

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE IMERSÃO, SPRAY E DINÂMICO UTILIZADOS
NA FABRICAÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE NANOFOLHAS DE
GRAFENO PELA TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM.

Waldomiro Luiz Rios de Mello

Sorocaba-SP

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE IMERSÃO, SPRAY E DINÂMICO UTILIZADOS
NA FABRICAÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE NANOFOLHAS DE
GRAFENO PELA TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM.

Waldomiro Luiz Rios de Mello

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós Graduação em Ciência dos Materiais
como requisito para obtenção do título de
MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

Orientador: Dr. Antonio Riul Júnior

Sorocaba-SP

2014

M527a Mello, Waldomiro Luiz Rios de.
Avaliação dos métodos de imersão, spray e dinâmico utilizados na fabricação de filmes nanoestruturados de nanofolhas de grafeno pela técnica de automontagem. / Waldomiro Luiz Rios de Mello. -- 2014. 101 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, *Campus* Sorocaba, Sorocaba, 2014
Orientador: Antonio Riul Júnior
Banca examinadora: Marystela Ferreira, Nilson Cristino da Cruz
Bibliografia

1. Filmes finos. 2. Materiais nanoestruturados. I. Título. II. Sorocaba-Universidade Federal de São Carlos.

CDD 621.38152

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do *Campus* de Sorocaba.

Dedicatória

Aos meus pais, Luiz e Nina (saudades),
à minha esposa Silvia e
aos meus filhos, Rafael, Gabriela e Júlia.

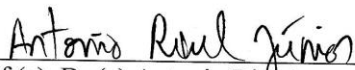
FOLHA DE APROVAÇÃO

WALDOMIRO LUIZ RIOS DE MELLO

**“AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE IMERSÃO, SPRAY E DINÂMICO
UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE
NANOFOLHAS DE GRAFENO PELA TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM”.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Nanociência e Nanotecnologia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 26 de novembro de 2014.

Orientador(a)



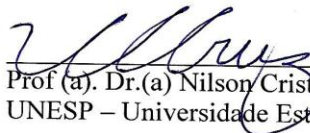
Prof (a). Dr.(a) Antonio Raul Jr.
Unicamp – Universidade de Campinas

Examinador(a)



Prof (a). Dr. (a) Marystela Ferreira
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr.(a) Nilson Cristino da Cruz
UNESP – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho, campus Sorocaba”



Agradecimentos

Agradeço ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP) pela compreensão e por todo o apoio recebido durante a realização deste trabalho. Em particular, ao Comte Fernando Magalhães, Chefe do Departamento de Tecnologia de Processos, do qual faço parte, e à Comte Ana Maria Alves Vaz, Coordenadora do Programa de Enriquecimento de Urânio. Estendo os agradecimentos à Selma e ao Guilherme, pesquisadores do Laboratório de Materiais Nucleares deste Centro, pela paciência e amizade demonstradas durante os ensaios exploratórios e pelo esforço em realizar as medidas de microscopia.

Agradeço ao programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais da UFSCar/Sorocaba (PPGCM) por reunirem as condições necessárias para o cumprimento simultâneo dos requisitos da instituição e das minhas atribuições profissionais.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Riul Jr. pela oportunidade de realizar um trabalho de pesquisa em uma área tão empolgante, abrangente e interdisciplinar quanto à dos filmes ultrafinos, sobretudo envolvendo materiais à base de grafeno. Agradeço ainda pelo suporte dado às questões associadas ao programa, pela fabricação dos dispositivos microfluídicos, pela orientação ao longo dos experimentos e pela forma sempre serena com que lidou com os obstáculos que tivemos que suplantar.

Agradeço ao Prof. Dr. Nilson C. Cruz da UNESP/Sorocaba pelos esforços em realizar prontamente as medidas de microscopia eletrônica de varredura e perfilometria no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais-UNESP/Sorocaba, e ao aluno de Mestrado Rafael Parra Ribeiro, em especial, por sua disponibilidade e a forma generosa com que realizou as medidas de microscopia e de rugosidade.

Ao pessoal do Laboratório de Microfabricação no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano, Campinas – SP), em especial à Maria Helena O. Piazzetta e Ângelo Gobbi, pela fabricação dos dispositivos microfluídicos.

Agradeço ao Prof. Dr. Tércio Guilherme de Souza Cruz e ao Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman que acompanharam minha qualificação e que, com suas ponderações e sugestões, não só me ajudaram a prosseguir com os experimentos, mas também a encarar os desafios do programa sob um ponto de vista mais acadêmico.

Agradeço aos amigos dos grupos de pesquisa do Prof. Dr. Antonio Riul Jr e da Prof. Dra. Marystela Ferreira: Tiago, Bruno, Anerise, Daniela, Juliana, Tamires, Paula, Aline, Jaqueline e Natalia, com os quais dividi não somente horários nos equipamentos, mas também momentos que foram construindo uma amizade. Obrigado pela companhia e pelas lições que permeiam este trabalho. À Dra. Celina Massumi Miyazaki pela síntese do grafeno e por ter me acompanhado e instruído durante a realização deste trabalho. Ao Prof. Dr. Cleber Dantas por sua ajuda na compreensão dos resultados produzidos pela análise de espectroscopia de impedância.

Fica claro, ao agradecer, o quanto recebi das pessoas que em momentos distintos e de diferentes formas me acompanharam nesta jornada. Nesse sentido, quero deixar aqui registrado meu reconhecimento e minha gratidão à minha família, pelo carinho, estímulo, por cuidar de tudo à minha volta para que eu pudesse me dedicar aos estudos e experimentos, além de me fortalecer nas horas de cansaço e desânimo.

AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE IMERSÃO, SPRAY E DINÂMICO UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE NANOFOLHAS DE GRAFENO PELA TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM.

RESUMO

Neste trabalho comparamos a forma com a qual as nanofolhas de grafeno são nanoestruturadas em bicamadas de poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDDA) e grafeno estabilizado em poli(estireno sulfonato de sódio) (GPSS), designados por (PDDA-GPSS)_n, sendo n o número de bicamadas depositadas. Os filmes foram fabricados com a técnica de automontagem por adsorção física (LbL, do inglês *Layer-by-Layer*), utilizando os métodos de imersão, spray e dinâmico, disponíveis no Laboratório Finep1 da UFSCar, campus Sorocaba. Comparada a outras estratégias *bottom-up* empregadas na construção de filmes ultrafinos nanoestruturados, a técnica LbL é simples, barata e de fácil aplicação, além de permitir a incorporação de diferentes materiais, e não estar limitada quanto à forma e o tamanho dos substratos. Os tempos para a aplicação dos polieletrólitos por imersão e pelo método dinâmico foram estabelecidos com base nas cinéticas de crescimento de filmes (PDDA-GPSS)₈. Para o método de spray os tempos foram estabelecidos inicialmente com base na literatura, e depois confirmados em ensaios de crescimento, tendo como variáveis a pressão de ar e o tempo de spray. As nanoestruturas foram caracterizadas por espectroscopia na região do ultravioleta e do visível, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura, perfilometria e espectroscopia de impedância. Em todos os casos foi observado crescimento linear das estruturas LbL, indicando mesma quantidade de material adsorvido a cada etapa de deposição. Os filmes obtidos pelo método dinâmico indicaram maior quantidade de material agregado nas nanoestruturas, e pelo controle adequado nos parâmetros utilizados nos métodos de automontagem por adsorção física podemos realizar um ajuste fino em relação à agregação espontânea de nanofolhas de grafeno em interfaces sólidas.

Palavras chave: Filmes LbL, Spray, Imersão, LbL Dinâmico, Microcanal, Nanofolhas de grafeno.

EVALUATION OF DIPPING, SPRAY AND DYNAMIC METHODS APPLIED ON NANOSTRUCTURED THIN FILMS OF GRAPHENE NANOPATELETS BY THE SELF-ASSEMBLY TECHNIQUE.

ABSTRACT

In this work we have compared the way graphene oxide nanoplatelets are nanostructured in bilayers of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) and reduced graphene oxide stabilized in poly(sodium 4-styrenesulfonate) (GPSS), called as (PDDA-GPSS)_n, with n representing the number of deposited bilayers. LbL (layer-by-layer) films were fabricated by the self-assembly technique throughout the dipping, spray and dynamic methodologies, available at Laboratory FINEP1, UFSCar, campus Sorocaba. When compared with other *bottom-up* strategies employed in the build-up of nanostructured ultrathin films, the LbL technique is simple, cheap and easy to handle, beside the incorporation of distinct materials in the film structure, not limited to the form and size of substrates. The times used for the polyelectrolytes in the dipping and dynamic methods were based on the kinetic growth of the (PDDA-GPSS)₈ films. In the spray methodology the time used was based initially in the literature and further confirmed by experimental data considering pressure and spray time. All nanostructures formed were characterized by UV-vis spectroscopy, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, profilometry and impedance spectroscopy. In all cases it was observed a linear growth of the LbL structures, pointing that the same amount of material was adsorbed at each deposition step. Films obtained from the dynamic methodology indicated higher amount of material adsorbed in the nanostructures, and by an adequate control of the parameters used in the self-assembly methods by physical adsorption one can make a fine tuning regarding to the spontaneous aggregation of the nanoplatelets at solid interfaces.

Keywords: LbL Films, Spray, Dipping, Dynamic LbL, Graphene Nanoplatelet

Índice de Figuras

Figura 1. As estruturas de conformação de um polieletrólito sobre a superfície do substrato	23
Figura 2. Representação esquemática do processo LbL. (a) substrato com carga negativa, (b) polication, (c) adsorção do polication no substrato formando a primeira camada, (d) poliânion e (e) poliânion adsorvido na camada de polication formando a primeira bicamada.....	24
Figura 3. Representação esquemática de um polication com dois grupos funcionais (cargas positivas e grupos funcionais-F) depositados em um substrato com carga negativa. A próxima camada poderá ser constituída de um polímero capaz de: (a) se ligar a -F ou (b) se ligar a um poliânion.....	25
Figura 4. Esquema do processo de deposição LbL. (a) substrato com carga negativa, (b) adsorção do polication, (c) etapa de lavagem (d) adsorção do poliânion sobre a camada anterior, (e) etapa de lavagem. A repetição do ciclo resulta na estrutura multicamada.....	27
Figura 5. Influência da velocidade de impacto (v) na espessura do filme líquido que é formado a partir do cone de gotas produzido pelo aerógrafo (A) sobre a superfície do substrato (S). Quanto maior a velocidade, menor a espessura do filme líquido.....	28
Figura 6. Fórmula química do PDDA.....	31
Figura 7. Representação esquemática do processo de obtenção das folhas de grafeno ou óxido de grafeno reduzido (rGO) a partir da oxidação do grafite.....	32
Figura 8. Arquitetura do filme de (PDDA-GPSS) ₁ construído pelo método de imersão.....	33
Figura 9. Sistema para o controle dos tempos de deposição pelo método de imersão.....	34
Figura 10. Aspecto geral do sistema utilizado para a fabricação de filmes pelo método de spray. No canto superior direito da figura estão ilustrados os aerógrafos para a aplicação das soluções	36
Figura 11. Arranjo para a determinação da distância entre o bocal e o substrato. (a) detalhe das diferentes zonas (Z1 e Z2) de cobertura do filme. D corresponde à distância para a qual	

$S_{Z1} \geq 1,5 \times \text{área do substrato. (b) detalhe do estabelecimento do filme líquido}$	38
Figura 12. Etapas do ciclo de deposição dos filmes pelo método de spray.....	38
Figura 13. (a) Detalhe da máscara (M) que foi aplicada sobre o substrato de quartzo com os sessenta dígitos interdigitados. (b) detalhe do conjunto conector - dispositivo - pontas de prova do analisador de impedância	39
Figura 14. (a) O alinhamento do microcanal e a própria qualidade da superfície dos eletrodos foram verificados a partir deste tipo de imagem; (b) imagem do microcanal contendo o filme LbL depositado pelo método dinâmico	40
Figura 15. Gráficos da capacitância real durante o procedimento de lavagem de uma das amostras selecionada para o crescimento dos filmes.....	41
Figura 16. Representação esquemática do crescimento do filme de (PDDA-GPSS) no interior do microcanal. Observa-se que a adsorção ocorre sobre a superfície dos IDE, no substrato de vidro e nas paredes do microcanal.....	41
Figura 17. Arranjo experimental para o crescimento dos filmes pelo método dinâmico.....	42
Figura 18. Ciclo para a construção dos filmes no microcanal pelo método dinâmico.....	43
Figura 19. Curva de absorvância para o estudo da cinética de crescimento do GPSS no filme (PDDA/GPSS) fixando-se o tempo de 3 min. para a imersão no PDDA. #BI indica a bicamada, T(s) corresponde ao tempo de imersão, e $T_{AC}(s)$ ao tempo acumulado.....	44
Figura 20. Curva de absorvância para o estudo da cinética de crescimento do PDDA no filme (PDDA/GPSS) fixando-se o tempo de 3 min. para a imersão no GPSS. #BI indica a bicamada, T(s) corresponde ao tempo de imersão, e $T_{AC}(s)$ ao tempo acumulado.....	45
Figura 21. Curva de absorvância para o estudo da cinética de crescimento do PDDA no filme (PDDA/GPSS) fixando-se o tempo de 15 min. para a imersão no GPSS.....	45
Figura 22. Curva de absorvância para o estudo da cinética de crescimento do GPSS no filme (PDDA/GPSS) fixando-se o tempo de 10 min. para a imersão no PDDA.....	46
Figura 23. Gráficos das taxas de absorvância para as cinéticas do PDDA e GPSS.....	47

Figura 24. . (a) Curva de absorvância correspondente ao crescimento de uma das amostras do filme de (PDDA/GPSS) ₈ construído pelo método de imersão. (b) Dispersão experimental.....	48
Figura 25. . (a) Curva de absorvância correspondente ao crescimento de uma das amostras do filme de (PDDA/GPSS) ₈ construído pelo método de spray. (b) Dispersão experimental.....	49
Figura 26. Curva da capacitância real em função da frequência referente ao crescimento do filme (PDDA-GPSS) ₄ no microcanal pelo método dinâmico para as deposições de GPSS.....	50
Figura 27. Evolução da capacitância real após cada uma das deposições de GPSS no microcanal. (a)f = 1 kHz, (b)f = 1 MHz.....	51
Figura 28. Média e desvio padrão das medidas de capacitância real de três amostras. (a) f = 1 kHz, (b) f = 1 MHz	51
Figura 29. Posicionamento dos trechos de medição na amostra e os parâmetros de varredura da forma como se apresentam na tela de <i>setup</i> do perfilômetro.....	53
Figura 30. Perfil típico de rugosidade para os filmes (PDDA-GPSS) construídos com cinco bicamadas depositadas pelos métodos de imersão (a), spray (b) e dinâmico (c).....	54
Figura 31. Imagem de Microscopia Ótica de campo claro com um aumento de 600x para o filme de (PDDA-GPSS) depositado pelo método de spray. (a) uma bicamada em substrato de quartzo, (b) uma bicamada em IDE.....	54
Figura 32. Imagem de Microscopia Ótica de campo claro com um aumento de 600x para o filme de (PDDA-GPSS) depositado pelo método de imersão. (a) uma bicamada em substrato de quartzo, (b) uma bicamada em IDE.....	55
Figura 33. Imagem de Microscopia Ótica de campo claro para o filme (PDDA-GPSS) com uma bicamada e depositado em substrato de quartzo pelo método dinâmico.....	55
Figura 34. Imagem de Microscopia Ótica de campo claro para o filme (PDDA-GPSS) com quatro bicamadas depositadas em IDE pelo método dinâmico. (a) entrada do microcanal, (b) saída do microcanal.....	56
Figura 35. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, produzidas por elétrons secundários com um aumento de 2.600x para amostras de GPSS e PDDA.....	57

