida é a de microrreatores de vidro, propondo o conceito de microvidrarias aos laboratórios de pesquisa em Química. Restaria descobrir o melhor processo de usinagem no vidro para fabricação de reatores com volumes da ordem de 0,1 a 10 mL, e acoplados a transdutores ultrassônicos cerâmicos, por exemplo.

## Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas

A ideia deste trabalho foi fruto da convergência de 5 temas distintos: Microfabricação, piezoeletricidade do *PVDF*, Sonoquímica, Reação de *Morita-Baylis-Hillman* e Microfluídica. Os resultados obtidos demonstram a eficácia do transdutor de *PVDF* na aceleração de reações sonoquímicas. De uma maneira especial, foi observado que o fenômeno de cavitação no interior do microreator é significativamente mais expressivo do que no reator convencional. Como perspectivas futuras, há um grande número de estudos que podem ser feitos, relacionando as estruturas moleculares dos reagentes com o fenômeno de cavitação observado no interior do microreatores, de maneira a refinar os estudos. Além disso, a fabricação de microestruturas de *PVDF* pode abrir novas perspectivas de pesquisa, especialmente no estudo da piezoeletricidade de filmes microestruturados, como também no estudo de compósitos. Resumidamente, este trabalho alcançou a meta de encontrar uma *aplicação inédita* para a piezoeletricidade do *PVDF*.

Dentre os resultados inovadores aqui obtidos pode-se concluir que:

(i) O processo de Microfabricação em PVDF foi dominado.

(ii) Os transdutores ultrassônicos de PVDF, operando em freqüência de 1,7 MHz, aceleraram reações MBH. O próximo passo é *abandonar o PVDF* e partir para transdutores cerâmicos de PZT.

(iii) A fabricação de microrreatores, com potencialidade de aplicações em Microfluídica, foi dominada para o PDMS. O próximo passo seria tentar repetir o mesmo processo para microrreatores de vidro. O desenvolvimento de um sistema microfluídico capaz de acelerar reações químicas é uma contribuição desta tese que poderá ser amplamente desenvolvida em áreas como *Biomedicina, Ciência dos Alimentos, Toxicologia, Química Forense (Autópsia e Tráfico de Drogas), Oncologia, Genômica, Proteômica, Farmacologia, Manipulação Ultrassônica de Células e Nanopartículas, ou seja, o vasto universo de reações químicas. É importante ressaltar que o reator "macroscópico" de PDMS foi usado apenas para análise da reatividade do PDMS nas reações MBH. O maior caráter inovador desta tese está, justamente, neste ponto: a aceleração de reações químicas pode ser realizada tanto em volumes da ordem de mililitros quanto da ordem de microlitros.* 

É amplo o cenário das aplicações porque, com efeito, praticamente todas as áreas das Ciências Naturais trabalham, de uma forma ou de outra, com reações químicas, e é por isso que o dispositivo desta tese apresenta um grande potencial intrínseco, que pode ser divulgado e ampliado para toda a Comunidade Científica Nacional. Também existe a ideia de divulgar os conhecimentos desta tese (desde que seriamente protegidos pela INOVA / Unicamp no que diz respeito à autoria & propriedade intelectual) através de um Portal, caso alguma Universidade se interesse em temas como : Ensino à Distância, Teleconferências e Formação Acadêmica Online.

É importante ressaltar de maneira clara e definitiva que o reator "macroscópico" de PDMS foi usado apenas para análise da reatividade do PDMS nas reações MBH. Fara fins acadêmicos, visando geração de resultados em grande quantidade, muitas reações poderão ser testadas, também, neste sistema. O maior caráter inovador desta tese está, justamente, neste ponto: a aceleração de praticamente qualquer reação química pode ser estudada tanto em volumes da ordem de mililitros quanto da ordem de microlitros. Com efeito, há um grande número de artigos científicos que, futuramente, poderão ser escritos a partir do germe inicial desta tese. O maior objetivo, no entanto, é a criação de um Fórum Acadêmico Online, para que a Comunidade Científica possa se expressar sobre os temas de maior interesse. Como última palavra, registro o formal agradecimento à Reitoria da Unicamp, bem como à Coordenação de Pós-Graduação da FEQ pela consciência e celeridade no despacho final dos documentos acadêmicos.

# Capítulo 6 – Referências Bibliográficas

ANNA, S. L., BONTOUX, N., STONE, H. A. Formation of dispersions using 'flow focusing' in microchannels. **Applied Physics Letters**, v. 82, p. 364–366, 2003.

ARIAS, F., XU, B., BRITTAIN, S.T., ZHAO, X.M., GRZYBOWSKI, B., TORQUATO, S., WHITESIDES, G.M. Making Negative Poisson's Ratio Microstructures by Soft Lithography, Advanced Materials, v.11, p. 1186 – 1189, 1999.

AUROUX, P. A., KOC, Y., MELLO, A., MANZ, A., DAY, P. J. R. Miniaturised nucleic acid analysis, Lab on a Chip, v.4, p. 534–546, 2004.

BASAVAIAH, D., VEERARAGHAVAIAH, G. The Baylis-Hillman reaction: a novel concept for creativity in chemistry, **Chemical Society Reviews**, v.41, p. 68 – 78, 2012.

BASAVAIAH, D., RAO, A.R., SATYANARAYANA, T., Recent Advances in the Baylis-Hillman Reactions and Applications, **Chemical Reviews**, v.103, p. 811-891, 2003.

BAYLIS, A. B.; HILLMAN, M. E. D. **Patente Alemã** n.2155113, 1972 ; **Chemical Abstracts** v.77, p.34174q, 1972.

BORMASHENKO, E., POGREB, R., SOCOL, Y., ITZHAQ, M.H., STRELTSOV, V., SUTOVSKI, S., SHESHNEV, A., BORMASHENKO, Y. Polyvinylidene fluoride—piezoelectric polymer for integrated infrared optics applications, **Optical Materials** v.27, p. 429 – 434, **2004**.

BRESLAUER, D. N., LEE, P. J., LEE, L. P. Microfluidics-based systems biology, Molecular Biosysystems, v.2, p.97–112, 2006.

BROWN, L.F., MASON, J.L. Disposable PVDF Ultrasonic Transducers for Nondestructive Testing Applications, **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control** v.43, p. 560 – 568, 1996.

BRUUS, H. Acoustofluidics 1: Governing equations in Microfluidics, Lab on a Chip, v.11, p. 3742 – 3751, 2011.

BUNE, A. V., FRIDKIN, V. M., DUCHARME, S., BLINOV, L. M., PALTO, S. P., SOROKIN, A. V., YUDIN, S.G., ZLATKIN, A. Two Dimensional Ferroelectric Films. **Nature**, v. 391, p. 874 – 877, 1998.

BURFOOT, J.C. Ferroelectrics: An Introduction to the Physical Principles, D. Van Nostrand Company Ltd., London, 1967, p.1ss.

CHEN, J.W., KALBACK, W.M. Effect of Ultrasound on Chemical Reaction Rate. Industrial and Engineering Chemical Fundamentals, v.6, p. 175, 1967.

CHUNG, B. G. Human neural stem cell growth and differentiation in a gradient-generating microfluidic device. Lab on a Chip, v.5, p. 401–406, 2005.

CINTAS, P., RIVAS, D.F., GARDENIERS, H.J.G.E. Merging microfluidics and sonochemistry: towards greener and more efficient micro-sono-reactors. **Chemical Communication**, v.48, p.10935 – 10947, 2012.

CLEAVER, A.J., PANTELIS, P. Piezoelectric Poly(vinylidene fluoride). Films for Use in Telecommunications. **Plastics in Telecommunication**, v.3, p.1, 1982.

COELHO, F., ALMEIDA, W.P. Reação de Baylis-Hillman: Uma Estratégia para a Preparação de Intermediários Multifuncionalizados para Síntese Orgânica. **Química Nova**, v.23, p. 98, 2000.

COELHO, F., ALMEIDA, W.P., VERONESE, D.; MATEUS, C. R., LOPES, E. C. S., ROSSI, R. C., SILVEIRA, G. P. C., PAVAM, C. H. Ultrasound in Baylis-Hillman reactions with aliphatic and aromatic aldehydes: scope and limitations. **Tetrahedron**, v.58, p. 7437, 2002.

DITTRICH, P. S., MANZ, A. Single-molecule fluorescence detection in microfluidic channels — the Holy Grail in  $\mu$ TAS? **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.382, p. 1771–1782, 2005.

DITTRICH, P. S., MANZ, A. Lab-on-a-chip: microfluidics in drug discovery. Nature Reviews Drug Discovery, v.5, p. 210–218, 2006.