Figura 36. . Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, produzidas por elétrons secundários com um aumento de 5.000x para os filmes (PDDA-GPSS) de uma bicamada, depositados em substrato de quartzo pelo método (a) Spray, (b) Imersão e (c) Dinâmico.....	57
Figura 37. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, produzidas por elétrons secundários com um aumento de 5.000x para os filmes (PDDA-GPSS) de cinco bicamadas, depositados em substrato de quartzo pelo método (a) Spray, (b) Imersão, (c) Dinâmico.....	58
Figura 38. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, produzidas por elétrons secundários com um aumento de 5.000x para os filmes (PDDA-GPSS) com uma bicamada, depositados em IDE pelo método (a) spray, (b) imersão, (c) dinâmico.....	58
Figura 39. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura produzidas por elétrons secundários com um aumento de 10.000x para os filmes (PDDA-GPSS) com cinco bicamadas, depositados em IDE pelo método (a) spray, (b) imersão e (c) dinâmico.....	59
Figura 40. Imagem de Microscopia de Força Atômica em modo não contato referente aos filmes (PDDA-GPSS) depositados em quartzo com uma bicamada pelos métodos (a) spray, (b) imersão e (c) dinâmico.....	59
Figura 41 Imagens de Microscopia de Força Atômica em modo não contato referentes à superfície de Au nos IDE sem a deposição de filme (a) e aos filmes (PDDA-GPSS) com cinco bicamadas depositadas em IDE pelo método (b) spray, (c) imersão e (d) dinâmico.....	60
Figura 42 Imagem de Microscopia de Força Atômica em modo não contato destacando a presença das nanofolhas de grafeno em filmes com uma bicamada de (PDDA-GPSS) fabricado pelo método de spray.....	61
Figura 43. Imagem de Microscopia de Força Atômica em modo não contato destacando a presença das nanofolhas de grafeno em filmes com uma bicamada de (PDDA-GPSS) fabricados pelo método de imersão.....	61
Figura 44. Micrografias de força atômica para o filme (PDDA-GPSS) com uma bicamada depositada em substrato de quartzo pelo método de spray (a), imersão (b) e dinâmico (c)..	62
Figura 45. Crescimento dos filmes de (PDDA/GPSS) ₂₀ para pressões de 10 psi e 20 psi e tempos de aplicação do jato de 0,5 s, 1,0 s e 2,0 s.....	74

Figura 46. Crescimento do filme de (PDDA/GPSS)20 para pressão de 30 psi e tempos de aplicação do jato de 0,5 s, 1,0 s e 2,0 s e representação das curvas que exibiram o melhor comportamento em função do ajuste pressão-tempo.....	75
Figura 47. Arranjo experimental para a realização do procedimento de lavagem.....	76
Figura 48. Curvas experimentais do módulo e fase da impedância.....	82

Índice de Tabelas

Tabela 1. Parâmetros de processo para o método de SPRAY. Os valores de Ti(s) se referem aos tempos de aplicação de spray, de drenagem, lavagem e secagem. P corresponde à pressão de ar, D à distância entre o jato e a amostra e CONC à concentração.....	37
Tabela 2. Parâmetros do processo de Spray.....	37
Tabela 3. Valores de rugosidade das amostras de filmes de (PDDA-GPSS) ₅ fabricados pelos métodos três métodos de deposição. Pi corresponde ao comprimento de medida.....	53
Tabela 4. Média dos valores de rugosidade.....	53
Tabela 5. Medidas de rugosidade rms obtidas por AFM.....	62
Tabela 6. Quadro comparativo entre os métodos de spray, imersão e dinâmico.....	64
Tabela 7. Valores dos parâmetros e ordem aleatória de execução dos experimentos de construção de filmes LbL pelo método de spray.....	74
Tabela 8. Valores de absorbância referentes ao procedimento de lavagem para o crescimento dos filmes pelo método de imersão.....	77
Tabela 9. Valores de absorbância referentes ao procedimento de lavagem para o crescimento de filmes pelo método de spray.....	77

Símbolos e Abreviaturas

Å	Angstrom (10^{-10} m)	PE	Polieletrólito
Abs	Absorbância	PDDA	Poli(alilaminahidroclorada)
AFM	Microscópio de Força Atômica (Atomic Force Microscope)	PDMS	Polidimetilsiloxano
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (Energy Dispersive X-ray Analysis)	PSS	Poli(estirenosulfonado)
IDE	Eletrodo Interdigitado (Interdigitated Electrode)	rms	rugosidade quadrática média (root mean square)
ITO	Óxido de Estanho Dopado com Índio (Indium Thin Oxide)	UV-vis	Ultravioleta e visível
LB	Langmuir-Blodgett	 Z* 	Módulo da Impedância Complexa
LbL	Camada por camada (Layer-by-Layer)	θ	Ângulo de Fase da Impedância Complexa
MES	sodio2-mercpto ethanosulfonado	μm	micrometro (10^{-6} m)
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura (Scanning Electronic Microscope)	μL	microlitro (10^{-6} L)
nm	nanômetro (10^{-9} m)	wt%	porcentagem em peso

Sumário

I. INTRODUÇÃO	18
II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	22
2.1 Filmes automontados por adsorção física	22
2.2 Variações da técnica de automontagem por adsorção física	27
2.2.1 Método de Imersão	27
2.2.2 Método de Spray	27
2.2.3 Método Dinâmico	29
III. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Materiais	31
3.1.1 Poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDDA	31
3.1.2 Grafeno estabilizado com PSS – GPSS	31
3.2 Métodos	32
3.2.1 Preparação dos Substratos	32
3.2.2 Fabricação dos filmes (PDDA-GPSS) pelo método de imersão	33
3.2.3 Fabricação dos filmes (PDDA-GPSS) pelo método de Spray	35
3.2.4 Fabricação de filmes (PDDA-GPSS) sobre eletrodos interdigitados	39
3.2.5 Fabricação dos filmes (PDDA-GPSS) pelo método Dinâmico	39
3.2.5.1 Fabricação dos dispositivos microfluídicos	39
3.2.5.2 Seleção dos dispositivos microfluídicos	40
3.2.5.3 Deposição de Filmes (PDDA-GPSS) pelo método dinâmico	41
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1 Cinética de crescimento para o método de imersão	44
4.2 Crescimento dos Filmes (PDDA-GPSS) _n	47

4.2.1 Filmes depositados em quartzo pelo método de imersão	47
4.2.2 Filmes depositados em quartzo pelo método de spray	48
4.2.3 Filmes depositados no microcanal pelo método dinâmico	49
4.3 Medidas de Perfilometria	52
4.4 Medidas de Microscopia Ótica	54
4.5 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura	56
4.6 Medidas de Microscopia de Força Atômica	59
V. CONCLUSÕES	63
VI. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
APÊNDICE A – Análise Exploratória de Parâmetros para o Método de Spray	73
APÊNDICE B – Teste de Estabilidade	76
APÊNDICE C – Técnicas de Caracterização	78

I. INTRODUÇÃO

Neste trabalho estudamos a caracterização de filmes ultrafinos nanoestruturados de nanofolhas de grafeno, em particular comparando diferentes métodos de deposição associados com a técnica de automontagem por adsorção física (LbL, do inglês *Layer-by-Layer*). Quando materiais são manipulados em escala atômica ou molecular, dando origem aos nanomateriais, suas propriedades são modificadas não somente pelo confinamento dimensional, mas também devido à morfologia e ao arranjo espacial. Alguns se tornam melhores condutores de eletricidade ou calor, outros ficam mais resistentes, alguns têm melhores propriedades magnéticas, e também há os que refletem melhor a luz ou mudam de cor à medida que o tamanho é alterado. Outra diferença significativa é que estes materiais possuem área de superfície muito maior, tornando-os mais disponíveis e susceptíveis para a interação com outras moléculas, íons, partículas etc. (FARIA-TISCHER, TISCHER, 2012).

A nanotecnologia é uma área interdisciplinar com implicações em inúmeros campos da ciência e da tecnologia, tais como a ciência dos materiais, eletrônica, mecânica, ótica, medicina, energia, indústria aeroespacial, etc. (JOSHI et al., 2008). Há duas principais estratégias para a síntese e fabricação dos nanomateriais: a primeira, denominada *top-down*, está baseada em uma estrutura pré-definida por um modelo e utiliza técnicas como a litografia para produzir nanoestruturas em um substrato; a outra, denominada *bottom-up*, cria estruturas complexas a partir de “blocos” relativamente simples e envolve a automontagem de espécies moleculares (QIN, RIGGS, 2012), (ZHANG et al, 2004).

A automontagem é definida como um processo no qual os componentes desordenados de um sistema formam estruturas padronizadas sem a necessidade de qualquer agente externo. Neste processo as moléculas individuais formam agregados (auto-organização) que, em seguida, dão origem a estruturas maiores (automontagem). Essa reorganização estrutural espontânea ocorre devido a interações locais não covalentes como a atração, repulsão, e forças eletrostáticas e dipolares, dando origem a estruturas supramoleculares, como a formação de micelas a partir de moléculas surfactantes em solução (LEIGH, 2009).

A técnica de automontagem adotada neste trabalho para a obtenção dos filmes nanométricos foi a LbL, que consiste na adsorção alternada de camadas de polieletrólitos de cargas opostas (DECHER, 1997). Pode-se dizer que os principais atributos desta técnica são sua simplicidade e versatilidade, pois não requer instrumentação e condições ambientais sofisticadas e pode ser aplicada em diversos tipos e formas de substratos. Os métodos selecionados para fins de comparação foram os de imersão, spray e dinâmico, que diferem fundamentalmente no modo pelo qual as soluções são aplicadas ao substrato. No de imersão o substrato é mergulhado e mantido por um tempo nas soluções de polieletrólitos e de lavagem; no de spray essas mesmas soluções são aplicadas ao substrato por meio de um jato e, para o método dinâmico os filmes são construídos a partir de um fluxo laminar contínuo das soluções no interior de um microcanal. Os polieletrólitos são polímeros que apresentam grupos ionizáveis em sua cadeia principal e que adquirem carga elétrica ao se dissociarem nas soluções, tornando-se polications e poliânions, dependendo dos contraíons liberados. O filme a ser estudado é formado pelo polication poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDDA) e pelo poliânion GPSS, constituído de nanofolhas de óxido de grafeno estabilizado e carregado negativamente pelo polieletrólito poliestireno sulfonado (PSS), dando origem à estrutura nanométrica multicamada (PDDA-GPSS)_n, na qual n representa o número de bicamadas depositadas.

O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono e, desde que foi isolado pela primeira vez em 2004 através de sucessivas etapas de esfoliação de um pedaço de grafite com o auxílio de uma fita adesiva (NOVOSELOV ET AL., 2004), vem despertando grande interesse da comunidade científica e da indústria devido às suas únicas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. O grafeno consiste em uma estrutura hexagonal de átomos de carbono com hibridação sp^2 , na qual as distâncias C-C assumem valores próximos a 1,42 Å, com a espessura de um átomo (≈ 1 Å). Dependendo da rota adotada para a sua síntese, o grafeno pode apresentar-se como uma folha monoatômica ou na forma de um empilhamento de algumas destas. A escolha do grafeno no presente estudo deu-se em grande parte pelo potencial de aplicações deste material para melhorar o desempenho de sensores devido à elevada condutividade elétrica, alta resistência mecânica, flexibilidade e transparência. Pode ainda ser usado como suporte para fixar nanopartículas

metálicas (Au/Pt) ou semicondutoras (ZnO, TiO₂) e atuar de forma direta em reações catalíticas (PASTRANA-MARTINEZ et al., 2013).

Similar a outras nanoestruturas que exibem características dependentes da forma, as nanofolhas de grafeno (2D) apresentam propriedades diferentes quando comparadas aos nanotubos de carbono (1D). Sua estrutura bidimensional favorece um maior ordenamento estrutural do que os nanotubos, que apresentam uma distribuição aleatória (YANG et al., 2012). Sua estrutura fortemente aromática (2D), com baixa resistividade intrínseca, faz do grafeno um candidato como material de eletrodo transparente para aplicações em displays e células solares, com a possibilidade de substituir o ITO (*ITO, do inglês Indium Thin Oxide*) em algumas aplicações (ZHUAB et al., 2012). Suas excepcionais propriedades estão associadas à estrutura de ligações sp², embora em bicamadas e tricamadas não tenham sido observadas diferenças significativas na condutividade elétrica ou flexibilidade mecânica (TAPAS et al., 2012). Devido à sua flexibilidade e grande área superficial, as nanofolhas de grafeno podem melhorar as propriedades elétricas e mecânicas de dispositivos para aplicações em microssistemas eletromecânicos (*MEMS, do inglês Micro Electromechanical Systems*), tais como revestimentos de baixa fricção e anti-desgaste (LIU et al., 2012). Combinando as propriedades do grafeno e a versatilidade da técnica LbL, Ma e colaboradores descrevem a fabricação de filmes multicamadas de grafeno e nanopartículas com azul da Prússia para utilização em biossensores (MA et al., 2013). Geralmente, as nanopartículas são combinadas com o óxido de grafeno reduzido (*rGO, do inglês reduced Graphene Oxide*) para produzir diferentes tipos de materiais compostos em aplicações catalíticas (SRIVASTAVA et al., 2014).

Com o intuito de facilitar a apresentação e o entendimento, o texto foi dividido em outras quatro seções e três apêndices. A próxima seção apresenta aspectos fundamentais da técnica de automontagem por adsorção física (LbL), além de uma descrição de variações nos métodos de deposição e de caracterização aqui utilizados. Na seção 3 são descritos os materiais e métodos utilizados na fabricação dos filmes LbL, além de detalhes nas caracterizações. A seção 4 traz os resultados e discussões e, por fim, a seção 5 apresenta as conclusões finais do trabalho. Os apêndices apresentam alguns resultados obtidos durante a realização dos experimentos que contribuíram para o entendimento e aplicação dos métodos de

deposição. O apêndice A trata da análise exploratória realizada para a determinação dos parâmetros de processo para a deposição dos filmes pelo método de spray; o apêndice B descreve o teste de estabilidade realizado nos filmes crescidos pelos métodos de imersão e de spray; o apêndice C apresenta uma breve descrição das técnicas utilizadas para a caracterização das estruturas dos filmes (PDDA-GPSS)_n.

II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Filmes automontados por adsorção física

A construção de filmes ultrafinos tem início em 1920 a partir das experiências de Langmuir e Blodgett com moléculas orgânicas anfifílicas por apresentarem uma “cabeça” polar contendo uma pequena carga elétrica tornando-a solúvel em solventes polares como a água, e uma “cauda” hidrofóbica, resultando na formação de uma monocamada na interface ar água. A técnica utilizada consiste basicamente em dissolver as moléculas em um solvente orgânico volátil e dispersá-las cuidadosamente sobre a superfície da água contida em uma cuba (OLIVEIRA Jr, 1992). Em seguida o sistema é comprimido por um par de barreiras móveis, resultando na formação de uma monocamada, posteriormente transferida para a superfície de um substrato sólido ao ser lentamente imerso e retirado na subfase líquida.

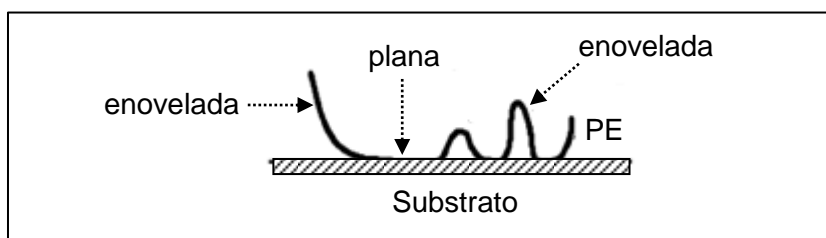
A ideia de adsorção alternada a partir de interações eletrostáticas foi descrita pela primeira vez por Iler e colaboradores (ILER, 1966) para partículas coloidais com cargas opostas. A partir da década de 1980, Sagiv e colaboradores (SAGIV, 1980) demonstraram a possibilidade de construir filmes compostos por monocamadas quimicamente adsorvidas entre si. A metodologia consiste na imersão de um substrato sólido quimicamente modificado em uma solução contendo moléculas bifuncionais, de tal forma que uma das extremidades estabelece uma ligação química covalente com o substrato, enquanto a outra serve como sítio de ancoragem para uma nova monocamada. Esse processo foi denominado pela primeira vez como *automontagem (do inglês self-assembly)*, pois não havia necessidade de qualquer influência externa ou humana para que o sistema tomasse a configuração mais favorável de acordo com fatores termodinâmicos (PATERNO et. al., 2001).