DROBNY, J.G. **Technology of Fluoropolymers**, CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, 2009, p. 1ss.

ENSMINGER, D., BOND, L.J. Ultrasonics: Fundamentals, Technologies, and Applications, CRC Press, Taylor & Francis Group, USA, 3<sup>rd</sup>Ed. 2012, p. 1;101-110.

FOLGER, S., BARNES, D. Shift in Optimal Power Input in an Ultrasonic Reaction. Industrial and Engineering Chemical Fundamentals, v.7, p. 222, 1968.

FUKADA, E, FURUKAWA, T. Piezoelectricity and Ferroelectricity in Polyvinylidene Fluoride. **Ultrasonics**, v.1, p. 31 – 38, 1981.

GALLANTREE, H.R. Ultrasonic Applications of PVDF Transducers. Marconi Reviews, v.45, p. 49-64, 1982.

GALLANTREE, H.R. Review of transducer applications of polyvinylidene fluoride. **IEE Solid-State Electron Devices Proceedings**, v.130, p. 219 – 224, 1983.

GANAN, C. A. M., GORDILLO, J. M. Perfectly monodisperse microbubbling by capillary flow focusing. **Physics Review Letters**, v.87, p. 274501, 2001.

GARSTECKI, P. Formation of monodisperse bubbles in a microfluidic flow-focusing device. Applied Physics Letters, v.85, p. 2649–2651, 2004.

GOEL, M. Electret sensors, filters and MEMS devices: New challenges in materials research. **Current Science**, v. 85, p. 443 – 453, 2003.

HALLIDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J. Fundamentals of Physics – 8<sup>th</sup> Extended. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2008, p.561–670.

HANSFORD, D.J., XU, J., GALLEGO-PEREZ, D., DAPINO, M.J. Microphone based on Polyvinylidene Fluoride (PVDF) micro-pillars and patterned electrodes. **Sensors and Actuators A**, v.153, p. 24 – 32. 2009.

HANSFORD, D.J., FERRELL, N.J., GALLEGO-PEREZ, D., HIGUITA-CASTRO, N. Versatile methods for the fabrication of polivinylidene fluoride microstructures. **Biomedical Microdevices**, v.12, p. 1009 – 1017, 2010.

HARDT, S., SHONFELD, F. Microfluidics: Fundamentals and Engineering Concepts, in Microfluidic Technologies for Miniaturized Analysis Systems, Springer Science & Business Media 2007, New York, Cap. 1, p. 3ss.

HARRIS, G.R. Piezoelectric Poly(Vinylidene) Fluoride (PVDF) in Biomedical Ultrasound Exposimetry, in Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators, Editado por Federico Carpi e Elisabeth Smela, John Wiley & Sons, 2009, Cap. 19, p. 369 – 383.

HUH, D., GU, W., KAMOTANI, Y., GROTBERG, J. B., TAKAYAMA, S. Microfluidics for flow cytometric analysis of cells and particles, **Physiological Measurement**, v.26, p. R73–R98. 2005.

HUNG, P. J., LEE, P. J., SABOUNCHI, P., LIN, R., LEE, L. P. Continuous perfusion microfluidic cell culture array for high-throughput cell-based assays. **Biotechnology and Bioenginering**, v.89, p. 1–8, 2005.

IDA, Y., YASUI, K., TUZIUTU, T., SIVAKUMAR, M., ENDO, Y. Ultrasonic Cavitation in Microspace. Chemical Communications, v.20, p. 2280 – 2281, 2004.

JENSEN, K.F. "Microreaction engineering – is small better?" **Chemical Engineering Science,** v. 56, p. 293 – 303, 2001.

JENSEN, K.F., HARTMAN, R.L. Microchemical systems for continuous-flow synthesis. Lab Chip, v. 9, p. 2495 – 2507, 2009.

KAO, K.C. Dielectric Phenomena in Solids. Elsevier Academic Press, London 2004, p.213ss.

KAWAI, H. The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride). Japanese Journal of Applied Physics, v.8, p.975-976, 1969.

KRISTOL, D.S., KLOTZ, H., PARKER, R.C. The effect of ultrasound on the alkaline hydrolysis of nitrophenyl esters. **Tetrahedron Letters**, v.22, p. 907, 1981.

KOUCKY, M.H. **Piezoelectric Polymer Microstructures for Biomedical Applications.** Ohio State University, 2009, p. 1 – 60, Master of Science Thesis,

LANATÀ, A., SCILINGO, E.P., DE ROSSI, D. A Multimodal Transducer for Cardiopulmonary Activity Monitoring in Emergency. **IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine**, v. 14, p. 817 – 825, 2010.

LEE, J.N., PARK, C., WHITESIDES, G.M. Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices. **Analytical Chemistry**, v.75, p. 6544 – 6554, 2003.

LERCH, R., SESSLER, G.M. Microphones with rigidly supported piezopolymer membranes. Journal of the Acoustical Society of America, v.67, p. 1379 – 1381, 1980.

LERCH, R. Electroacoustic properties of piezopolymer microphones. Journal of the Acoustical Society of America, v. 69, p. 1809 – 1814, 1981.

LI, D., BONNELL, D.A. Controlled Patterning of Ferroelectric Domains: Fundamental Concepts and Applications. **Annual Reviews of Materials Research**, v. 38, p. 351-368, 2008.

LINK, D. R., ANNA, S. L., WEITZ, D. A., STONE, H. A. Geometrically mediated breakup of drops in microfluidic devices. **Physics Review Letters**, v.92, p.054503, 2004.

LOVINGER, A.J. Poly(vinilidene fluoride), in Developments in Crystalline Polymers – 1. Edited By D.C. Basset, Applied Science Publishers Ltd., London, 1982, p. 195 – 262. LOVINGER, A. J. Ferroelectric Polymers. Science, v. 220, p. 115 – 1121, 1983.

MADOU, M.J. Fundamentals of Microfabrication – The Science of Miniaturization. CRC Press, 2<sup>nd</sup> Edition, 2002, Washington, p. 1ss.

MASON, W.P. Piezoelectricity, its History and Applications. Journal of Acoustic Society of America, v.70, p. 1561, 1566, 1981.

MASON, T.J., LORIMER, J.P. Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2002, p. 3ss

MASON, T.J., LORIMER, J.P. Effect of Ultrasonic Irradiation on the Solvolysis of 2-Chloro-2-Methylpropane in Aqueous Ethanol Mixtures. **Journal of Chemical Society, Chemical Communications,** v.23, p. 1135 – 1136, 1980.

MASON, T.J., LORIMER, J.P., MISTRY, B.P. The Effect of Ultrasound on the Solvolysis of 2-Chloro-2-Methylpropane in Aqueous Alcoholic Media. **Tetrahedron Letters**, v.23, p. 5563, 1982.

MASON, T.J., LORIMER, J.P., MISTRY, B.P. The Effect of Ultrasound on the Solvolysis of 2-Chloro-2-Methylpropane in Aqueous Ethanol. **Tetrahedron**, v.26, p. 5201, 1985.

MELLO, A.J. Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems. **Nature**, v.442, p. 394 – 402, 2006.

NARAYANAN, N.B., BONAKDAR, A., DARGAHI, J., PACKIRISAMY, M., BHAT, R. Design and analysis of a micromachined piezoelectric sensor for measuring the viscoelastic properties of tissues in minimally invasive surgery. **Smart Materials and Structures,** v.15, 1684 – 1690, 2006.

NYE, J.F. Physical Properties of Crystals. Oxford Clarendon Press, 1957, UK, p. 1ss.

O'REILLY, M.A., HYNYNEN, K. A PVDF Receiver for Ultrasound Monitoring of Transcranial Focused Ultrasound Therapy. **IEEE Transactions on Biomedical Engineering**, v.57, p. 2286 – 2294, 2010.

PARK, Y.J., KANG, Y.S., PARK, C. Micropatterning of semicrystalline poly(vinylidene fluoride) (PVDF) solutions. **European Polymer Journal**, v.41, p. 1002 – 1012, 2005.

PAWAR, B., PADALKAR, V., PHATANGARE, K., NIRMALKAR, S., CHASKAR, A. Miceller media accelerated Baylis-Hillman reaction. **Catalysis Science & Technology**, v.1, p. 1641 – 1644, 2011.

PEARMAN, G.T., HOKANSON, J.L., MEEKER, T.R. Design and evaluation of a contactless piezoelectric keyboard using polyvinylidene fluoride as the active element. **Ferroelectrics**, v. 28, p. 311 – 314, 1980.

PIHL, J., KARLSSON, M., CHIU, D. T. Microfluidic technologies in drug discovery. Drug Discovery Today, v.10, p. 1377–1383, 2005.