Na década de 1990, Decher e colaboradores propuseram nova metodologia para superar a limitação imposta pela síntese de moléculas funcionalizadas e, em vez de adsorção química, suas estruturas estavam baseadas em interações físicas de camadas alternadas de compostos catiônicos e aniônicos formados por polieletrólitos (DECHER, HONG, 1991). Obtiveram filmes homogêneos e com ordenamento em camadas cuja espessura podia ser controlada através de

parâmetros experimentais (RAPOSO, OLIVEIRA Jr. 1998), (PATERNO, MATTOSO, OLIVEIRA Jr., 2001).

Embora sua metodologia seja de fácil aplicação, seus mecanismos ainda não foram completamente compreendidos. Sabe-se, entretanto, que a estrutura e a qualidade dos filmes LbL dependem fortemente da cinética de adsorção, secagem e lavagem intermediárias, controle do pH e das características dos polieletrólitos. A secagem após cada etapa de deposição produz filmes mais espessos devido ao aumento da rugosidade, enquanto a lavagem intermediária favorece a adsorção alternada dos polieletrólitos. O controle de pH, por sua vez, é crítico para os polieletrólitos fracos, fazendo com que alterações muito pequenas no valor do pH impliquem na transição de um filme fino para um filme espesso (ARIGA et al., 2007). A forma final de um filme do tipo LbL depende em grande parte do balanço de cargas entre a superfície e o polieletrólito (e entre os polieletrólitos), de tal forma que a adsorção será mais plana quando a densidade de carga na superfície do substrato for igual à do polieletrólito, e mais enovelada em caso contrário (ELOSUA et al., 2013) (DONGSIK, 1997), (FELDÖTÖ, 2010), conforme ilustra a Figura 1.

Figura 1. As estruturas de conformação de um polieletrólito (PE) sobre a superfície de um substrato.



Fonte: Adaptado de DONGSIK, 1997.

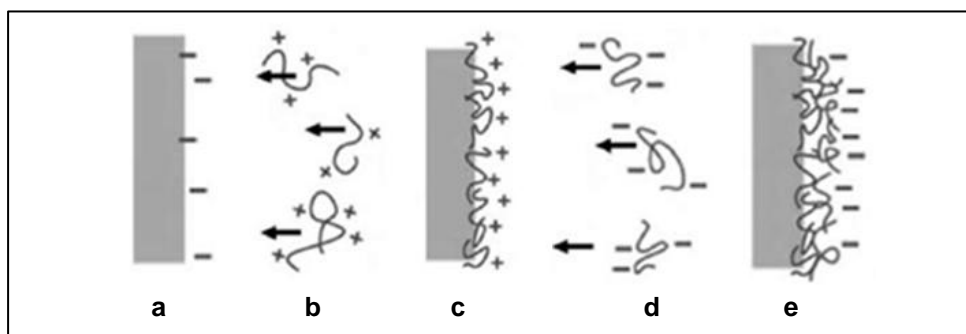
Os principais aspectos ligados à formação da estrutura multicamada são a **supercompensação** de cargas, que é caracterizada pela inversão do sinal da carga líquida criando sítios para a ancoragem das camadas seguintes, e a **interpenetração**, que faz com que as camadas iniciais permeiem pela nanoestrutura e estabeleçam contato com segmentos de camadas superiores (PATERNO, MATTOSO, OLIVEIRA Jr., 2001), (PICART et al., 2002).

O modelo geralmente aceito para explicar a dinâmica de crescimento dos filmes LbL é formado por três zonas: (i) zona formada pelas primeiras camadas e fortemente influenciada pelo substrato; (ii) zona intermediária, que constitui

propriamente o filme, na qual o crescimento é bastante regular, e (iii) a última, formada pelas camadas mais exteriores, que é influenciada pela solução e a partir da qual o material se difunde para a zona intermediária, aumentando a espessura final do filme (SCHÖNHOF, 2003), (KANG, 2011).

De forma simplificada, o processo LbL consiste na exposição alternada de um substrato em dois tipos de soluções contendo os materiais que se deseja depositar, como ilustrado na Figura 2. Ao ser alcançada uma determinada densidade de carga o processo de adsorção é interrompido, o que torna o método autolimitante e capaz de produzir estruturas homogêneas e de espessuras bem definidas em superfícies carregadas. Entre as etapas de adsorção podem ser introduzidas as de lavagem e secagem com o objetivo de remover o excesso de material que foi fracamente adsorvido, evitando perda de sítios ativos para adsorção da camada subsequente. Este processo conduz à formação de uma estrutura multicamada que é estabilizada principalmente devido à força eletrostática (DEY et al., 2008), (KANG, 2011), (BERTRAND et al. 2000).

Figura 2. Representação esquemática do processo LbL. (a) substrato com carga negativa, (b) polycation, (c) adsorção do polycation no substrato formando a primeira camada, (d) poliânion e (e) poliânion adsorvido na camada de polycation formando a primeira bicamada.



Fonte: Elaborado pelo autor

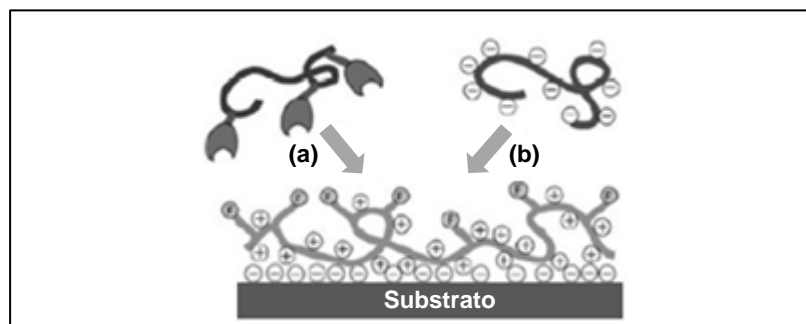
Além da simplicidade e baixo custo, outros aspectos tornam a aplicação da técnica LbL ainda mais atraente:

- Quanto aos materiais: além dos polieletrólitos convencionais, podem ser empregados biomateriais, especialmente proteínas (LVOV et al., 1995), lipídeos (GEORGIEVA et al., 2000), vírus (LVOV et al., 1994), além do uso de nanopartículas inorgânicas (MAMEDOV, 2002);

- Quanto ao substrato: a técnica pode ser aplicada não somente em superfícies planas, mas também em colóide, nanopartículas, e em poros de materiais (DECHER, 1997);
- Quanto à qualidade: é possível controlar a espessura e a estrutura do filme na escala nanométrica simplesmente ajustando fatores como força iônica, pH das soluções de deposição e números de ciclos (SCHLENOFF, DUBAS, 2001).

A diversidade de materiais e o processo de fabricação passo a passo permitem a incorporação de múltiplas funcionalidades nos filmes LbL. A Figura 3 ilustra o caso em que um polímero bifuncional funcionaliza a superfície de um filme com um grupo $-F$, que pode conter um marcador fluorescente ou ser usado no próximo passo de deposição, alterando a forma de interação, como por exemplo, de iônica para covalente (KANG, 2011).

Figura 3. Representação esquemática de um polímero com dois grupos funcionais (cargas positivas e grupos funcionais-F) depositados em um substrato com carga negativa. A próxima camada poderá ser constituída de um polímero capaz de: (a) se ligar a -F ou (b) se ligar a um poliânion.



Fonte: adaptado de KANG, 2011.

Para ilustrar, Yuan e colaboradores (YUAN et al., 2008) utilizaram a técnica LbL para produzir filmes homogêneos de nanopartículas de platina dispersas em nanotubos de carbono (PDDA-CNT/Pt), estáveis e com elevada ação catalítica para a oxidação do metanol em células a combustível do tipo DMFC (Direct Methanol Fuel Cell). HE e colaboradores (HE et al., 2008) construíram nanotubos polipeptídicos magnéticos através da técnica LbL que podem ser manipulados magneticamente e usados como transportadores de DNA. A indústria farmacêutica utiliza o método para alterar e melhorar o desempenho de sistemas de liberação de medicamentos, uma vez que a formação da cápsula não envolve ligações

covalentes, os medicamentos e a parede dos colóide não sofrem alterações, mantendo a concentração do medicamento ao longo do período de liberação (DE VILLIERS, OTTO, LVOV, 2012), (JIANG, BARNETT, LI, 2009). Shiratori e colaboradores produziram filmes com propriedades ópticas, como a reflexão da radiação no infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near Infrared Radiation*), que permitem “blindar” salas contra a entrada de calor proveniente da radiação solar (SHIRATORI, FUKAO, KYUNG, 2013).

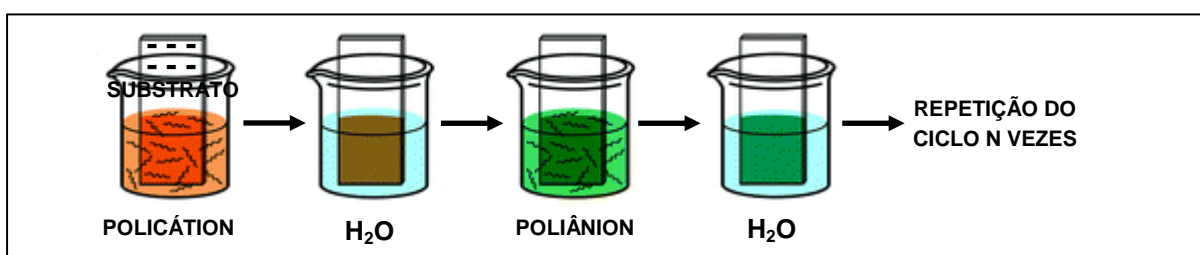
Em um estudo comparativo entre os métodos de imersão e spray na fabricação de filmes de vesículas fosfolipídicas e polieletrólito, Aoki e colaboradores (AOKI et al., 2012) ressaltaram a versatilidade do método de spray, sua maior velocidade de deposição e maior área de cobertura. Os filmes produzidos por este método exibiram maior espessura e menor rugosidade. Observaram ainda que no método de imersão as vesículas eram depositadas de forma mais regular sobre a camada de polieletrólito. Em outro estudo, Elosua e colaboradores (ELOSUA et al., 2013) compararam a espessura, rugosidade, ângulo de contato e transmitância ótica de filmes LbL de polieletrólitos variando-se a concentração, o número de bicamadas e o método de deposição (imersão ou spray). Observaram que em comparação com o método de spray, os filmes produzidos pelo método de imersão eram mais espessos e mais rugosos. Contradizendo em parte estes resultados, Kolasinska e colaboradores (KOLASINSKA et al., 2009) observaram que o método de imersão produz filmes mais espessos, com maior densidade e menor rugosidade do que os produzidos pelo método de spray. Trabalhando com filmes de polieletrólitos, Izquierdo e colaboradores (IZQUIERDO et al., 2005) avaliaram a influência de parâmetros como tempo de spray, concentração e tempo de secagem. Observaram que o regime de crescimento dos filmes era linear em função do número de bicamadas para ambos os métodos. Especificamente em relação ao método de spray, destacaram a rapidez do processo de deposição e a obtenção de filmes com menor rugosidade superficial. Ao analisarem os tempos envolvidos no processo de spray, concluíram que um intervalo apropriado para a drenagem poderia suprimir o tempo de secagem, aumentando ainda mais a velocidade do processo de deposição. Até o momento, não encontramos na literatura estudos comparativos e que ainda incluíssem o método dinâmico de fabricação de filmes LbL no interior de dispositivos microfluídicos.

2.2. Variações da técnica de automontagem por adsorção física

2.2.1 - Método de imersão

Neste método, um substrato previamente limpo e hidrofílicado é imerso por um determinado tempo em uma solução policatiônica, fazendo com que uma fina camada seja depositada e inverta a carga superficial. Em seguida, o substrato é seco e imerso em água ultrapura para a remoção do material fracamente adsorvido. Após nova secagem, tem início um novo ciclo de deposição com a solução de poliânion. A Figura 4 ilustra um típico processo de deposição de filmes LbL pelo método de imersão.

Figura 4. Esquema do processo de deposição LbL. (a) substrato com carga negativa, (b) adsorção do polycation, (c) etapa de lavagem (d) adsorção do poliânion sobre a camada anterior, (e) etapa de lavagem. A repetição do ciclo resulta na estrutura multicamada.



Fonte: Adaptado de LI et al., 2012.

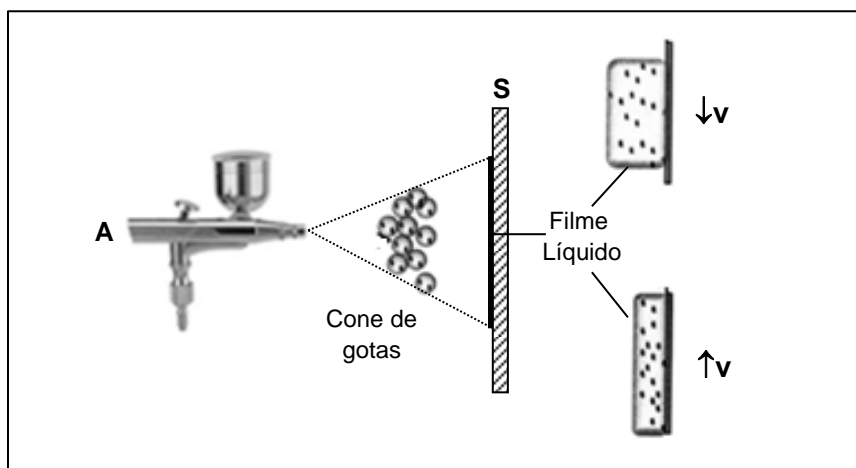
2.2.2. Método de Spray

A fabricação de filmes por esta metodologia consiste basicamente na aplicação de um jato formado de pequenas gotas de solução que atingem uniformemente o substrato de uma só vez. Uma vez que as moléculas no interior das gotas têm de difundir apenas por alguns micrometros, o tempo de contato entre o substrato e a solução fica bastante reduzido. Por outro lado, há um aumento no consumo de solução e na complexidade do processo em função do número de variáveis a serem controladas (GIFFORD, 2010).

Um dos parâmetros que influencia fortemente o processo de fabricação é a distância entre o bocal e o substrato. Se o bocal estiver muito afastado da amostra, a maioria das gotas não atingirá a superfície. Entretanto, se a amostra estiver muito próxima o cone de gotas não será grande o bastante para cobrir a superfície. Aumentos na concentração dos polieletrólitos e no tempo de aplicação dos jatos

produzem, respectivamente, um aumento na quantidade de moléculas disponíveis para a adsorção e mais tempo para que as moléculas difundam através do filme líquido criado pelo impacto das gotas na superfície do substrato (AOKI et al. 2012), (GIFFORD, 2010), como ilustrado na Figura 5.

Figura 5. Influência da velocidade de impacto (v) na espessura do filme líquido que é formado a partir do cone de gotas produzido pelo aerógrafo (A) sobre a superfície do substrato (S). Quanto maior a velocidade de impacto, menor a espessura do filme líquido.



Fonte: Adaptado de GIFFORD, 2010.

As gotas apresentam a forma esférica ao deixarem o bocal e, quando alcançam a superfície do substrato, coalescem e produzem um filme fino de líquido, cuja espessura é uma função da velocidade de impacto. As gotas mais rápidas produzirão maior força, fazendo com que este filme se espalhe e se torne menos espesso, além de deformar ou romper a estrutura superficial do filme. Com a redução do comprimento de difusão (CD), mais cadeias do polieletrólito chegarão à superfície durante o tempo de aplicação do jato, permitindo mais adsorção e produzindo camadas mais espessas. Se, no entanto, o substrato estiver muito afastado poderão ser formadas ilhas de polieletrólitos durante as primeiras bicamadas, resultando em filmes mais rugosos. De um modo geral, a rugosidade final do filme dependerá do ajuste adequado de parâmetros como distância do bocal ao substrato, pressão de ar, tempo de aplicação e concentração das soluções (GIFFORD, 2010).