PORTER, C.W., YOUNG, L. A Molecular Rearrangement Induced by Ultrasonic Waves. Journal of American Chemical Society, v.60, p. 1497, 1938.

PORTO, R.S. Uso de aldeídos quirais α-oxigenados na Reação de Morita-Baylis-Hillman – Estudos visando otimização das condições reacionais e síntese de compostos bioativos. Campinas: Instituto de Quimica - Unicamp, 2008, p. 25 (Tese de Doutorado).

RAMSEY, R. S., RAMSEY, J. M. Generating electrospray from microchip devices using electroosmotic pumping. **Analytical Chemistry**, v. 69, p. 1174–1178, 1997.

RIVAS, D.F., PROSPERETTI, A., ZIJLSTRA, A.G., LOHSE, D. GARDENIERS, H.J.G.E. Efficient Sonochemistry through microbubbles generated with micromachined surfaces. Angewandte Chemie, v. 50, p. 9699 – 9701, 2010.

RIVAS, D.F., ASHOKKUMAR, M., LEONG, T., YASUI, K., TUZIUTI, T., KENTISH, S., LOHSE, D., GARDENIERS, H.J.G.E. Sonoluminescence and Sonochemiluminescence from a Microreactor. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.19, p. 1252 – 1259, 2012.

ROOS, G.H.P., RAMPERSADH, P. Temperature and Ultrasound Rate Enhancement in the Baylis-Hillman Reaction. **Synthetic Communications**, v.23, p.1261, 1993.

SHEN, Y., WEJYNIA, U.C., XI, N., POMEROY, C.A. Force Measurement and Mechanical Characterization of Living Drosophila Embryos for Medical Study. Journal of Engineering in Medicine, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H, v.221, p. 99 – 112, 2007.

SHERAR, M.D., NOSS, M.B., FOSTER, F.S. Ultrasound backscatter microscopy images the internal structure of living tumour spheroids. **Nature**, v. 330, p. 493 – 495, 1987.

SIA, S. K., WHITESIDES, G. M. Microfluidic devices fabricated in poly(dimethylsiloxane) for biological studies. **Electrophoresis**, v.24, p. 3563–3576, 2003.

SINÉZIO, J.C.C., GOMES, A. L., ZAKIA, M. B. P., GODOY FILHO, J., ARMELIN, E., ALEMAN, C. Preparation and characterization of semiconducting polymeric blends. Photochemical synthesis of poly(3-alkylthiophenes) using host microporous matrices of poly(vinylidene fluoride). **Polymer Chemistry**, v.3, p. 1334-1343, 2012.

SINÉZIO, J.C.C., RIBEIRO, A. A., VAZ, L. G., GUASTALDI, A.C. Adhesion strength characterization of PVDF/HA coating on commercially pure Ti surface modified by laser beam irradiation. **Applied Surface Science,** v. 258, p. 10110-10114, 2012.

SINÉZIO, J.C.C., RIBEIRO, A. A., MARQUES, R.F.C., GUASTALDI, A.C. Hydroxyapatite deposition study through polymeric process on commercially pure Ti surfaces modified by laser beam irradiation. Journal of Materials Science, v.44, p. 4056-4062, 2009.

SINÉZIO, J.C.C., CARDOSO, C. X., RIBEIRO, A. A. Preparation and characterization of PVDF/CaCO<sub>3</sub> composites. Materials Science and Engineering B, Solid State Materials for Advanced Technology, v.136, p. 123-128, 2007.

SINÉZIO, J.C.C., BRAGA, F.J.C., ROGERO, S.O., COUTO, A.A., MARQUES, R.F.C., RIBEIRO, A.A. Characterization of PVDF/HAF composites for medical application. **Materials Research**, v.10, p. 247-251, 2007.

SINÉZIO, J.C.C., GIACOMETTI, J. A., RIBEIRO, P. A., MENDES, J.N.M., DEREGGI, A. S. Study of Poling Behavior of Biaxially Stretched Poly(Vinylidene Fluoride) Films Using The Constant-Current Corona Triode. Journal of Applied Physics, v.78, p. 5597-5603, 1995.

SINÉZIO, J.C.C. Novo Triodo Corona e sua Aplicação no estudo das Propriedades Elétricas do Polímero PVDF. São Carlos, Instituto de Física – USP, 1990, p. 4ss. (Tese de Doutorado).

SOHN, J.W., CHOI, S.B., LEE, D.Y. An investigation on piezoelectric energy harvesting for MEMS power sources. Journal of Mechanical Engineering Science, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part C, v. 219, p. 429 – 436, 2005.

SQUIRES, T. M., QUAKE, S. R. Microfluidics: fluid physics at the nanoliter scale. **Reviews of Modern Physics**, v.77, p. 977–1026, 2005.

STAVIS, S. M., EDEL, J. B., SAMIEE, K. T., CRAIGHEAD, H. G. Single molecule studies of quantum dot conjugates in a submicrometer fluidic channel. **Lab Chip**, v. 5, p. 337–343, 2005.

SUH, R., TAKAYAMA, S., SMITH, G. D. Microfluidic applications for andrology. Journal of Andrology, v.26, p.664–670, 2005.

TAMURA, M., YAMAGUCHI, T., OYABA, T., YOSHIMI, T. Electroacoustic transducers with piezoelectric high polymer films. **Journal of Audio Engineering Society**, v.23, p. 21 – 26, 1975.

TAN, Y. C., FISHER, J. S., LEE, A. I., CRISTINI, V., LEE, A. P. Design of microfluidic channel geometries for the control of droplet volume, chemical concentration, and sorting. Lab Chip, v.4, p. 292–298, 2004.

TANDIONO, S.W.O., OW, D.S.W., KLASEBOER, E., WONG, V.V., CAMATTARI, A., OHL, C.D. Creation of cavitation activity in a microfluidic device through acoustically driven capillary waves. **Lab Chip**, v.10, 1848 – 1855, 2010.

TANDIONO, S.W.O., OW, D.S.W., KLASEBOER, E., WONG, V.V., CAMATTARI, A., OHL, C.D., DUMKE, R., Sonochemistry and sonoluminescence in microfluidics. **Proceedings of the National** Academy of Sciences, v.108, p. 5996 – 5998, 2011.

TANG, C., CAI, J., ZHOU, Z., ZHAO, G. Dramatic Rate Acceleration of the BaylisHillman Reaction in Homogeneous Medium in the Presence of Water. **Organic Letters**, v.26, p. 4723 – 4725, 2002.

TAYLOR, A. M., RHEE, S.W., TU, C.H., CRIBBS, D.H., COTMAN, C.W., JEON, N.L. Microfluidic multicompartment device for neuroscience research. Langmuir, v.19, p. 1551–1556, 2003.

THORSEN, T., ROBERTS, R. W., ARNOLD, F. H., QUAKE, S. R. Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device. **Physics Review Letters**, v.86, p. 4163–4166, 2001.

TUZIUTI, T., LEE, J., YASUI, K., KENTISH, S., GRIESER, F., ASHOKKUMAR, M., IDA, Y. Influence of surface-active solutes on the coalescence clustering and fragmentation of acoustic bubbles confined in a microspace. **Journal of Physical Chemistry C**, v.51, p.19015 – 19023, 2007.

UCHINO, KENJI, Ferroelectric Devices. New York, Marcel Dekker, Inc., 2000, p. 1.

WALKER, G. M., SAI, J., RICHMOND, A., STREMLER, M., CHUNG, C.Y., WIKSWO, J.P. Effects of flow and diffusion on chemotaxis studies in a microfabricated gradient generator. Lab Chip v.5, p. 611–618, 2005.

WANG, T.T., HERBERT, J.M., GLASS, A.M., The applications of Ferroelectric Polymers. Blakie & Sons Ltd., UK, 1988, p. 1ss.

WEIBEL, D. B., KRUITHOF, M., POTENTA, S., SIA, S.K., LEE A., WHITESIDES, G.M Torqueactuated valves for microfluidics. **Analytical Chemistry**, v. 77, p. 4726–4733, 2005.

WERDICH, A.A., LIMA, E.A., IVANOV, B., GES, I., ANDERSON, M.E., WIKSWO, J.P., BAUDENBACHER, F.J. A microfluidic device to confine a single cardiac myocyte in a sub-nanoliter volume on planar microelectrodes for extracellular potential recordings. **Lab Chip**, v.4, p. 357–362. 2004.

WARNER, E.A., KOTZ, K.T., UNGARO, R.F, ABOUHAMZE, A.S., LOPEZ, M.C., CUENCA, A.G., SCUMPIA, K.M.K., MORENO, C., O'MALLEY, K.A., LANZ, J.D., BAKER, H.V., MARTIN, L.C., TONER, M., TOMPKINS, R.G., EFRON, P.A., MOLDAWER, L.L. Microfluidics-based capture of human neutrophils for expression analysis in blood and bronchoalveolar lavage. **Laboratory Investigation**, v.91, p. 1787 – 1795, 2011.