2.2.3- Método Dinâmico

Esta metodologia faz ampla interface com a microfluídica, que trata da manipulação de fluidos confinados em canais com dimensões sub-milimétricas (DANTAS, 2013), nos quais o escoamento laminar é predominante e o fluido se move em camadas, com cada uma deslizando suavemente sobre outra adjacente. Qualquer tendência à turbulência no movimento do fluido é amortecida por forças viscosas de cisalhamento que dificultam o movimento relativo entre camadas vizinhas (WU, NGUYEN, 2005).

Os primeiros dispositivos microfluídicos foram fabricados na década de 1970 a partir de processos e materiais empregados na indústria microeletrônica. Desde então, esta tecnologia vem sendo expandida com a adoção de novos processos e materiais, especialmente os polímeros, devido principalmente à sua transparência, custo, biocompatibilidade e facilidade de fabricação (DEROCHER, 2010), (UEDA, 2008), (LEE et al., 2010), (LEFAUX, MATHER, 2004). Os microcanais têm sido utilizados em um grande número de aplicações, tais como integração com biossensores e diagnósticos médicos (RIVET et al., 2011), língua eletrônica (DANTAS, 2013), (DAIKUZONO, 2013).

O método consiste basicamente na combinação dos princípios da técnica LbL com os dispositivos microfluídicos. Neste trabalho os filmes foram depositados através da injeção das soluções de polieletrólitos com vazão controlada, de tal forma que os tempos de “permanência” no interior do microcanal, embora em fluxo, fossem iguais aos adotados no método de imersão. Especificamente ao desenvolvimento deste trabalho, espera-se que o domínio da técnica LbL em canais micrométricos possa contribuir para aproximar as nanofolhas de grafeno durante a nanoestruturação, o que poderá contribuir para melhoraria de algumas propriedades desejadas em sensores e biossensores, como o aumento da atividade catalítica ou de condução elétrica e protônica.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho de pesquisa consistiu em obter ao menos três amostras de filmes construídos a partir dos três métodos, de forma a verificar a reprodutibilidade dos resultados e a robustez dos parâmetros de processo. Cabe aqui destacar que a otimização de tais parâmetros e o estudo das cinéticas de crescimentos não foram objetos do presente estudo, de tal forma que seus valores foram determinados com base na literatura e na experiência adquirida pelo grupo de pesquisa do laboratório de ciência dos materiais da Universidade de São Carlos, campus Sorocaba.

Para o acompanhamento do processo de crescimento dos filmes produzidos a partir dos métodos de imersão e de spray em substratos de quartzo foi utilizada a técnica de espectroscopia UV-vis, observando-se os deslocamentos dos níveis de absorvância correspondente à banda característica do grafeno. Para o método dinâmico, o crescimento foi verificado a partir da técnica de espectroscopia de impedância, observando-se o comportamento da capacitância real, tendo em vista a presença de eletrodos interdigitados de ouro nos dispositivos que dispúnhamos.

Para a análise da nanoestrutura foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica, que forneceram informações quanto à morfologia, topologia e composição dos filmes. A microscopia ótica foi utilizada para revelar o aspecto geral dos filmes.

As medidas de Espectroscopia UV-vis e Espectroscopia de Impedância foram realizadas no Laboratório de Ciência dos Materiais (FINEP-1) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), campus de Sorocaba, respectivamente com os equipamentos THERMO SCIENTIFIC GENESYS 10 μ V SCANNING e SOLARTRON, MODELO-1260, ACOPLADO À INTERFACE DIELÉTRICA-1296.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas no Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP) e no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus Sorocaba, respectivamente com os equipamentos FEI Modelo QUANTA FEG 250 e ANALYTICAL SCANNING MICROSCOPE - JEOL JSM-6010LA. As amostras destinadas às análises de microscopia eletrônica de varredura foram metalizadas com um filme ultrafino de Au/Pd no Laboratório Multiusuário de

Caracterização de Materiais da UNESP com auxílio da metalizadora DENTON VACUUM SPUTTERING. As medidas de rugosidade foram realizadas no Laboratório Multiusuário da UNESP com o perfilômetro VEECO DEKTAK 150.

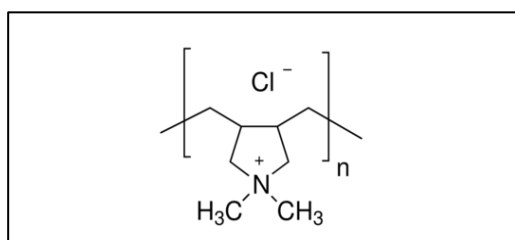
As análises de Microscopia Ótica e Microscopia de Força Atômica foram realizadas no Laboratório de Materiais Nucleares do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP), respectivamente com os equipamentos CARL ZEISS AXIO – IMAGER A1m e NANOSURF EASY SCAN 2 FLEX AFM.

3.1 Materiais

3.1.1 Poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDDA.

Produto fabricado pela SIGMA ALDRICH (código 409014), fornecido em solução com Massa Molar média entre 100.000 e 200.000, concentração de 20 % de peso em H₂O e densidade de 1,04g/ml a 25°C. Fórmula química ilustrada na Figura 6.

Figura 6. Fórmula química do PDDA



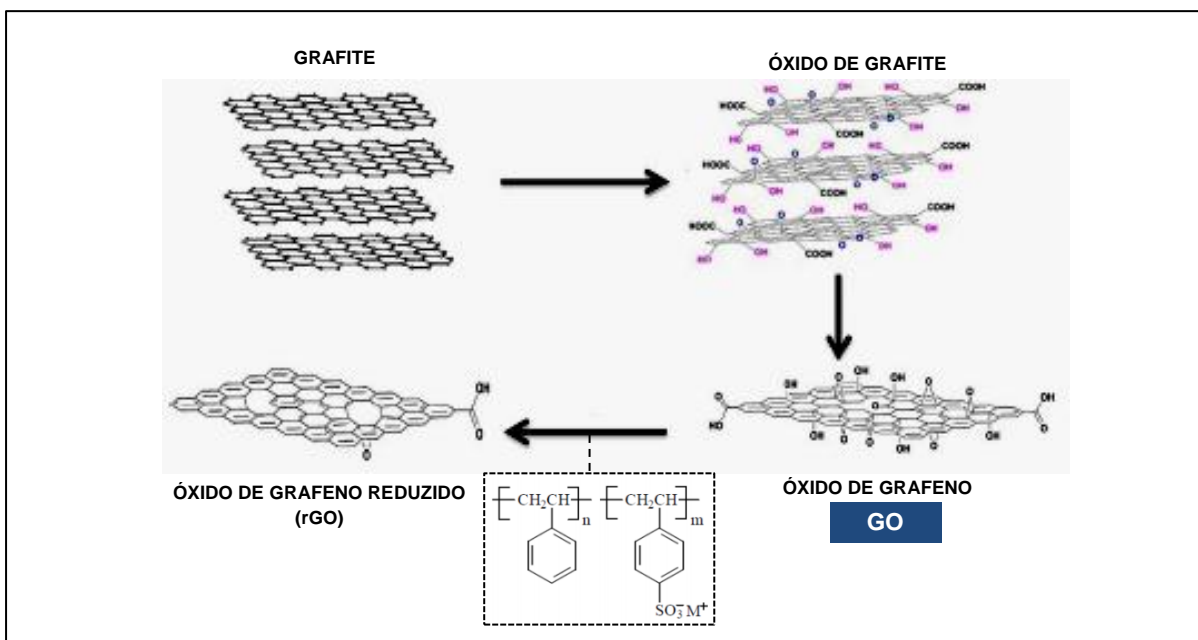
Fonte: Elaborado pelo autor

3.1.2 Grafeno estabilizado com PSS - GPSS

O GPSS, nome dado ao óxido de grafeno reduzido e estabilizado com o polímero poli(sódio 4-estireno sulfonado) (PSS) utilizado neste trabalho foi preparado pela Dra. Celina Massumi Miyazaki (MIYAZAKI, 2014). A síntese consistiu basicamente das etapas de pré-oxidação (KOVTYUKHOVA et al., 1999), oxidação pelo processo de Hummers e Offeman (HUMMERS, OFFERMAN, 1958), e redução do óxido de grafeno na presença de hidrazina, resultando no composto GPSS. O processo tem início com a oxidação química do grafite a óxido de grafite, na qual vários átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3 , com a adição de grupos funcionais oxigenados; a seguir é realizada a esfoliação do óxido de grafite em óxido de grafeno a partir da separação das folhas bidimensionais; finalmente, o óxido de

grafeno é reduzido a grafeno na presença de hidrazina, gerando o rGO, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7. Representação esquemática do processo de obtenção do grafeno ou óxido de grafeno reduzido (rGO) a partir da oxidação do grafite.



Fonte: adaptado de Aldo et. al, 2013

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação dos Substratos

Para o crescimento dos filmes pelos métodos de imersão e de spray foram utilizadas lâminas de quartzo como substrato, que foram tratadas de forma a eliminar qualquer substância orgânica remanescente e aumentar a densidade de carga elétrica negativa na superfície. A etapa de limpeza consistiu em sonicar as lâminas imersas em acetona P.A por vinte minutos, seguida de lavagem em fluxo contínuo de água ultrapura por três minutos em ambas as faces. A etapa de hidrofilição, cujo objetivo foi o de aumentar a presença dos grupos hidroxila na superfície das lâminas e, assim, favorecer o processo de adsorção, consistiu na imersão das lâminas, já limpas, em solução de $(NH_4OH / H_2O_2 / H_2O)$ (1:1:5), aquecida a 80°C por 10 min. Em seguida, de maneira semelhante à adotada na etapa de limpeza, as lâminas foram lavadas durante 3 min em fluxo contínuo de

água ultrapura. Como regra geral, as etapas de limpeza e hidrofilição foram realizadas imediatamente antes de sua aplicação nos experimentos.

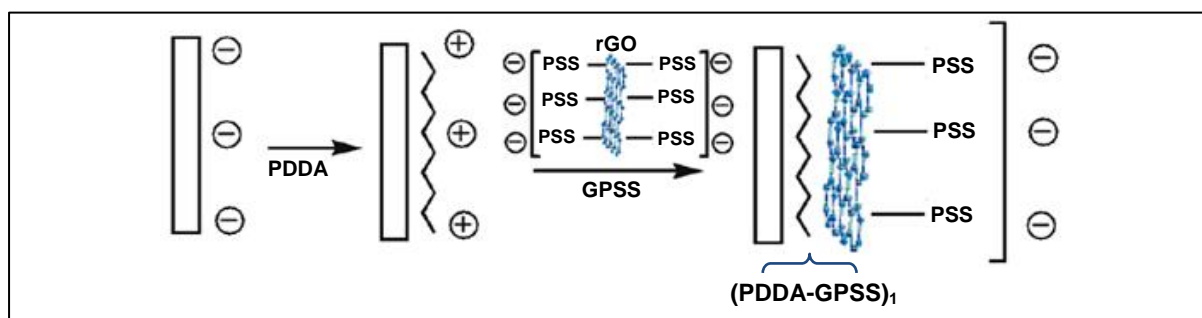
Os eletrodos interdigitados de ouro foram limpos através da aplicação de uma gota de solução sulfocrômica na região metálica dos dígitos por 30 s, seguida de lavagem com água ultrapura em abundância. A ativação da superfície metálica dos eletrodos foi realizada por meio da imersão do substrato em uma solução de sodium2-mercapto ethanosulfonado (MES) durante dez minutos com concentração de 3,2 g/L. Para os dispositivos com microcanal foi adotado a injeção de água ultrapura por 1 h e de solução de MES por 10 min.

3.2.2 Fabricação dos filmes (PDDA-GPSS) pelo método de imersão

As soluções de polieletrólitos foram preparadas com concentrações de 10,4 mg/ml para o PDDA e de 0,1 mg/ml para o GPSS. Para garantir a total dissolução do GPSS em água ultrapura, a solução foi sonicada por 2h30min., procedimento adotado no preparo de cada nova solução.

Os experimentos indicaram que pode ocorrer precipitação na solução de GPSS, provavelmente devido à contaminação cruzada das soluções de PDDA e GPSS. Por esta razão, a água ultrapura passou a ser substituída a cada etapa de lavagem, além de aumentar o tempo de secagem. A Figura 8 ilustra a arquitetura do filme constituído de uma bicamada de (PDDA-GPSS).

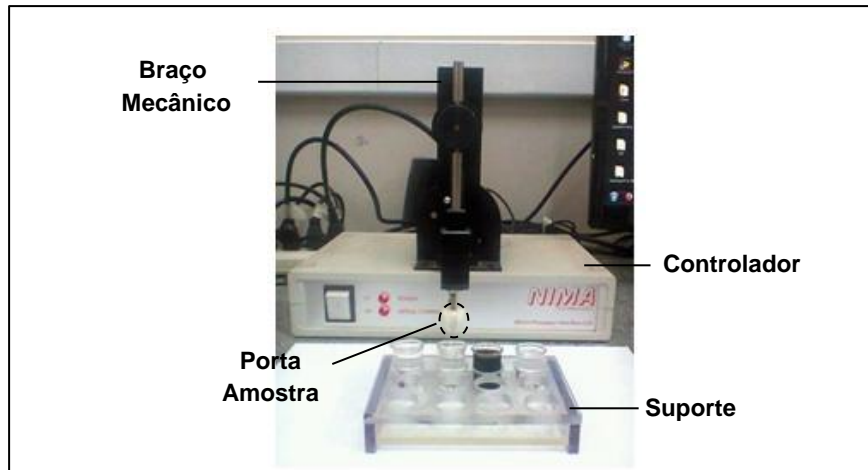
Figura 8. Arquitetura do filme de (PDDA-GPSS)₁ fabricado pelo método de imersão.



Fonte: Adaptado de SHEN et al., 2009

A fabricação dos filmes, incluindo os filmes para o estudo da cinética, foi executada com o auxílio de um braço mecânico controlado por computador modelo NIMA IU4, conforme arranjo experimental ilustrado na Figura 9.

Figura 9. Sistema para o controle dos tempos de deposição pelo método de imersão



Fonte: Elaborado pelo autor

O dispositivo foi ajustado para uma velocidade de descida (*DOWN*) de 60 mm/min. e de subida (*UP*) de 10 mm/min. Os tempos de permanência nos limites inferior e superior para as soluções de deposição foram ajustados de acordo com o experimento.

O procedimento para o crescimento dos filmes por este método, descrito em 2.2.1, consistiu basicamente em mergulhar o substrato de quartzo, já limpo e hidrofílicado, sucessivamente nas soluções de PDDA (+), água ultrapura, solução de GPSS (-) e água ultrapura. O ajuste dos parâmetros do braço mecânico permitiu manter os substratos nas soluções de polieletrólitos pelos tempos determinados e realizar as lavagens intermediárias. Embora o tempo de lavagem tenha sido ajustado para “0s” em todos os experimentos, o substrato permaneceu em contato com a água durante a descida e a subida do braço mecânico por períodos de dois minutos. O limite superior do braço mecânico foi estabelecido de tal forma que o substrato estivesse seco antes de avançar para a próxima etapa. Antes da medida no UV-vis, ao término de uma bicamada, aguardou-se um tempo adicional entre 30 e 60 segundos.

Com o objetivo de determinar o tempo necessário para a “completa” adsorção das moléculas do polieletrólito no substrato e nas camadas que se sucedem foi realizado um estudo da cinética de crescimento dos filmes. Este tempo deve permitir, em uma primeira etapa considerada rápida, que as moléculas sejam atraídas da solução para o substrato (ou camada anterior) devido às interações eletrostáticas e, posteriormente, em uma etapa mais lenta, o rearranjo estrutural das

moléculas que foram adsorvidas, de forma a minimizar as energias de ligação (RAPOSO, PONTES, OLIVEIRA Jr.,1997). A ideia básica do método é fixar o tempo de aplicação de um dos polieletrólitos e variar o tempo de aplicação do outro, monitorando o crescimento do filme até que se observe a saturação do processo de adsorção, obtendo uma estimativa para o tempo de deposição correspondente. Em seguida, inverte-se o procedimento e, adotando-se o mesmo critério para a saturação, determina-se a estimativa para o segundo polieletrólito.