WHEELLER, A.R., THRONDSET, W.R., WHELAN, R.J., LEACH, A.M., ZARE, R.N., LIAO, Y.H., FARRELL, K., MANGER, I.D., DARIDON, A. Microfluidic device for single-cell analysis. **Analytical Chemistry**, v.75, p.3581–3586, 2003.

WHITESIDES, G.M., XIA, Y. Soft Lithography. Annual Reviews of Material Science, v.28, p. 153-184, 1998.

WHITESIDES, G.M., MCDONALD, J.C., DUFFY, D.C., ANDERSON, J.R., CHIU, D.T., WU, H., SCHUELLER, O.J.A. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). **Electrophoresis,** v. 21, p. 27-40, 2000.

WHITESIDES, G.M., SIA, S.K. Microfluidic devices fabricated in poly(dimethylsiloxane) for biological studies. **Electrophoresis**, v.24, p. 3563 – 3576, 2003.

WHITESIDES, G.M. The Origin and the Future of Microfluidics. Nature, v.442, p. 368 – 373, 2006.

XU, B., ARIAS, F., WHITESIDES, G.M. Making Honeycomb Microcomposites by Soft Lithography. Advanced Materials, v.11, p. 492 – 495, 1999.

YAO, K., HE, X. Crystallization Mechanism and piezoelectric properties of solution-derived ferroelectric poly(vinylidene) fluoride thin films. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 112909, 2006.

ZEMAN, M.J.F., LEE, S., BORDATCHEV, E.V. Femtosecond laser micromachining of polyvinylidene fluoride (PVDF) based piezo films. Journal of Micromechanics and Microengineering v.18, p. 045011, 2008.

ZHOU, Q., LAU, S., WU, D., SHUNG, K.K. Piezoelectric films for high frequency ultrasonic transducers in biomedical applications. **Progress in Materials Science**, v. 56, p. 139 – 174, 2011.

# Anexos

## 1. O Fundamento do Conceito de Piezoeletricidade

O fundamento da ideia que conduziu à execução deste trabalho está na piezoeletricidade do fluoropolímero denominado polifluoreto de vinilideno, PVDF, devido às suas propriedades cristalinas. Considerando que o conceito de piezoeletricidade é, com efeito, a espinha dorsal desta tese, ele será apresentado neste momento com certa profundidade. Os efeitos da piezoeletricidade e piroeletricidade, tradicionalmente encontrados em cerâmicas, também podem ser observados em alguns polímeros, como o PVDF e seus copolímeros. A partir a década de 60, foi descoberto que alguns materiais poliméricos apresentam propriedades elétricas. Os polímeros piezoelétricos atraem o interesse da pesquisa principalmente pela capacidade de se construir transdutores eletromecânicos, que podem ser utilizados em diferentes aplicações, e cujas principais vantagens são: possibilidade de se fazer filmes nanométricos, baixo custo, boa resistência mecânica e flexibilidade (LOVINGER, 1982). Os filmes piezoelétricos poliméricos atraem cada vez mais a atenção no desenvolvimento de vários sensores e atuadores, tais como: memórias não-voláteis, circuitos sintonizáveis de microondas e transdutores ultrassônicos. O ultrassom de alta frequência é uma modalidade promissora de geração de imagens que possam delinear com mais detalhes a superfície de estruturas anatômicas, tais como a pele, olho ou estruturas vasculares via cateterização (ZHOU, 2011).

#### 1.1. Revisão de Conceitos Fundamentais em Eletricidade

O primeiro conceito fundamental a ser apresentado é o conceito de dielétrico. Podese afirmar que todo fenômeno dielétrico surge de uma força elétrica associada à atração e repulsão das cargas elétricas. As cargas elétricas mais elementares de qualquer átomo são os prótons e elétrons, que são cargas iguais em magnitude, mas com polaridades opostas. Um elétron possui uma carga negativa -q e um próton possui uma carga positiva +q, sendo  $q = 1,602x10^{-19}C$  (KAO, 2004).

No entanto, para se chegar ao conceito de dielétrico, é preciso, também, revisar brevemente os fundamentos da Eletricidade. A força de atração exercida entre cargas opostas, ou de repulsão exercida entre cargas de mesmo sinal, é chamada de força eletrostática, e a equação que a relaciona com as cargas é chamada de Lei de Coulomb, que pode ser escrita de acordo com a Equação (1) (HALLIDAY, 2008):

$$F = k \frac{q_1 q_2}{r^2} \tag{1}$$

Onde *r* é a distância entre as cargas  $q_1$  e  $q_2$  e ké uma constante que pode ser escrita da seguinte maneira:

$$k = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 8,99 \times 10^9 \, N.m^2 / C^2 \tag{2}$$

A grandeza  $\varepsilon_0$  é chamada constante de permissividade, e possui o seguinte valor:

$$\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \ C^2 / N.m^2 \tag{3}$$

O campo elétrico E devido a uma carga pontual q em qualquer ponto, a uma distância r da carga, é definido como (HALLIDAY, 2008):

$$E = \frac{F}{q} \tag{4}$$

Quando uma força eletrostática age entre duas ou mais partículas carregadas, dentro de um sistema de partículas, pode-se atribuir uma energia potencial elétrica U a este sistema. Se o sistema muda sua configuração de um estado inicial *i* para um estado final *f*, a força eletrostática realiza um trabalho *W* nas partículas, ou seja:

$$\Delta U = U_f - U_i = -W \tag{5}$$

A energia potencial por unidade de carga em um ponto determinado, dentro de um campo elétrico, é chamada de potencial elétrico *V*, que pode ser definido como:

$$V = \frac{U}{q} \tag{6}$$

E a diferença de potencial  $\Delta V$  entre dois pontos *i* e *f* dentro de um campo elétrico é igual à diferença da energia potencial por unidade de carga nestes dois pontos (HALLIDAY, 2008):

$$\Delta V = V_f - V_i = \frac{U_f}{q} - \frac{U_i}{q} = \frac{\Delta U}{q}$$
(7)

Combinando as equações (7) e (5):

$$\Delta V = V_f - V_i = -\frac{W}{q} \tag{8}$$

A diferença de potencial entre dois pontos é, portanto, o negativo do trabalho feito pela força eletrostática para mover uma unidade de carga de um ponto a outro. A diferença de potencial pode ser positiva, negativa ou zero, dependendo do sinal e da magnitude de *q* e *W*. Para se chegar ao conceito de dielétrico e, conseqüentemente, ao conceito de ferroeletricidade, é preciso também apresentar em linhas gerais o conceito de capacitância. Um capacitor pode ser definido como um dispositivo no qual a energia elétrica é armazenada. O primeiro passo na discussão sobre os capacitores é a determinação da quantidade de energia que pode ser armazenada. Esta quantidade é denominada capacitância. A Figura 1 mostra os elementos básicos de qualquer capacitor: dois condutores com uma área definida e separados por uma distância também conhecida. É necessário assumir que não há nenhum material presente entre os condutores (HALLIDAY, 2008).



Figura 1. Dois condutores, isolados eletricamente um do outro e do ambiente externo, formam um capacitor.

Quando os condutores apresentam a geometria de placas paralelas, pode-se aprofundar o conceito de capacitância. Se um capacitor é carregado, suas placas apresentam cargas de igual magnitude, porém com sinais opostos: +q e -q. Como as placas paralelas são condutoras, elas possuem superfícies equipotenciais, ou seja: todos os pontos apresentam o mesmo potencial elétrico. Além disso, há uma diferença de potencial entre as duas placas. Logo, a carga e a diferença de potencial para o capacitor são proporcionais entre si:

$$q = CV \tag{9}$$

A constante de proporcionalidade C é chamada capacitância do capacitor. A capacitância é uma medida relacionada à quantidade de carga que precisa ser colocada nas

placas para produzir certa diferença de potencial entre elas. Quanto maior a capacitância, maior a quantidade de carga necessária. Se o espaço entre as placas paralelas de um capacitor for preenchido por um material dielétrico, observa-se uma mudança considerável no valor da capacitância. O fator que mede esta mudança é chamado de *constante dielétrica* ( $\kappa$ ). Um dielétrico é um material isolante que pode ser polarizado pela aplicação de um campo elétrico. Quando um dielétrico é colocado em contato com um campo elétrico, as cargas não fluem pelo material, como no caso de um condutor, mas apenas se deslocam levemente até uma posição de equilíbrio, causando uma polarização dielétrica. A constante dielétrica do vácuo é definida como a unidade, e a constante dielétrica do ar um pouco maior que 1 (HALLIDAY, 2008).