Os ensaios iniciais, de caráter mais exploratório, foram realizados com tempos de deposição de referência de três minutos para ambos os polieletrólitos. Em seguida, com o objetivo de verificar a influência deste tempo na cinética de crescimento dos filmes, os tempos de deposição tomados como referência para o PDDA e o GPSS foram alterados respectivamente para dez e quinze minutos. Para a determinação do tempo ótimo de deposição foi utilizada a curva de *Tempo acumulado versus Absorbância em $\lambda=268\text{ nm}$* , a partir da qual foi possível identificar o tempo acumulado correspondente à inflexão da curva de crescimento, indicando uma provável saturação no processo de adsorção das moléculas do polieletrólito sendo investigado. Para a construção desta curva foram adotados intervalos de tempo que variaram de 5 a 30 s, compatíveis com processos de adsorção muito rápidos e, em seguida, e de 60 a 300 s, até que fosse observada uma redução acentuada no ritmo de crescimento da adsorção.

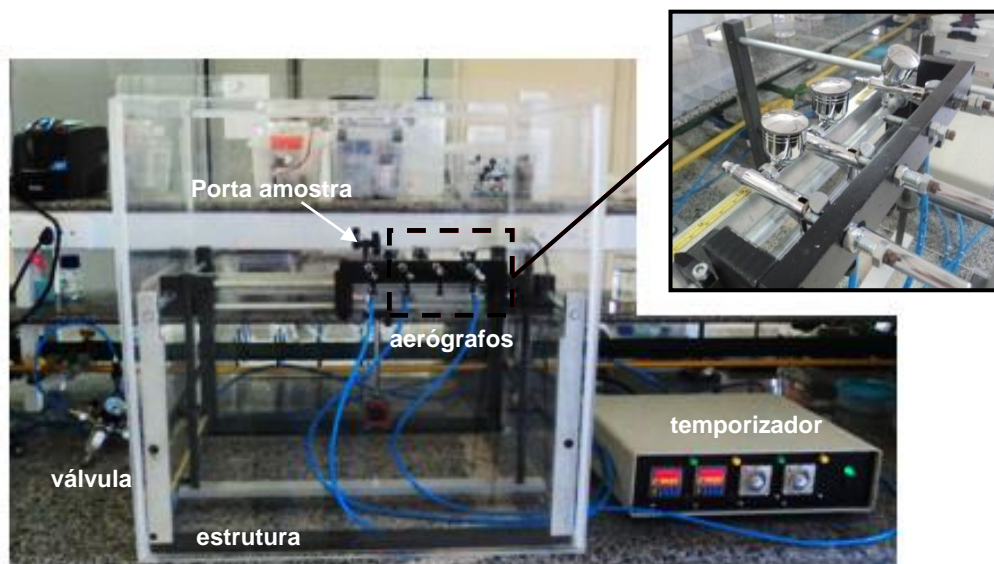
Para verificar a aderência dos filmes, foi aplicado imediatamente após a deposição da última bicamada um procedimento especial de lavagem, que consistiu em mergulhar o substrato em água ultrapura com agitação suficiente para impor um vórtice bem próximo à sua superfície, por um período de 1 h. Para verificar a eventual perda de material foram realizadas medidas de absorbância a cada 15 min.

3.2.3 Fabricação dos filmes (PDDA-GPSS) pelo método de spray

Os valores de concentração e pH dos eletrólitos foram os mesmos adotados para o crescimento dos filmes pelo método de imersão, ou seja, $C_{\text{PDDA}}=10\ \mu\text{L/mL}$, $C_{\text{GPSS}}=0,1\ \text{mg/mL}$ e $\text{pH (GPSS)} = 5,0$. Para a fabricação dos filmes foi utilizado o dispositivo automático ilustrado na Figura 10, constituído de três aerógrafos, suporte com base magnética, temporizador, válvula reguladora de pressão e uma estrutura para o ajuste do posicionamento do bocal (eixos x e y) e da amostra (eixo z), que foi

fixada verticalmente em relação ao jato, facilitando a drenagem do excesso de solução.

Figura 10. Aspecto geral do sistema utilizado para a fabricação de filmes pelo método de spray. No canto superior direito da figura estão ilustrados os aerógrafos para a aplicação das soluções.



Fonte: Elaborado pelo autor

Antes do início dos experimentos para fins de comparação, buscou-se replicar os resultados apresentados no trabalho de Aoki e colaboradores (AOKI et al.,2012). Inicialmente, foram adotadas as pressões de 10, 20 e 30 psi, e os tempos de aplicação de 0.5, 1.0 e 2.0 s. Os filmes foram fabricados mantendo-se constante o valor de pressão e variando o tempo de aplicação. Diferentemente do estudo de referência, adotou-se entre os jatos um período de drenagem de 20 s e, ao final de cada bicamada o substrato foi seco em um fluxo suave de ar comprimido. O objetivo desta primeira etapa foi o de adquirir experiência com o método, sobretudo com a manutenção dos parâmetros de processo (homogeneidade das soluções e do jato produzido pelos aerógrafos). Os resultados produzidos por estes experimentos encontram-se detalhados no Apêndice A.

Para o crescimento dos filmes por este método optou-se em estabelecer os parâmetros de processo a partir dos resultados dos testes exploratórios e da análise comparativa com valores praticados na literatura indicada na Tabela 1. A opção por

este caminho deu-se em grande parte pela quantidade de experimentos que seriam necessários para a otimização dos parâmetros de processo.

Tabela 1. Parâmetros de processo para o método de SPRAY. Os valores de T_i (s) se referem aos tempos de aplicação do spray, de drenagem, lavagem e secagem. P corresponde à pressão de ar, D à distância entre o jato e a amostra e CONC à concentração.

Referência	$T_{SPRAY}(s)$	$T_{DRENO}(s)$	$T_{LAV}(s)$	$T_{SEC}(s)$	P(psi)	D(cm)	CONC.
AOKI et al., 2012	2	---	2	---	10/30	30	1,0 mg/mL
SHIRATORI et al.,2013	10	10	10	10	3/10	15	0,01 mol/L
IZQUIERDO et al., 2005	3	27	20	10	---	---	---
GIFFORD, 2010	4	5	10	---	25	20	20 mmol

Fonte: Elaborado pelo autor

Embora os experimentos abordados pelos trabalhos selecionados não lidassem especificamente com os mesmos materiais e métodos deste estudo, foram suficientes para o estabelecimento dos parâmetros apresentados na Tabela 2, com os quais foram produzidos os filmes LbL para fins de comparação. A distância entre bocal e o substrato e a altura do substrato em relação à base do dispositivo foram estabelecidas de tal maneira que a área correspondente à base do cone (S_1) fosse no mínimo 50 % superior à área do substrato (S_2), conforme arranjo ilustrado na Figura 11.

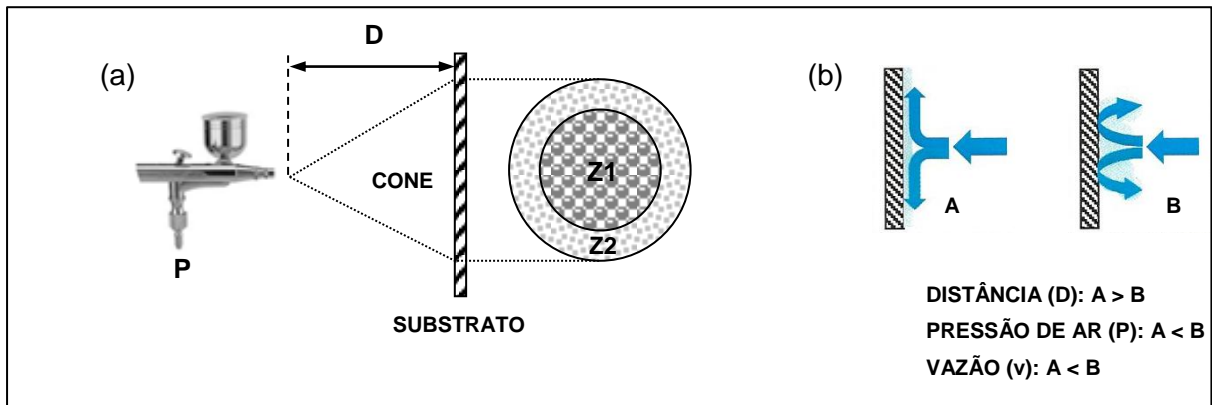
Tabela 2. Parâmetros do processo de Spray.

Parâmetro	Valor
Tempo de aplicação do spray de PDDA	4 s
Tempo de aplicação do spray de GPSS	4 s
Tempo de drenagem	20 s
Tempo de aplicação de água ultrapura	4 s
Tempo de aplicação do jato de ar para secagem	1 min
Pressão de ar	20 psi
Distância bocal-substrato	25 cm

Fonte: Elaborado pelo autor

O anteparo consistiu em folha de papel absorvente, na qual foi registrada uma espécie de imagem da base do cone. As diferentes zonas são formadas em função da quantidade de solução e da forma com que as gotas estão distribuídas na superfície.

Figura 11. Arranjo para a determinação da distância entre o bocal e o substrato. (a) detalhe das diferentes zonas (Z1 e Z2) de cobertura do filme. D corresponde à distância para a qual $S_{Z1} \geq 1,5 \times$ área do substrato (b) estabelecimento do filme líquido.

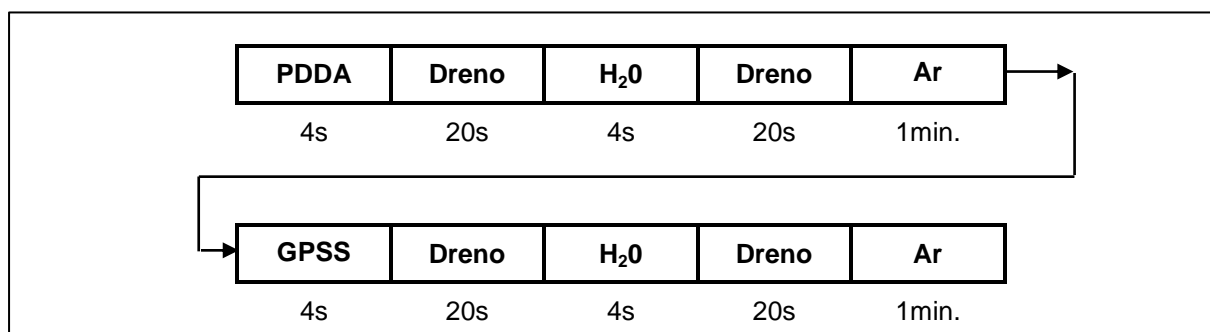


Fonte: Adaptado de IZQUIERDO et al., 2005.

A Zona-1 (Z1), ou central, é totalmente coberta pelo jato e na qual as gotas encontram-se uniformemente distribuídas, enquanto a Zona-2 (Z2) é parcialmente coberta e na qual as gotas encontram-se mais espaçadas (GIFFORD, 2010), (IZQUIERDO et al., 2005).

Neste trabalho, a vazão no bocal foi ajustada a partir do posicionamento da agulha no aerógrafo de tal forma que os tempos de esvaziamento das canecas de polieletrólito fossem praticamente os mesmos. A Figura 12 ilustra o ciclo que foi adotado para a construção dos filmes multicamadas pelo método de spray.

Figura 12. Etapas do ciclo de deposição dos filmes pelo método de spray.

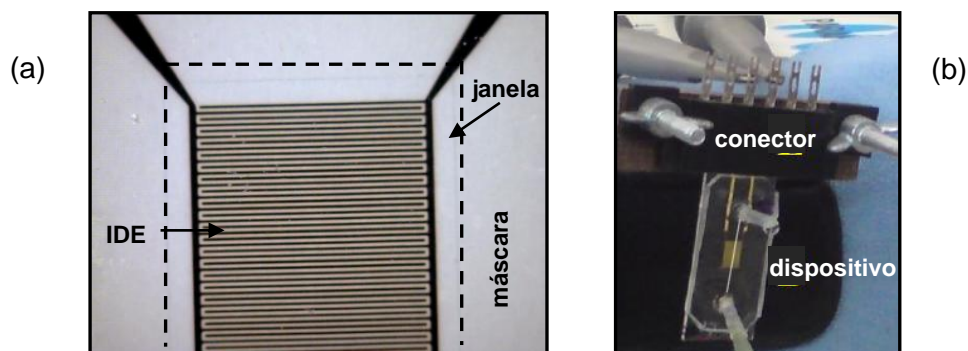


Fonte: Elaborado pelo autor

3.2.4 Fabricação dos filmes (PDDA-GPSS) sobre eletrodos interdigitados

Para o crescimento dos filmes LbL nos substratos de quartzo com IDE foi adotado um passo inicial de ativação da superfície metálica com a solução de MES aplicada durante 10 min., seguido de um passo de lavagem com duração de um minuto. A partir daí o procedimento foi o mesmo que o adotado anteriormente. A fim de garantir que somente a área delimitada pelos IDE ficasse exposta aos eletrólitos, tanto pelo método de imersão quanto pelo spray, foi aplicada uma máscara de fotorresiste sobre o substrato de quartzo, conforme ilustrado na Figura 13. Com o objetivo de manter as mesmas condições de contato durante as medições foi utilizado um conector para unir os contatos do dispositivo às pontas de prova do analisador.

Figura 13. (a) detalhe da máscara aplicada sobre o substrato de quartzo com os sessenta dígitos interdigitados. (b) detalhe do conjunto conector - dispositivo - pontas de prova do analisador de impedância.



Fonte: (a) Elaborado pelo autor, (b) Adaptado de (DANTAS, 2013).

3.2.5 Fabricação dos filmes (PDDA-GPSS) pelo método dinâmico

3.2.5.1 Fabricação dos dispositivos microfluídicos

A fabricação dos dispositivos microfluídicos foi realizada pelo Prof. Riul nas instalações do Laboratório de Microfabricação (LMF) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano).

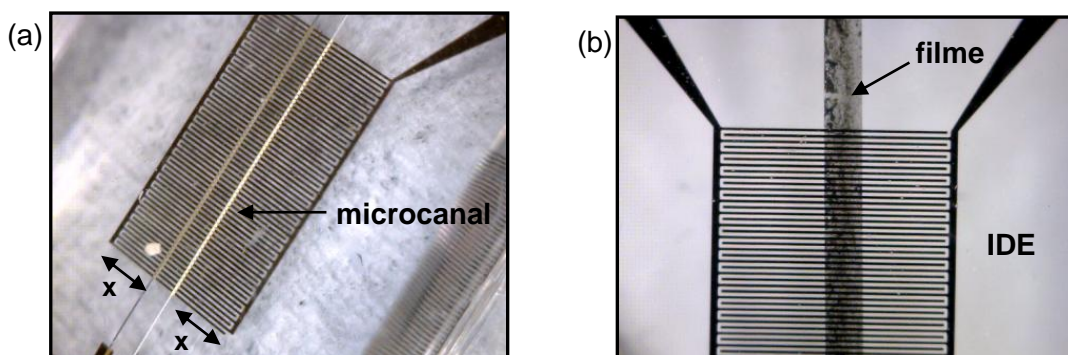
Os IDE de Au/Ti foram fabricados sobre lâminas de vidro de borossilicato (BK7). O Molde contendo os microcanal e os “reservatórios” para injeção e retirada das soluções foram gravados em fotorresiste SU-8 e replicados em

polidimetilsiloxano (PDMS). A selagem dos dispositivos foi realizada manualmente após o tratamento com plasma de oxigênio. Os dispositivos foram concebidos com 60 dígitos espaçados por $(45 \pm 3) \mu\text{m}$, com comprimento de $\sim 3 \text{ mm}$, largura de $(35 \pm 3) \mu\text{m}$ e altura (Ti+Au) de $\sim 170 \text{ nm}$, depositados sobre a superfície da lâmina de vidro. O microcanal foi projetado com as seguintes dimensões: largura de $(490 \pm 20) \mu\text{m}$, altura de $(50 \pm 10) \mu\text{m}$ e comprimento de $12,5 \text{ mm}$. Uma descrição detalhada do processo de obtenção destes dispositivos está disponível em (DANTAS, 2013).