### 1.2. A Polarização Elétrica

No caso de cristais dielétricos iônicos, por exemplo, seus átomos constituintes são positiva ou negativamente carregados. Quando um campo elétrico é aplicado, os cátions são atraídos para o cátodo e os ânions para o ânodo, devido à interação eletrostática. As nuvens eletrônicas destes átomos se deformam, causando dipolos elétricos. Este fenômeno é conhecido como polarização elétrica do dielétrico, e a Figura 2 mostra esquematicamente as origens microscópicas desta polarização (UCHINO, 2000).


Figura 2. Origens microscópicas da polarização elétrica

Observa-se na Figura acima a presença de três contribuições primárias para a polarização elétrica: eletrônica, iônica e a referente à reorientação do dipolo. O grau de influência de cada uma destas contribuições depende do campo elétrico aplicado (UCHINO, 2000). Os ferroelétricos são materiais que possuem uma *polarização elétrica espontânea*sob a ação de uma força externa (campo elétrico, tensão mecânica ou uma mudança na temperatura). De uma maneira geral, todos os materiais sofrem uma pequena mudança na dimensão quando submetidos a uma força externa. Dependendo da estrutura do material, tal mudança na sua dimensão pode resultar em uma mudança na polarização elétrico. Em muitos casos, esses materiais são os análogos elétricos dos ferromagnéticos (BURFOOT, 1967).

### 1.3. O Conceito de Ferroeletricidade

O termo ferroelétrico surgiu em analogia ao termo ferromagnético, especialmente por causa das características similares entre estes dois efeitos: ação do campo elétrico no primeiro e do campo magnético no segundo. O prefixo ferro derivado do Latim ferum explica perfeitamente o ferromagnetismo, uma vez que todo fenômeno ferromagnético está associado com um tipo especial de arranjo do spin dos átomos de ferro. Como os ferromagnéticos, os ferroelétricos exibem uma polarização elétrica espontânea e uma deformação mecânica associada a essa polarização. No século XVII, foi descoberto o sal de Rochelle (tartrato de potássio e sódio tetrahidratado,  $KNaC_4H_4O_6.4H_2O$ ), um material incolor cristalino com estrutura ortorrômbica. No entanto, somente em 1921 o fenômeno ferroelétrico deste sal foi descoberto. Além do efeito conhecido como ferroeletricidade, há outros dois efeitos relacionados, chamados de piezoeletricidade e piroeletricidade. O prefixo piezo é derivado do grego piezein, e significa pressão. Logo, os materiais piezoelétricos são aqueles nos quais uma polarização elétrica é observada no material pela aplicação de uma tensão mecânica ou uma deformação mecânica é observada pela aplicação de um campo elétrico. A piezoeletricidade foi descoberta pelos irmãos Pierre e Jacques Curie em 1880, através da análise de certos cristais, como quartzo, blendas de zinco, turmalina e o sal de Rochelle. O prefixo *piro*, por sua vez, significa calor em grego, e está relacionado com a piroeletricidade, que possui a característica de apresentar uma polarização elétrica na presença de calor ou vice-versa. Bem como a piezoeletricidade, a piroeletricidade também é um efeito reversível, e foi descoberta muito antes da piezoeletricidade, por Teofrasto, em 314 a.C. O termo piroeletricidade foi usado pela primeira vez em 1824. A teoria do efeito piroelétrico foi primeiramente formulada por W. Thomson (Lord Kelvin) em 1878 e posteriormente desenvolvida por Voigt em 1897, e finalmente por Born em 1928 (KAO, 2004).

Pode-se imaginar que os materiais que exibem os efeitos da ferroeletricidade, piezoeletricidade e piroeletricidade devem ser polares, com certa organização estrutural de suas cargas elétricas, ou seja: devem ser materiais cristalinos ou policristalinos que contenham cristalitos. Um cristal ou um cristalito deve necessariamente possuir uma composição química definida, com cátions e ânions organizados tridimensionalmente, para formar uma estrutura cristalina. A menor unidade repetitiva desta estrutura é chamada de cela unitária, e a simetria específica desta cela determina o efeito que o cristal vai exibir. Os cristais podem ser classificados em 32 grupos pontuais, de acordo com suas simetrias cristalográficas, e esses grupos podem ser divididos em duas classes, de acordo com a presença ou ausência de centro de simetria. Como referência geométrica, qualquer ponto pode ser definido pelas coordenadas x, y e z, com relação à origem da simetria. Um cristal centrossimétrico é aquele no qual o movimento de um ponto, definido no espaço, para outro ponto, não causa uma diferença considerável na sua simetria. Isso implica que os cristais centrossimétricos são apolares e, por isso, não possuem momento de dipolo e polarização estável. Dos 32 grupos pontuais, 11 são centrossimétricos e 21 não são. Neste ultimo caso, não há nenhum centro de simetria no cristal, e esta é precisamente a condição cristalográfica necessária para a ocorrência da piezoeletricidade. No entanto, das 21 classes que não centrossimétricas, há uma que possui outros elementos de simetria combinados, e, por esta razão, não apresenta piezoeletricidade. Portanto, das 21 classes não centrossimétricas, 20 podem apresentar piezoeletricidade. Em 10 destas 20 classes a polarização pode ser induzida por uma tensão mecânica aplicada, enquanto as outras 10 classes apresentam polarização espontânea, ou seja, são permanentemente polares e por isso podem ser ferroelétricas, piezoelétricas ou piroelétricas. A relação entre o comportamento da polarização e a estrutura cristalina do material, dentro do correspondente grupo pontual de simetria, está indicada na Figura 3 (KAO, 2004).



Figura 3. Classificação dos cristais que apresentam os efeitos piezoelétrico, piroelétrico e ferroelétrico.

### 1.4. O Conceito de Piezoeletricidade

A descrição da polarização elétrica em um cristal é feita por parâmetros denominados de externos e internos. As condições externas do cristal são descritas por parâmetros como campo elétrico (*E*), temperatura (*T*) e tensão mecânica (*X*). Por outro lado, as condições internas do cristal são descritas por parâmetros como polarização (*P*), entropia (*S*) e deformação ( $\varepsilon$ ). As propriedades físicas são relações entre as mudanças nas condições interna e externa do material. Portanto, cada propriedade física envolve a relação de pelo menos dois dos parâmetros descritos acima: *E*, *T*, *X*, *P*, *S e*  $\varepsilon$ . Por exemplo, o efeito

piezoelétrico (efeito de total importância na geração dos resultados desta tese) é uma medida da mudança na polarização proveniente de uma tensão mecânica aplicada. Em um material piezoelétrico, os parâmetros elétricos E e P são respostas aos parâmetros mecânicos X e  $\varepsilon$ , ou *vice-versa*. Tais efeitos são conhecidos como efeito piezoelétrico direto ou efeito piezoelétrico inverso. Matematicamente, a piezoeletricidade é representada por quatro relações, sendo que cada uma delas apresenta um nome específico. Trata-se de respostas elétricas a estímulos mecânicos, a uma temperatura constante, ou seja: o efeito piezoelétrico direto, que é o efeito principal a ser considerado (BURFOOT, 1967).

Coeficiente piezoelétrico de deformação: 
$$d = \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_{E,T}$$
 (10)

Coeficiente piezoelétrico de tensão mecânica: 
$$e = \left(\frac{\partial P}{\partial \varepsilon}\right)_{E,T}$$
 (11)

Constante piezoelétrica de deformação: 
$$-b = \left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{P,T}$$
 (12)

Constante piezoelétrica de tensão mecânica: 
$$-a = \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon}\right)_{P,T}$$
 (13)

No entanto, para uma compreensão mais exata do coeficiente piezoelétrico, é preciso considerar o conceito de *tensor*. As propriedades físicas dos cristais são definidas por relações entre quantidades mensuráveis. A densidade, por exemplo, é definida como uma relação entre massa e volume, e ambos podem ser medidos sem referencia alguma à

direção do fenômeno. A fenomenologia do conceito de piezoeletricidade conduz a uma percepção mecânica, elétrica, termodinâmica e também matemática (especialmente os tensores) que pode abrir perspectivas para futuras pesquisas. Para o exemplo específico da densidade, não é observada uma dependência com a direção, expressa em escalar, vetor ou tensor. Por outro lado, uma propriedade cristalina, como a condutividade elétrica, é definida como uma relação entre duas quantidades mensuráveis (o campo elétrico e a densidade de corrente), e ambos precisam ser especificados em direção e magnitude. Portanto, existe a possibilidade de uma propriedade física desta natureza dependerá da direção na qual é medida, e, como um fato experimental, a condutividade elétrica de muitos cristais variará, com efeito, de acordo com a direção. Em tais casos os cristais são denominados anisotrópicos para a propriedade em questão. Para resolver o problema sobre o modo como especificar o valor de uma propriedade cristalina que depende da direção, um simples número não é suficiente. Há também o problema da relação entre a especificação da propriedade cristalina e a simetria do cristal. Tais respostas exigem certo grau de abstração matemática em diversas dimensões. Os conceitos de escalar, vetor, tensor de segunda e terceira ordem são ferramentas necessárias para a adequada compreensão do conceito de coeficiente piezoelétrico (NYE, 1957).