3.2.5.2 Seleção dos dispositivos microfluídicos

Em função de desvios observados durante as primeiras tentativas de deposição dos filmes, os dispositivos passaram a ser selecionados com base em duas etapas de inspeção. A primeira, realizada com auxílio de uma lupa (Dino Lite Digital Microscope), tinha como objetivo verificar o alinhamento do microcanal e a regularidade dos eletrodos. A Figura 14 ilustra o microcanal disposto sobre a superfície de um trecho dos IDE. A segunda etapa consistiu em submeter os dispositivos aprovados a um procedimento de lavagem, com o objetivo de verificar a evolução da capacitância da água em função da frequência.

Figura 14. (a) O alinhamento do microcanal e a própria qualidade da superfície dos eletrodos foram verificados a partir deste tipo de imagem; (b) imagem do microcanal contendo o filme LbL depositado pelo método dinâmico.

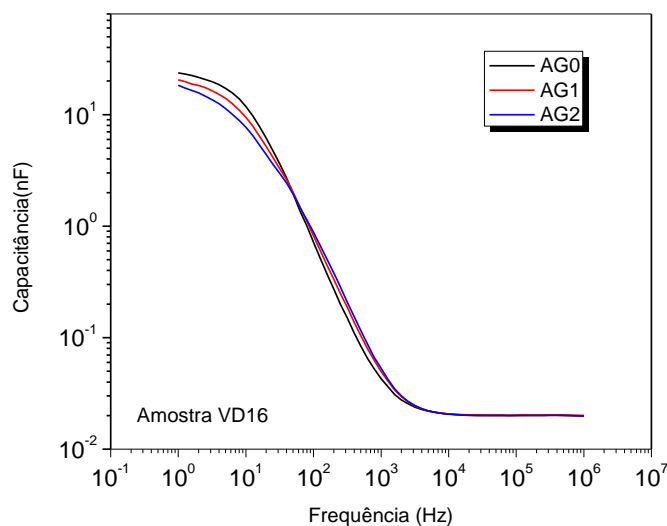


Fonte: Elaborado pelo autor

A água ultrapura foi injetada a uma taxa de $1000 \mu\text{l/h}$ por um período de uma hora em que foram realizadas três medidas. AG0, AG1 e AG2, correspondendo respectivamente às medidas efetuadas após 10, 30 e 60 minutos. As curvas de

capacitância real obtidas durante o procedimento de lavagem referente a uma das amostras selecionada para o crescimento dos filmes estão ilustradas na Figura 15.

Figura 15. Gráficos da capacitância real durante o procedimento de lavagem de uma das amostras selecionada para o crescimento dos filmes.

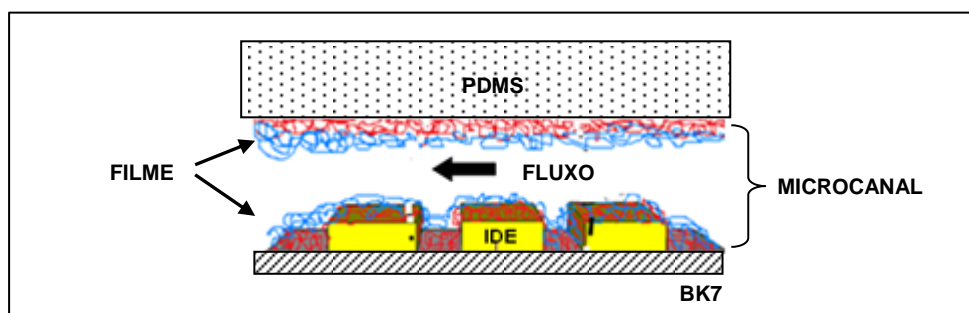


Fonte: Elaborado pelo autor

3.2.5.3 Deposição de filmes (PDDA-GPSS) pelo método dinâmico

A deposição dos filmes de (PDDA-GPSS) por este método é realizada basicamente pela injeção alternada das soluções de polieletrólitos e de lavagem no interior do microcanal, resultando na estrutura representada na Figura 16.

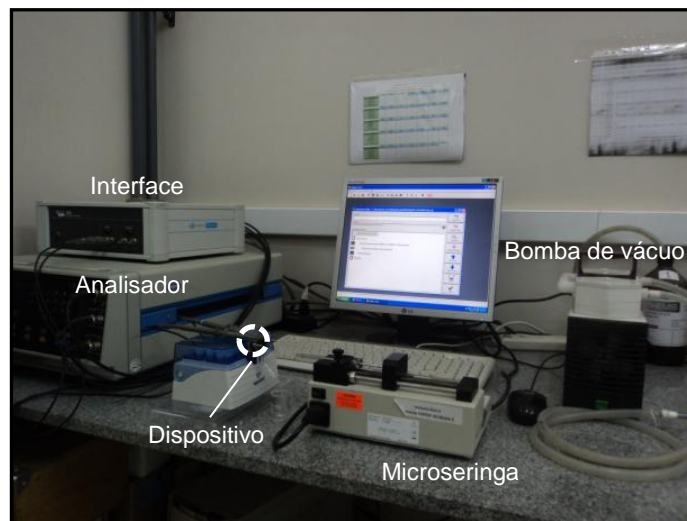
Figura 16. Representação esquemática do crescimento do filme de (PDDA-GPSS) no interior do microcanal. Observa-se que a adsorção ocorre sobre a superfície dos IDE, no substrato de vidro e nas paredes do microcanal.



Fonte: Adaptado de DAIKUZONO, 2013

A Figura 17 ilustra o sistema utilizado para a aplicação do método e monitoramento da deposição dos filmes no microcanal. As soluções foram injetadas e retiradas através de uma microsseringa (Hamilton/500 SNR), uma bomba de infusão (Cole-Parmer) ajustada para uma vazão de 1000 $\mu\text{L/h}$ e uma bomba de vácuo (Edwards) para o esvaziamento e secagem. O acompanhamento do processo de crescimento foi realizado pelo analisador de impedância em conjunto com uma interface dielétrica, através das medidas de capacitância, descritos adiante. O aparato experimental faz uso de um conector, ilustrado em detalhe na Figura 16, com o objetivo de garantir que os contatos externos do IDE mantivessem o mesmo posicionamento e pressão de contato durante as medições. Os valores adotados para efeito de acompanhamento correspondem à quarta varredura de frequência, que é executada de tal forma a coincidir com o final do período de aplicação dos polieletrólitos.

Figura 17. Arranjo experimental para o crescimento dos filmes pelo método dinâmico.

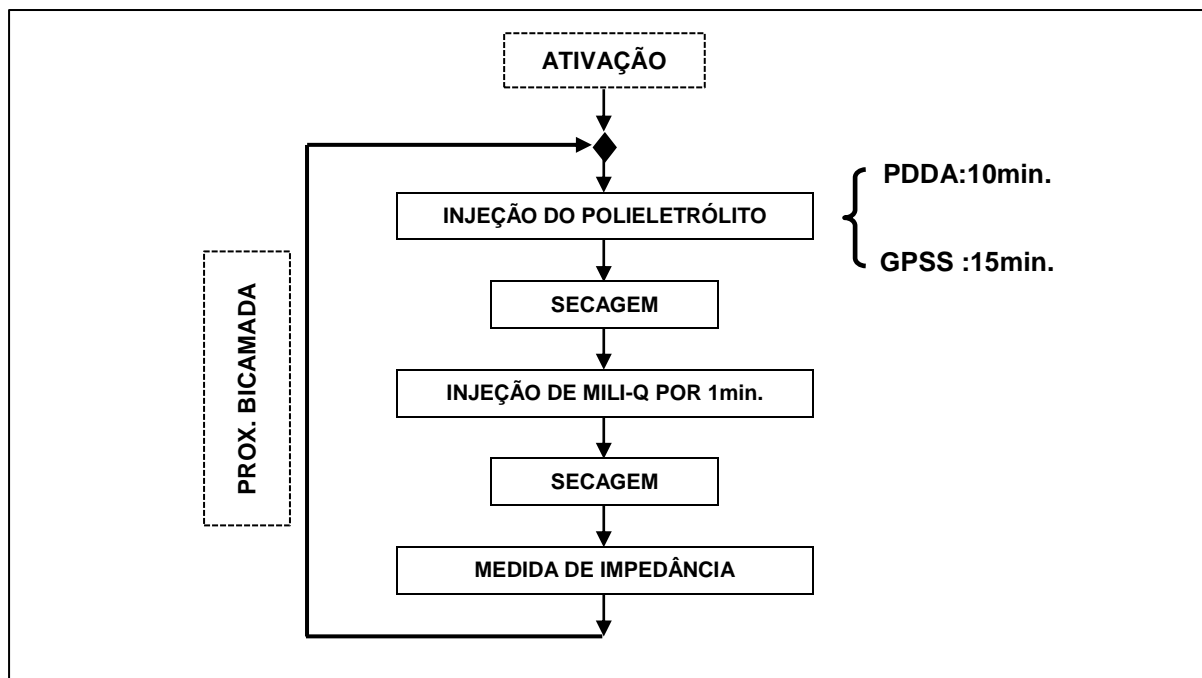


Fonte: Elaborado pelo autor

O ciclo para a deposição dos filmes pelo método dinâmico está representado no fluxograma ilustrado na Figura 18. Inicialmente, a superfície metálica dos eletrodos é ativada por ação de uma solução de MES, que aumenta o número de sítios para adsorção. Em seguida, são realizadas as etapas de adsorção, constituindo-se basicamente em expor sequencialmente o interior do microcanal às soluções de polieletrólito e de lavagem. A etapa de secagem consistiu na sucção da

solução presente no microcanal por aproximadamente um minuto, ou durante quinze segundos após a sucção da “última gota”.

Figura 18. Ciclo para a construção dos filmes no microcanal pelo método dinâmico.



Fonte: Elaborado pelo autor

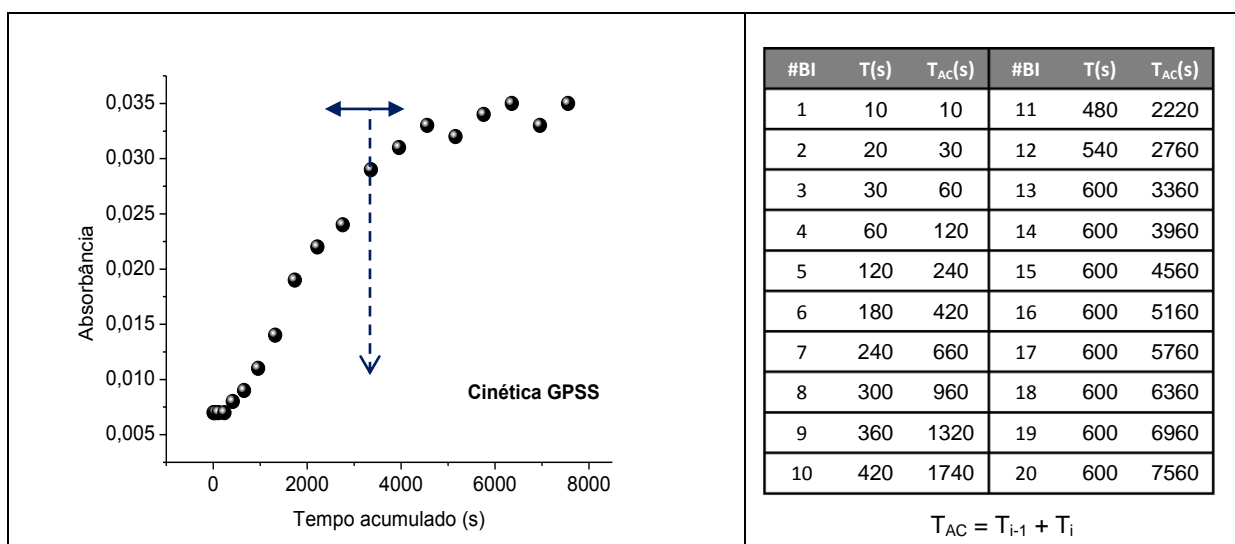
Para a realização das medidas de espectroscopia de impedância o conjunto interface dielétrica-analisador foi ajustado com os seguintes parâmetros: tensão de excitação de 20 mV AC, faixa de frequência de 1 Hz a 1 MHz e taxa de aquisição de 10 pontos por década e quatro varreduras. A amplitude da excitação senoidal foi estabelecida de tal forma a não exceder o valor da tensão térmica ($V_T=25\text{ mV a }25^\circ\text{C}$), garantindo que a resposta do sistema pudesse ser considerada linear. O limite inferior de 1 Hz foi adotado em função do tempo necessário para as aquisições em frequências mais baixas. Os quatro ciclos de medição foram estabelecidos de forma a verificar a estabilidade do processo e por serem compatíveis com os tempos de permanência dos polieletrólitos.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Cinética de Crescimento para o Método de Imersão

As curvas de absorvância ilustradas nas Figuras 19 e 20 foram obtidas a partir dos primeiros experimentos de cinética nos quais o tempo de deposição para um dos polieletrólitos foi fixado em 3 min. A curva da Figura 19 ilustra a cinética de crescimento do filme de (PDDA-GPSS) no qual o tempo de deposição do PDDA foi fixado em 3 min e o tempo de deposição do GPSS variou de 10 a 600 s, como indica a tabela ao lado da figura.

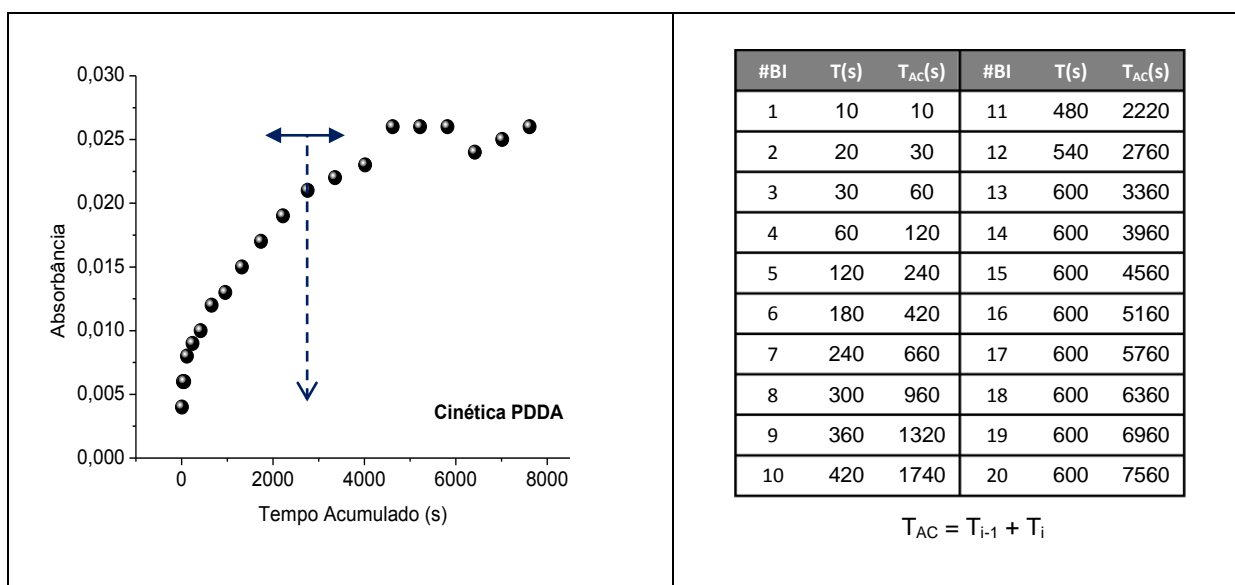
Figura 19. Curva de absorvância para o estudo da cinética de crescimento do GPSS no filme (PDDA/GPSS) fixando-se o tempo de 3 min para a imersão no PDDA. #BI indica a bicamada, T(s) corresponde ao tempo de imersão e $T_{AC}(s)$ ao tempo acumulado.



Fonte: Elaborado pelo autor

A seta bidirecional procura destacar a dificuldade em se determinar o tempo ótimo de deposição ou a partir do qual não se observa um aumento significativo de absorvância. Além disso, pode-se verificar que os crescimentos foram irregulares, mais especificamente o relativo ao GPSS, para o qual a absorvância permaneceu constante até a quinta bicamada. Embora seja difícil estabelecer o ponto de inflexão para as curvas de crescimento, pode-se verificar que o PDDA apresenta uma taxa inicial de crescimento superior à do GPSS, mas tende a um valor final inferior.

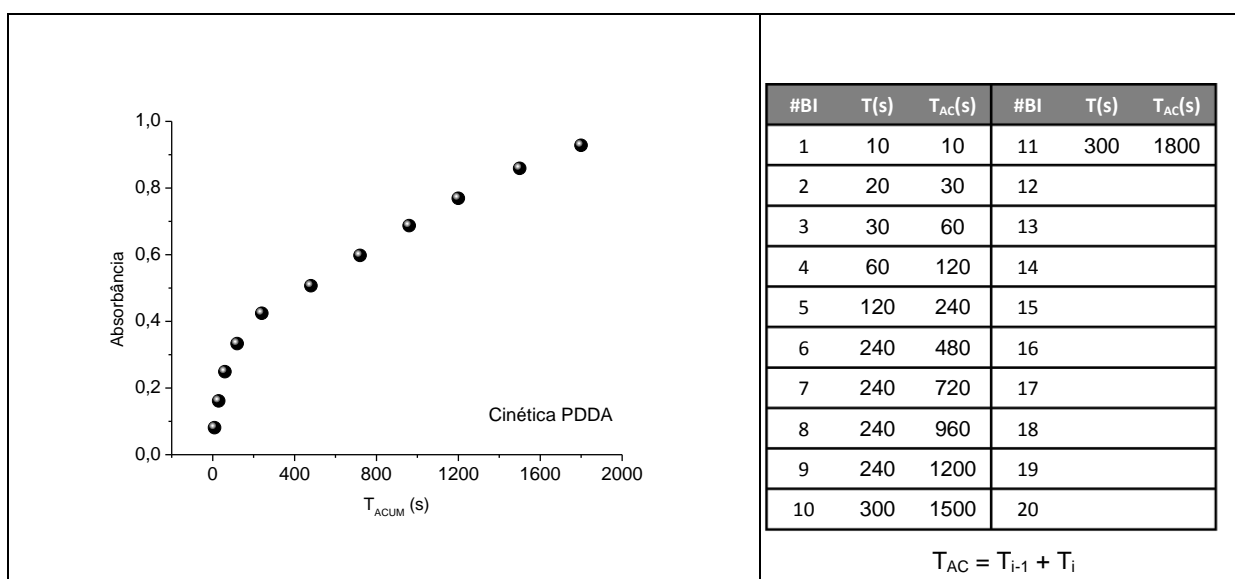
Figura 20. Curva de absorvância para o estudo da cinética de crescimento do PDDA no filme (PDDA/GPSS) fixando-se o tempo de 3 min. para a imersão no GPSS. #BI indica a bicamada, T(s) corresponde ao tempo de imersão e T_{AC}(s) ao tempo acumulado.



Fonte: Elaborado pelo autor

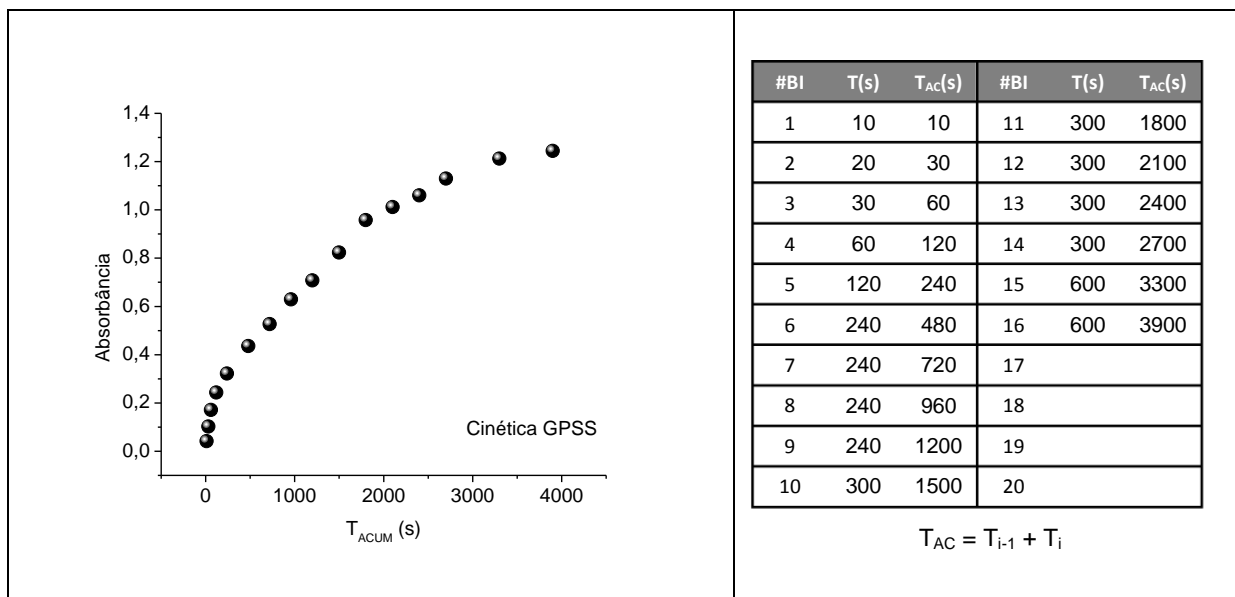
Na tentativa de obter um regime de crescimento mais regular, decidiu-se aumentar os tempos fixos de imersão: de 3 min. para 10 min. no caso do PDDA, e de 3 min. para 15 min. no caso do GPSS. O crescimento dos filmes nessa nova condição, ilustrados nas Figuras 21 e 22, foi bem mais regular embora ainda não tenha revelado um patamar de adsorção.

Figura 21. Curva de absorvância para o estudo da cinética de crescimento do PDDA no filme (PDDA/GPSS) fixando-se o tempo de 15 min. para a imersão no GPSS.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 22. Curva de absorvância para o estudo da cinética de crescimento do GPSS no filme (PDDA/GPSS) fixando-se o tempo de 10 min. para a imersão no PDDA.



Fonte: Elaborado pelo autor

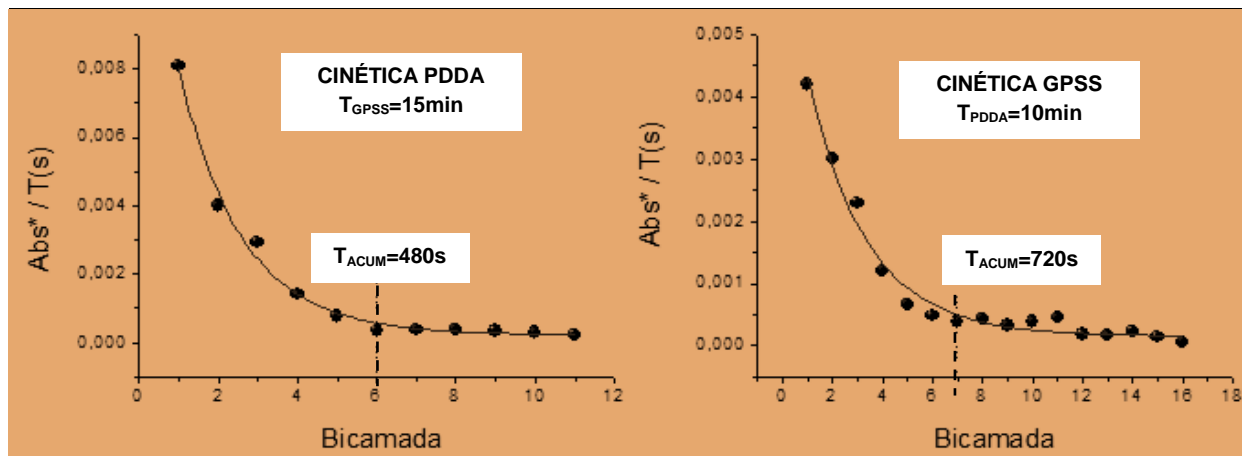
Com o objetivo de melhorar a estimativa para o tempo ótimo de deposição, foi definido o parâmetro *taxa de deposição*, expresso em unidades de absorvância por minuto, e calculado por bicamada a partir do quociente entre a absorvância líquida e o tempo de imersão no polieletrólito ($T(min)$).

A Figura 23 indica que para o PDDA esta taxa alcança seu valor mínimo na sexta bicamada, que corresponde a um tempo acumulado de 480 s (8 min.), corroborando a estimativa realizada a partir dos gráficos de $Abs. \times T_{acum}$. Considerando os dados da literatura (SARKARK et al., 2000), (SUN et al., 2002), (ZANG et al., 2007), e (ZANG et al., 2004), segundo os quais o tempo de deposição para o PDDA variou de 4 a 20 min., adotou-se 10 min. como o tempo para a deposição do PDDA. Tendo em vista os aspectos discutidos anteriormente em relação ao tempo de lavagem, é preciso registrar que os tempos de deposição dos polieletrólitos apresentam-se igualmente alterados pela dinâmica do braço mecânico, sobretudo para tempos na faixa de 5 a 30 s.

Considerando o GPSS, a mesma figura revela que este parâmetro alcança seu valor mínimo na sétima bicamada, que equivale a um tempo acumulado de 720 s (12 min.). De maneira similar, o tempo de deposição de 15 min. para o GPSS foi baseado nas cinéticas de crescimento e na literatura (WANG et al., 2013), (SATO,

ANZAI, 2013), (LOURENÇO et al., 2004) e (GUO, GENG, SUN, 2009), cujos trabalhos indicaram para o PSS um tempo de deposição entre 5 e 20 minutos.

Figura 23. Gráficos das taxas de absorvância para as cinéticas do PDDA e GPSS.



Fonte: Elaborado pelo autor

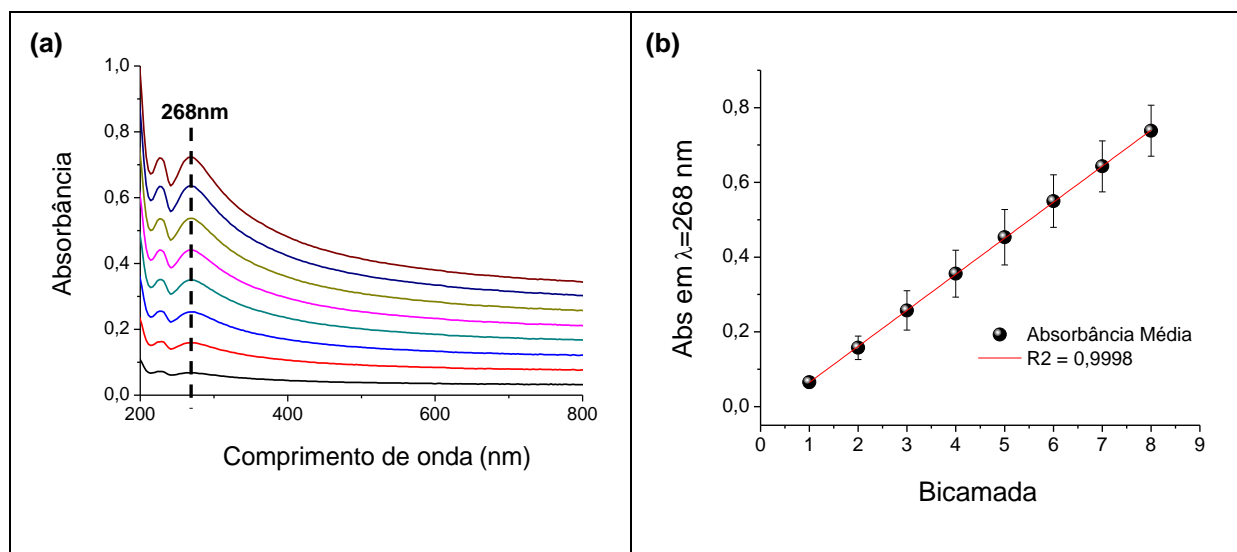
4.2. Crescimento dos Filmes (PDDA-GPSS)_n

4.2.1 Filmes depositados em quartzo pelo método de imersão

Foram produzidos três filmes (PDDA/GPSS) com cinco bicamadas e tempos de imersão $T_{PDDA}=10 \text{ min.}$ e $T_{GPSS}=15 \text{ min.}$ e concentrações de $0,1 \text{ mg/mL}$ para o GPSS e $10 \text{ } \mu\text{L/mL}$ para o PDDA. As curvas de absorvância ilustradas na Figura 24 confirmam, através dos deslocamentos das curvas, uma deposição regular dos polieletrólitos com um padrão de crescimento linear e a reprodutibilidade dos resultados através da dispersão experimental da triplicata.

Os resultados dos testes de estabilidade, aplicados aqui com o objetivo de verificar se os filmes aderiram ao substrato e que, portanto, manteriam suas características durante o manuseio nas etapas posteriores de caracterização, revelaram uma perda máxima de redução de 1,1%, relativo à redução no máximo de absorvância referente à última bicamada depositada após o procedimento de lavagem (ver Apêndice B). No entanto, seriam necessários testes complementares para poder afirmar que os filmes se manteriam estáveis em aplicações de longa duração.

Figura 24. (a) Curva de absorbância correspondente ao crescimento de uma das amostras do filme de (PDDA/GPSS)₈ construído pelo método de imersão. (b) Dispersão experimental.



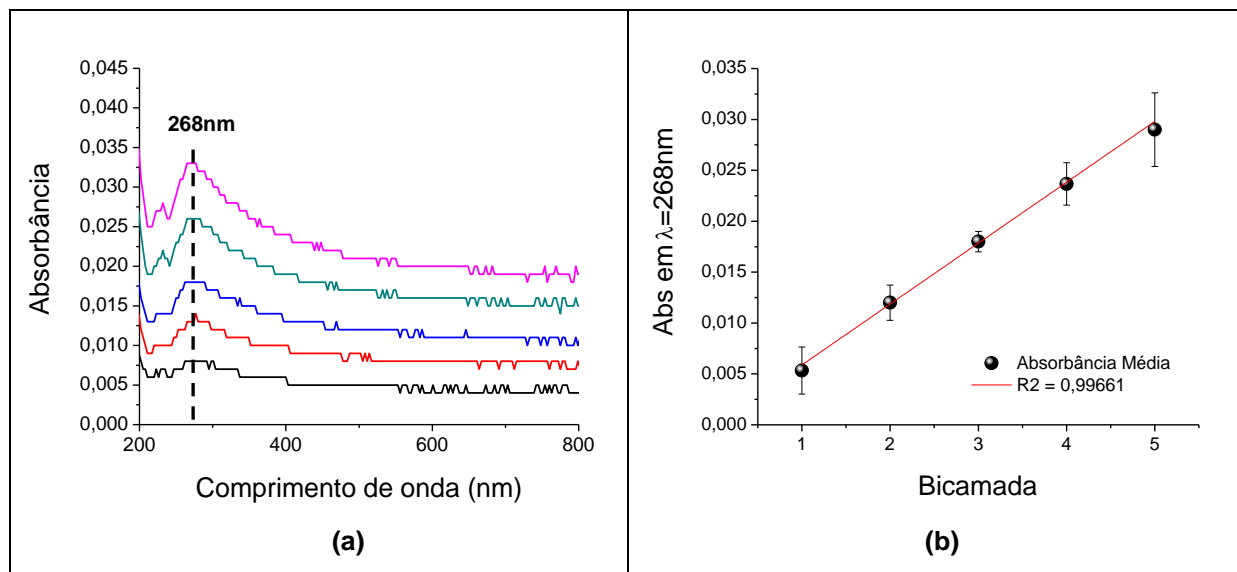
Fonte: Elaborado pelo autor

4.2.2 Filmes depositados em quartzo pelo método de spray

Foram produzidos três filmes (PDDA/GPSS) com cinco bicamadas e as mesmas concentrações empregadas no método de imersão, conforme o ciclo ilustrado na Figura 12. Assim como para o método de imersão, as curvas de absorbância ilustradas na Figura 25 mostram um crescimento linear para os filmes, embora com uma menor quantidade de material adsorvido. A Figura ilustra também a dispersão experimental da triplicata construída para a comprovação da reprodutibilidade dos resultados.