#### 1.4.1. Escalares, Vetores e Tensores

A condutividade elétrica, por exemplo, é uma das muitas propriedades cristalinas que dependem da direção da medida. Alguns outros exemplos são: o fluxo de calor produzido por um gradiente de temperatura (condutividade térmica), a polarização produzida em um dielétrico pela aplicação de um campo elétrico (susceptibilidade dielétrica) e a polarização de um cristal que pode ser produzida por uma tensão mecânica (piezoeletricidade). Para uma visão geral destes temas, é preciso especificar as propriedades dos cristais. Muitas propriedades são representadas por quantidades matemáticas chamadas tensores. Obviamente, é função da Física explicar os valores destes tensores para qualquer cristal em termos de sua estrutura atômica e cristalina. Além disso, pode-se assumir a homogeneidade do cristal, ou seja: que suas propriedades são sempre as mesmas em todos os pontos no espaço. Esta homogeneidade é importante na compreensão dos tensores de primeiro grau (vetores), e também de segundo e terceiro grau. Para isso, é preciso, antes, analisar o conceito de escalar. Escalar é uma quantidade física que pode ser medida em qualquer direção, possuindo sempre o mesmo valor. A densidade ou a temperatura de um corpo são dois exemplos de grandezas independentes da direção, ou seja: em qualquer ponto de um sistema tridimensional usado como referência a medida terá o mesmo valor. Além disso, um escalar é completamente especificado por um único número, sendo também chamado de tensor de grau zero. Por outro lado, existem grandezas físicas chamadas vetores, que descrevem algumas propriedades físicas que só podem ser definidas em relação às direções. O maior exemplo é a força mecânica. Para especificar completamente uma força agindo em um ponto é preciso conhecer sua magnitude e direção. Outros exemplos de vetores são: a força de um campo elétrico em um ponto, o momento de dipolo magnético e o gradiente de temperatura em um ponto. Será apresentada a relação entre o conceito de polarização elétrica (um tensor de segunda ordem) e seus análogos magnéticos. Será apresentado, também, o conceito fundamental de piezoeletricidade descrito por um tensor de terceira ordem, porém, com algumas simplificações, sua notação pode ser descrita como um tensor de segunda ordem de uma matriz 3x6. Este recurso permite a realização do cálculo de uma maneira mais simples do que se as operações analíticas para 27 elementos do tensor de terceira ordem, em um espaço cúbico (3<sup>3</sup>), fossem consideradas rigorosamente, mesmo os elementos nulos (NYE, 1957). Toda a discussão abaixo vem do livro de JF Nye, 1957. Por esta razão, sua citação será feita apenas nos momentos cruciais.

## 1.4.2. Tensores de Segunda Ordem

É possível apresentar os vetores de maneira a inseri-los em um sistema de eixos tridimensionais  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  que determinam as componentes do vetor ao longo destes eixos. As componentes são simplesmente as projeções do vetor nos eixos. Se as componentes do campo elétrico *E*, por exemplo, forem  $E_1$ ,  $E_2$ , e  $E_3$  é possível escrever:

$$E = \begin{bmatrix} E_1, E_2, E_3 \end{bmatrix} \tag{14}$$

Então, quando os eixos de referência são escolhidos, um vetor é completamente especificado pelos valores das 3 componentes ao longo dos eixos. É chamado de tensor de primeiro grau. Os métodos de manipulação de vetores serão apresentados apenas em seus fundamentos, de maneira que a explicação do conceito de tensor não se estenda exaustivamente. Na verdade, o conceito de tensor é uma extensão geométrica do conceito de vetor. Se um campo elétrico, por exemplo, descrito pelo vetor E, é capaz de conduzir eletricidade, um fluxo de corrente elétrica é observado. Esta quantidade é chamada densidade de corrente, e é descrita pelo vetor j. Se o condutor é um cristal *isotrópico* e obedece a Lei de Ohm, j é paralelo a E (Figura 4a) e a magnitude de j é proporcional a de E:

$$j = \sigma E \tag{15}$$

Onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica. Ao longo de um sistema de eixos x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub> e x<sub>3</sub>, as seguintes relações podem ser escritas ( $j = j_1, j_2, j_3$ ;  $E = E_1, E_2, E_3$ )

$$j_1 = \sigma E_1 \tag{16}$$

$$j_2 = \sigma E_2 \tag{17}$$

$$j_3 = \sigma E_3 \tag{18}$$

Cada componente de j é proporcional à mesma componente de E. Há alguns cristais que são chamados *anisotrópicos*, por apresentarem uma relação não linear entre j e E (Figura 4b).



Figura 4. (a) relação linear entre j e E ; (b) relação não linear: introdução do conceito de tensor.

Ou seja: As Equações 16 a 18 não são suficientes para descrever a relação entre j e E da Figura 4b, pois, como esta relação não é linear, são necessários não somente 3 componentes para descrever um certo estado físico (como no caso do vetor), mas  $3^2$  componentes, caracterizando um *tensor de segunda ordem* (NYE, 1957):

$$j_1 = \sigma_{11}E_1 + \sigma_{12}E_2 + \sigma_{13}E_3 \tag{19}$$

$$j_2 = \sigma_{21}E_1 + \sigma_{22}E_2 + \sigma_{23}E_3 \tag{20}$$

$$j_3 = \sigma_{31}E_1 + \sigma_{32}E_2 + \sigma_{33}E_3 \tag{21}$$

Onde  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{12}$ , ......  $\sigma_{33}$  são constantes. Neste caso, os vetores j e E não estão apontados para a mesma direção (Figura 4b). De uma maneira geral, a seguinte relação entre j,  $\sigma$  e E pode ser escrita:

$$j_i = \sigma_{ij} E_i \tag{22}$$

É possível observar claramente que a combinação entre dois vetores j e E que não estão apontados para a mesma direção gera um grupo de coeficientes ( $\sigma$ ) que, por serem descritos não apenas por 3 componentes, como no caso do vetor, mas por 9 componentes, são chamados de *tensores*. Para especificar a condutividade elétrica de um cristal, é preciso

especificar os componentes  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{12}$ , .....  $\sigma_{33}$ , que podem ser convenientemente escritos na forma de uma matriz quadrada:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$
(23)

Esta matriz quadra *simboliza um tensor de segunda ordem*. A palavra tensor foi usada pela primeira vez por WoldemarVoigt (1850 - 1919). Os coeficientes  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{12}$ , ......  $\sigma_{33}$  são as componentes do tensor. Da mesma forma que um vetor possui 3 componentes, um tensor de segunda ordem possui 3<sup>2</sup> componentes. Neste momento, é possível apresentar uma definição mais formal de tensores (NYE, 1957):

(i) um tensor de ordem zero (escalar) é especificado por um único número, sem relação alguma com a direção e os eixos de referência.

(ii) um tensor de primeira ordem (vetor) é especificado por três números, também chamados de componentes, cada um associado a um eixo de referência.

(iii) um tensor de segunda ordem é especificado por nove  $(3^2)$  números, também chamados de componentes, cada um associado com um par de eixos de referência, que são colocados em uma ordem particular.

Alguns exemplos de grandezas físicas que são descritas por tensores de segunda ordem são: tensão mecânica (X) e polarização elétrica (P). No caso da tensão mecânica, existem forças, como a gravidade, que agem em todas as direções do corpo, e cuja magnitude é proporcional ao volume deste corpo. Há também forças exercidas sobre a superfície do corpo, e estas forças são proporcionais à área da superfície na qual estas forças são exercidas. Com efeito, *a tensão mecânica é definida justamente como a relação entre a força exercida por unidade de área, e é descrita por um tensor de segunda ordem*. A Figura 5 ilustra a ação de um tensor de segunda ordem qualquer (designado, segundo Nye, por  $\sigma$ , mas não representa necessariamente a condutividade elétrica  $\sigma$  descrita conforme o texto acima) sobre as faces de um cubo ao longo de um sistema de eixos x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub> e x<sub>3</sub> (NYE, 1957).



Figura 5. Visualização Geométrica de um Tensor de Segunda Ordem

### 1.4.3. O Coeficiente Piezoelétrico é um Tensor de Terceira Ordem

No entanto, o coeficiente piezoelétrico é descrito por um tensor de terceira ordem, especificado por 27 ( $3^3$ ) componentes. Se a tensão mecânica descrita acima for aplicada sobre certos cristais, surge uma polarização elétrica cuja magnitude é proporcional à tensão mecânica aplicada. Este efeito é conhecido como *efeito piezoelétrico direto*. Por exemplo, se uma tensão uniaxial *X* é aplicada em um dos eixos de um cristal piezoelétrico, a magnitude da polarização elétrica observada, por unidade de área, é dada pela seguinte equação:

$$P = d X \tag{24}$$

Onde *d* é uma constante chamada coeficiente piezoelétrico do cristal. Como foi visto acima, o estado da tensão mecânica é especificada por um tensor de segunda ordem com 9 componentes, enquanto que a polarização de um cristal, sendo um vetor, é especificada por 3 componentes. Quando uma tensão mecânica X é aplicada sobre um cristal piezoelétrico, cada componente do vetor polarização elétrica ( $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ ) é relacionada com as 9 componentes de X:

$$P_{1} = d_{111}X_{11} + d_{112}X_{12} + d_{113}X_{13} + d_{121}X_{21} + d_{122}X_{22} + d_{123}X_{23} + d_{131}X_{31} + d_{132}X_{32} + d_{133}X_{33}$$

$$(25)$$

$$P_{2} = d_{211}X_{11} + d_{212}X_{12} + d_{213}X_{13} + d_{221}X_{21} + d_{222}X_{22} + d_{223}X_{23} + d_{231}X_{31} + d_{232}X_{32} + d_{233}X_{33}$$

$$(26)$$

$$P_{3} = d_{311}X_{11} + d_{312}X_{12} + d_{313}X_{13} + d_{321}X_{21} + d_{322}X_{22} + d_{323}X_{23} + d_{331}X_{31} + d_{332}X_{32} + d_{333}X_{33}$$

$$(27)$$

De uma maneira geral, é possível escrever:

$$P_i = d_{ijk} X_{ij} \tag{28}$$

Onde  $d_{ijk}$  é um conjunto de 27 coeficientes que caracterizam o tensor de terceira ordem. A definição de um tensor de terceira ordem é definida como uma extensão dos conceitos de tensores de primeira e segunda ordem. Enquanto o tensor de segunda ordem possui  $3^2$  elementos, o tensor de terceira ordem possui  $3^3$  elementos.

Se o tensor de segunda ordem é descrito por uma matriz quadrada 3x3, um tensor de terceira ordem é descrito por uma *"matriz"* 3x3x3, *cúbica*, que não é fácil de ser visualizada. O máximo que podemos é ver uma face deste sólido, fixando sempre um lado.

Fixando o lado *i*:

$$i = I : \begin{bmatrix} d_{111} & d_{112} & d_{113} \\ (d_{121}) & d_{122} & d_{123} \\ (d_{131}) & (d_{132}) & d_{133} \end{bmatrix}$$
(29)

$$i = 2 : \begin{bmatrix} d_{211} & d_{212} & d_{213} \\ (d_{221}) & d_{222} & d_{223} \\ (d_{231}) & (d_{232}) & d_{233} \end{bmatrix}$$
(30)

$$i = 3: \begin{bmatrix} d_{311} & d_{312} & d_{313} \\ (d_{321}) & d_{322} & d_{323} \\ (d_{331}) & (d_{332}) & d_{233} \end{bmatrix}$$
(31)

Os termos entre parênteses das 3 matrizes acima, por razões de simetria, são *nulos*. O fato de *d<sub>ijk</sub>* ser simétrico em j e k é a razão da existência destes termos nulos. Com isso, é possível utilizar uma *notação mais concisa*, *chamada notação matricial*. Para isso, é preciso considerar *uma estratégia muito interessante, que reduz os índices dos coeficientes piezoelétricos de 3 para 2*. Esta estratégia consiste na substituição dos dois últimos índices dos coeficientes piezoelétricos, mantendo, porém, fixo o primeiro índice em todos os casos:

Notação Tensorial : 11 22 33 23,32 31,13 12,21

Notação Matricial : 1 2 3 4 5 6

Por exemplo, para um tensor de segunda ordem qualquer, a transformação dos índices das suas 9 componentes seria:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{31} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 & a_6 & a_5 \\ a_6 & a_2 & a_5 \\ a_5 & a_4 & a_3 \end{bmatrix}$$
(32)

Quando uma tensão mecânica X é aplicada sobre um cristal piezoelétrico, cada componente da polarização (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> e P<sub>3</sub>) é relacionada com as 9 componentes de X. Com isso, o vetor Polarização Elétrica (definido pelas Equações 24 a 26) pode ser reescrito, na notação de matriz, da seguinte maneira:

$$P_1 = d_{11}X_1 + d_{12}X_2 + d_{13}X_3 + d_{14}X_4 + d_{15}X_5 + d_{16}X_6$$
(33)

$$P_2 = d_{21}X_1 + d_{22}X_2 + d_{23}X_3 + d_{24}X_4 + d_{25}X_5 + d_{26}X_6$$
(34)

$$P_3 = d_{31}X_1 + d_{32}X_2 + d_{33}X_3 + d_{34}X_4 + d_{35}X_5 + d_{36}X_6$$
(35)

Estes coeficientes piezoelétricos escritos agora com dois índices podem ser rearranjados em uma única matriz:

$$\begin{bmatrix} d_{11}d_{12}d_{13}d_{14}d_{15}d_{16} \\ d_{21}d_{22}d_{23}d_{24}d_{25}d_{26} \\ d_{31}d_{32}d_{33}d_{34}d_{35}d_{36} \end{bmatrix}$$
(36)  
130

Em termos gerais, a nova fórmula para a relação entre a Polarização Elétrica e a Tensão Mecânica pode ser escrita da seguinte maneira (NYE, 1957):

$$P_i = d_{ij}X_i$$
(37)  
(*i* = 1,2,3 ; *j* = 1,2,3,4,5,6)

Em termos quantitativos, os coeficientes piezoelétricos são obtidos por razões de simetria no cristal. Polímeros polarizados como o *PVDF* apresentam a seguinte matriz típica dos coeficientes piezoelétricos quando polarizados sem estiramento (FUKADA, 1981).

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} d_{32} d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$
(38)

Se os filmes de *PVDF* forem polarizados com um estiramento uniaxial, a matriz é levemente diferente:

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$
(39)

Ou seja: estes são os coeficientes piezoelétricos do *PVDF*, sendo que os principais são:  $d_{31}$ ,  $d_{32}$ ,  $d_{33}$ . Como ilustração, a Figura 4 apresenta a orientação dos dipolos elétricos

no polímero e a convenção adotada para a direção do campo elétrico aplicado, do estiramento do filme e também a direção transversal ao estiramento (LOVINGER, 1982).



Figura 4. Convenção adotada para as direções do campo elétrico e do estiramento do filme

A obtenção de valores precisos do coeficiente piezoelétrico *d* depende de alguns parâmetros, sendo o principal o valor do campo elétrico, aplicado no processo de polarização. Valores típicos dos coeficientes piezoelétricos de alguns materiais estão indicados na Tabela 1 (LOVINGER, 1983).

	Coeficiente
Material	Piezoelétrico, d
	(pC/N)
PVDF	<i>d</i> <sub>31 =</sub> 20 - 30
	d <sub>32 =</sub> 2 - 3
	d <sub>33 =</sub> - 30
P(VDF-TrFE)	<i>d</i> <sub>31 =</sub> 15 - 30
PVF	<i>d</i> <sub>31 =</sub> 1
PVC	<i>d</i> <sub>31 =</sub> 1
Nylon	<i>d</i> <sub>31 =</sub> 3
PZT	d <sub>31 =</sub> 100 - 300
BaTiO <sub>3</sub>	$d_{31} = 80$
Quartzo	<i>d</i> <sub>31 =</sub> 2

Tabela 1. Valores Típicos para o PVDF e outros materiais piezoelétricos

## 1.4.4. O Coeficiente Piezoelétrico Inverso

Quando um campo elétrico é aplicado a um cristal piezoelétrico, as dimensões deste cristal mudam levemente. Este fenômeno é conhecido como *efeito piezoelétrico inverso*. Há uma relação linear entre os componentes do vetor campo elétrico  $E_i$  e o tensor deformação mecânica  $\varepsilon_{ij}$ , que descreve a mudança nas dimensões do cristal piezoelétrico. Além disso, a relação entre o campo elétrico e a deformação mecânica é idêntica à relação entre a polarização elétrica e a tensão mecânica:

$$P_i = d_{ijk} X_{ij} \tag{28}$$

$$\varepsilon_{ij} = d_{ijk} E_i \tag{40}$$

Como se vê, em ambos os casos o coeficiente piezoelétrico indica a relação entre um vetor e um tensor de segunda ordem. Da mesma forma que a notação matricial foi utilizada para transformar a notação do coeficiente piezoelétrico de três para dois índices, a mesma estratégia pode ser utilizada para escrever a equação geral do coeficiente piezoelétrico inverso (NYE, 1957):

$$\varepsilon_i = d_{ij}E_i$$
 (41)  
(*i* = 1,2,3 ; *j* = 1,2,3,4,5,6)

A Tabela 2 apresenta as equações que definem o efeito piezoelétrico direto e também o inverso:

	Notação Tensorial (i,j,k = 1,2,3)	Notação Matricial (i = 1,2,3 ; j = 1,2,3,4,5,6)
Efeito Piezoelétrico Direto	$P_i = d_{ijk} X_{ij}$	$P_i = d_{ij}X_i$
Efeito Piezoelétrico Inverso	$\varepsilon_{ij} = d_{ijk}E_i$	$\varepsilon_j = d_{ij}E_i$

Tabela 2. Notações Tensoriais e Matriciais para os Efeitos Piezoelétricos Direto e Inverso

### **1.5.** O Coeficiente Piroelétrico

Certos cristais possuem a propriedade de desenvolver uma polarização elétrica em função da modificação na temperatura. Este fenômeno é chamado de *piroeletricidade*, que é realizada a partir da medida da polarização elétrica quando a mudança de temperatura no cristal é feita de maneira uniforme. Se uma variação de temperatura  $\Delta T$  é observada no cristal, a mudança na polarização elétrica  $\Delta P_i$  é dada por:

$$\Delta P_i = p_i \Delta T \tag{42}$$

Onde  $p_i$  é o *coeficiente piroelétrico*. O efeito piroelétrico no cristal é, portanto, definido pelo vetor  $p_i$ . Como  $\Delta T$  é um escalar e a polarização elétrica e o coeficiente piroelétrico são tensores de primeira ordem (vetores), a relação entre tais grandezas é de um grau complexidade muito menor do que a observada na discussão do coeficiente piezoelétrico, acima.

Na verdade, a ideia central é fornecer reflexões e desafios para a adequada compreensão dos conceitos fundamentais desta tese, especialmente o conceito de piezoeletricidade, descrito por um tensor de terceira ordem. A ilustração do conceito de tensor pode estimular algumas aulas sobre as Propriedades do Materiais. *Apenas como ilustração, a relação entre tensão mecânica e deformação mecânica, sempre muito explorada cursos sobre Materiais (e chamada freqüentemente de Módulo de Young), é descrita por um tensor de quarta ordem, ou seja: é necessário uma matriz contendo 81 (3<sup>4</sup>) componentes para descrever este módulo (NYE, 1957). Tais ideias podem estimular novas possibilidades para exercícios e experimentos. A Figura 5 dá uma ideia quantitativa dos 4 graus possíveis para os tensores, especialmente para os tensores de quarta ordem, como é o caso da elasticidade dos materiais, pois este conceito é formado por dois tensores de segunda ordem: a tensão e a deformação.* 

$$\begin{array}{ccc} \text{elasticity} & \text{converse} & \text{thermal} \\ \text{piezoelectricity} & \text{piezoelectricity} & \text{expansion} \\ d\epsilon_{ij} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_{E,T} d\sigma_{kl} & + & \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial E_k}\right)_{\sigma,T} dE_k & + & \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T}\right)_{\sigma,E} dT \\ \text{direct} & \text{piezoelectricity} & \text{permittivity} & \text{pyroelectricity} \\ dD_i = & \left(\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_{jk}}\right)_{E,T} d\sigma_{jk} & + & \left(\frac{\partial D_i}{dE_j}\right)_{\sigma,T} dE_j & + & \left(\frac{\partial D_i}{\partial T}\right)_{\sigma,E} dT \\ \text{piezocaloric} & \text{electrocaloric} & \text{heat} \\ \text{effect} & \text{effect} & \text{capacity} \\ dS = & \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{ij}}\right)_{E,T} d\sigma_{ij} & + & \left(\frac{\partial S}{\partial E_i}\right)_{\sigma,T} dE_i & + & \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\sigma,E} dT \end{array}$$

Figura 5. Relações termodinâmicas de todos os tensores necessários para explicar as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas dos cristais.

Ainda como proposta de desenvolvimento em relação ao conceito de piezoeletricidade, a Figura 6 ilustra sua completa contextualização em termos das propriedades térmicas, mecânicas e elétricas dos cristais (NYE, 1957).



Figura 6. Ilustração e legenda original das relações entre as propriedades térmicas, elétricas e mecânicas de um cristal.

# 2. Teoria sobre o Ultrassom & Sonoquímica

O estudo do ultrassom relaciona os efeitos da propagação e interação das ondas sonoras com a matéria, em freqüências acima dos limites da percepção humana. Atualmente é utilizado em quase todos os campos das Engenharias, grande parte das Ciências e na Medicina. Para descrever este contexto no qual o ultrassom é utilizado, é necessário o uso de algumas equações matemáticas. Neste trabalho, serão apresentadas as suas equações fundamentais, que descrevem o princípio físico de geração ultrassônica. Uma onda acústica pode existir em um meio porque este meio possui propriedades elásticas e propriedades de massa. O efeito elástico de uma massa influenciada por uma onda ultrassônica pode ser descrito de maneira análoga a uma massa oscilante presa a duas molas (Figura 5).



Figura 5. Modelo de Oscilador: massa oscilante presa a duas molas

Portanto, o primeiro passo no estudo do efeito do ultrassom sobre a matéria, é considerar, como modelo inicial, a ação que duas molas exercem sobre um corpo de massa

*m*. Se a força total exercida sobre esta massa for definida como  $F_m$  (força da mola) e a constante da mola for definida como *k*, a magnitude de  $F_m$  total pode ser descrita como:

$$F_m = -kx \tag{43}$$

Onde x é a distância (em metros), percorrida pela massa m (em kg), que foi deslocada pela ação da mola. O sinal negativo é porque a força está na direção oposta ao deslocamento x. Se a massa m for retirada da mola, a força  $F_m$  volta à sua posição original. Como esta massa m possui uma inércia, a força de restauração ( $F_r$ ) causa uma aceleração dada por:

$$F_r = ma = m\frac{dv}{dt} = m\frac{d^2x}{dx^2}$$
(44)

Sendo *a* é aceleração da massa (m/s<sup>2</sup>), *v* é a velocidade instantânea da massa (m/s) e *t* o tempo (s). A força de restauração  $F_r$  é diretamente oposta à força exercida sobre a mola,  $F_m$ :

$$F_r - F_m = 0 \tag{45}$$

Inserindo as Equações (43) e (44) na Equação (45), temos:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0\tag{46}$$

A solução para a equação diferencial (46) é:

$$x = A\cos\sqrt{\frac{k}{m}} t + Bsen\sqrt{\frac{k}{m}} t$$
(47)

As constantes A e B estão relacionadas às molas 1 e 2 da Figura 5. Portanto, sob condições ideais (vácuo e superfície horizontal sem atrito), o oscilador simples com força  $F_m = -kx$  vai vibrar de maneira senoidal com uma freqüência angular  $\omega = 2\pi f = (k/m)^{1/2}$ , onde f é a freqüência de oscilação. Esta é uma condição conhecida como movimento harmônico simples, que pode ser aproximada para sistemas mecânicos e elétricos. Como a aproximação é feita para condições ideais, a energia potencial total armazenada na mola,

para um valor máximo de deslocamento, é convertida para energia cinética quando a massa retorna à posição de repouso. Esta energia cinética armazenada da massa causa um deslocamento na direção oposta, que é igual em magnitude ao deslocamento inicial. Sem perdas de energia, este sistema ficaria em ressonância por um tempo infinito. Tal modelo pode ser considerado para descrever o efeito elástico de uma massa influenciada por uma onda ultrassônica, que é o sistema utilizado experimentalmente neste trabalho (ESMINGER, 2012).

A ideia de apresentar a fundamentação teórica do conceito de piezoeletricidade, bem dos princípios gerais do ultrassom, é de natureza muito mais pedagógica do que propriamente de pesquisa. O objetivo é simplesmente lançar luzes e reflexões sobre o infinito cenário dos tensores, para a explicação matemática das propriedades cristalinas de absolutamente qualquer material. Trata-se de uma nova forma de se pensar praticamente toda a Ciência dos Materiais no Brasil !