Os resultados do procedimento de lavagem (ver Apêndice B) demonstraram uma perda bem superior à que foi obtida nos filmes construídos por imersão. A perda mais desfavorável foi de 26,7%. Cabe ponderar que este resultado poderia ser bem diferente caso fossem realizados experimentos para a otimização dos parâmetros do processo de spray.

Figura 25. (a) Curva de absorvância correspondente ao crescimento de uma das amostras do filme de (PDDA/GPSS)₈ construído pelo método de spray. (b) Dispersão experimental.



Fonte: Elaborado pelo autor

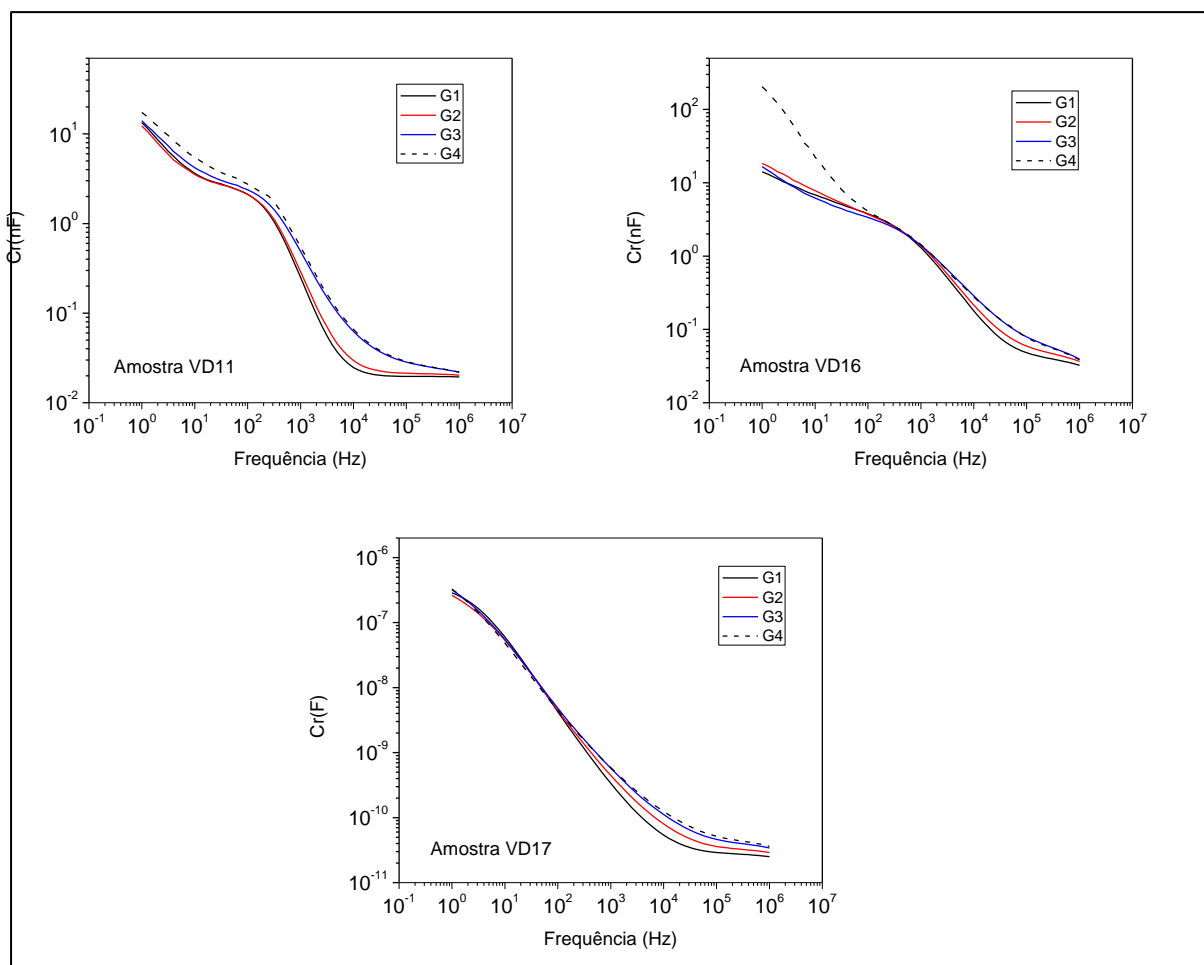
4.2.3 Filmes depositados no microcanal pelo método dinâmico

O critério adotado para monitorar o crescimento dos filmes no microcanal consistiu em comparar o valor da capacitância real em duas frequências, 1.0 kHz representando a faixa do espectro relacionada com o deslocamento de íons na interface, e 1.0 MHz para a faixa relacionada com a permissividade. A ideia aqui foi associar as mudanças nos valores de capacitância ao aumento de material no interior do microcanal, uma vez que os aspectos geométricos dos IDE permaneceram inalterados durante as deposições.

As curvas de impedância das três amostras selecionadas, ilustradas na Figura 26, indicaram comportamentos distintos entre as amostras, mesmo assim, resolvemos colocá-los para maior confiabilidade estatística. Para fins de discussão, é preciso considerar inicialmente que os lotes de dispositivos, embora tenham sido inspecionados, muito provavelmente guardam diferenças significativas entre si devido às características intrínsecas do processo de microfabricação dos IDE.

Apesar dessas diferenças e possíveis efeitos atribuídos às soluções (não garantimos mesma concentração, etc.), que podem mascarar o que realmente ocorre na interface, resolvemos apresentá-los com o intuito de verificarmos ao menos uma tendência comum nos comportamentos observados.

Figura 26. Curva da capacitância real em função da frequência referente ao crescimento do filme (PDDA-GPSS)₄ no microcanal pelo método dinâmico para as deposições de GPSS.



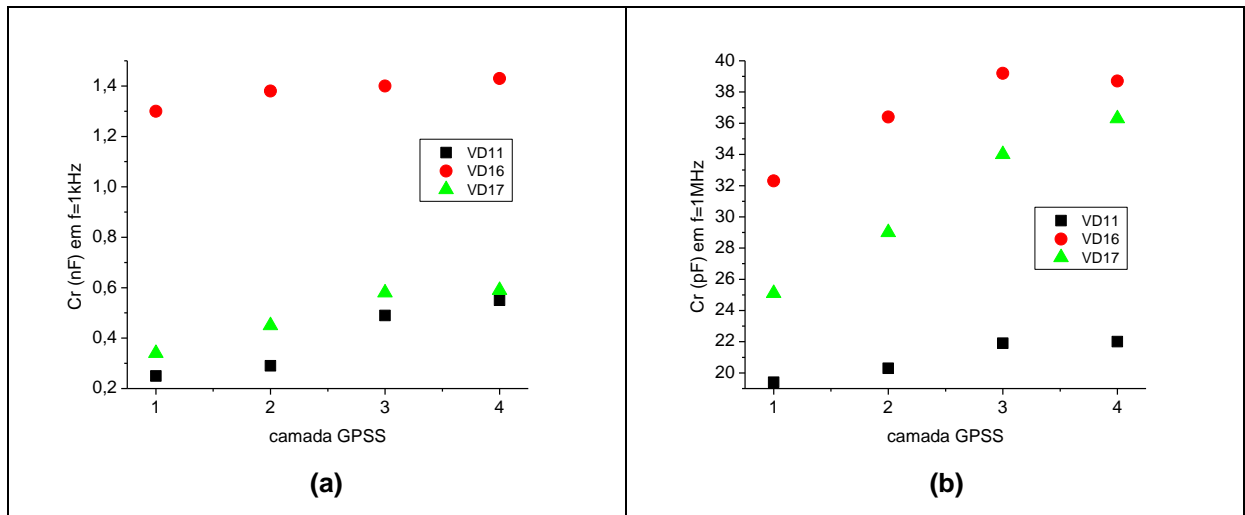
Fonte: Elaborado pelo autor

Adotando a estratégia descrita anteriormente para monitorar o crescimento dos filmes no interior do microcanal, foram obtidos os gráficos ilustrados na Figura 27, que relacionam os valores de capacitância real medidos nas frequências de 1.0 kHz e 1.0 MHz com as deposições de GPSS. Tomando-se simplesmente os valores absolutos das medidas, é possível concluir com base em ambos os gráficos um regime linear de crescimento, indicativo de que a adsorção de filme no interior do microcanal altera a resposta elétrica dos eletrodos, de maneira a permitir seu monitoramento pelas curvas de capacitância.

Quando se considera a média e o desvio padrão, representados na Figura 28, a conclusão anterior fica prejudicada pelas amplitudes dos erros que acompanham as medidas. Novamente, devemos considerar distorções causadas por defeitos de fabricação nos IDE, entretanto, as tendências observadas de alteração da resposta

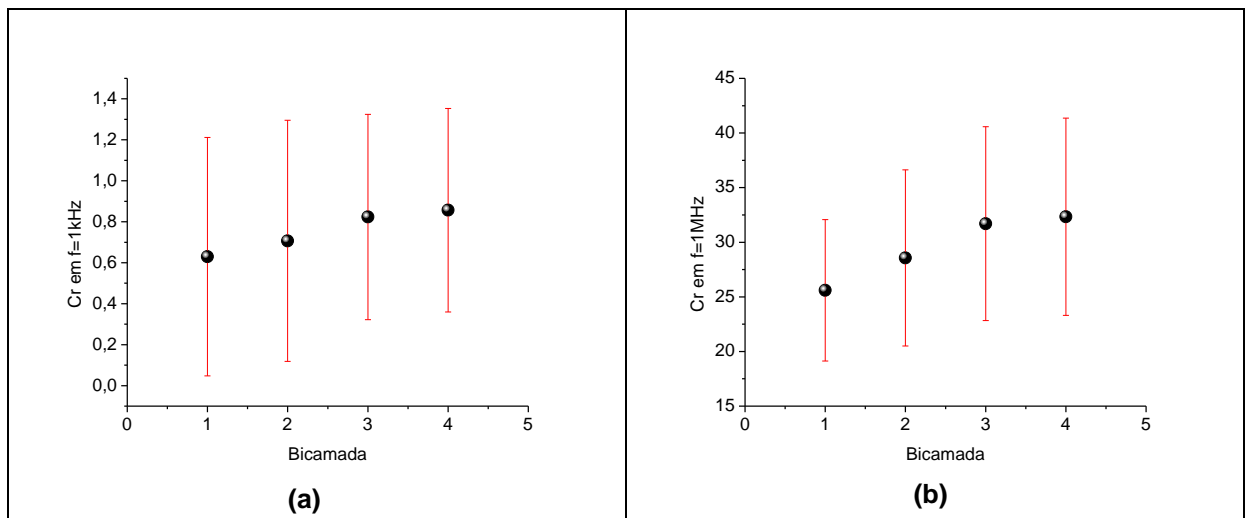
elétrica após a deposição das estruturas PDDA/GPSS comprovam a deposição do filme LbL, ressaltando a elevada amplitude do erro relacionada com as diferenças descritas no parágrafo anterior.

Figura 27. Evolução da capacitância real após cada uma das deposições de GPSS no microcanal. (a) $f = 1.0$ kHz, (b) $f = 1.0$ MHz.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 28. Média e desvio padrão para a capacitância real de três amostras. (a) $f = 1.0$ kHz, (b) $f = 1.0$ MHz.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.3 Medidas de Rugosidade

A rugosidade é o conjunto de pequenas saliências e reentrâncias que afetam o desempenho dos materiais, influenciando na resistência ao desgaste, na aderência de camadas protetoras, na resistência à corrosão e à fadiga, na vedação e no escoamento de fluidos (paredes de tubos e dutos), dentre outros. A medida da rugosidade no Brasil é normalizada pela ABNT (NBR 6405/1988 e NBR 8404/1984) que define como padrão o Sistema M ou sistema da linha média. Nesse sistema, todas as grandezas são definidas a partir do conceito da linha média, que é a linha paralela à direção geral do perfil, no comprimento de amostragem, de tal modo que a soma das áreas superiores, compreendidas entre ela e o perfil efetivo, seja igual à soma das áreas inferiores, no comprimento de amostragem (DIAS, 2007).

A adoção de um ou outro parâmetro está relacionada com a função a ser desempenhada pelo dispositivo/material, sendo que os mais utilizados são a rugosidade média (R_a), a rugosidade total (R_t) e a rugosidade média quadrática ou rms (R_q). A rugosidade média é calculada como a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição. A rugosidade total é definida como a distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação da amostra. A rugosidade média quadrática é obtida a partir da média quadrática dos valores das ordenadas de afastamento (COSTA, 2008).

Para as medidas de perfilometria foi preparada uma amostra para cada um dos três métodos contendo cinco bicamadas de (PDDA-GPSS) depositadas em substrato de quartzo e no microcanal. O processo para o crescimento dos filmes foi o mesmo utilizado para verificação do padrão de crescimento, assegurando a representatividade da amostra. A Tabela 3 apresenta os valores de rugosidade correspondentes aos trechos P1, P2 e P3. Os parâmetros do perfilômetro estão ilustrados na Figura 29.

A partir da média dos valores ilustrados na Tabela 4 pode-se afirmar, considerando os três parâmetros de amplitude, que o método de imersão produziu filmes LbL com a menor rugosidade, seguido do método de spray e pelo método

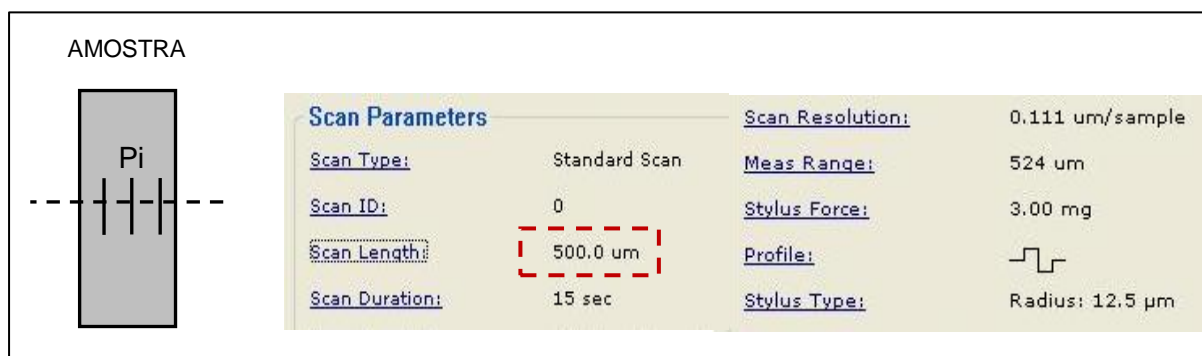
dinâmico. A Figura 30 ilustra os padrões de superfície típicos para cada um dos métodos estudados.

Tabela 3. Valores de rugosidade das amostras de filmes de (PDDA-GPSS)₅ depositados em substrato de quartzo e fabricados pelos três métodos. P_i corresponde ao trecho de medida.

MÉTODO	Ra(Å)			Rq(Å)			Rt(Å)		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
IMERSÃO	170,7	261,8	202,2	232,8	332,2	274,4	1241,4	1419,7	1348,3
SPRAY	404,5	343,6	65,7	708,3	572,4	86,5	1581,3	1379,2	277,8
DINÂMICO	534,1	1033,4	675,3	731,7	1823,4	884,4	3016,1	5540,0	3556,1

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 29. Posicionamento dos trechos de medição na amostra e os parâmetros de varredura da forma como se apresentam na tela de *setup* do perfilômetro.



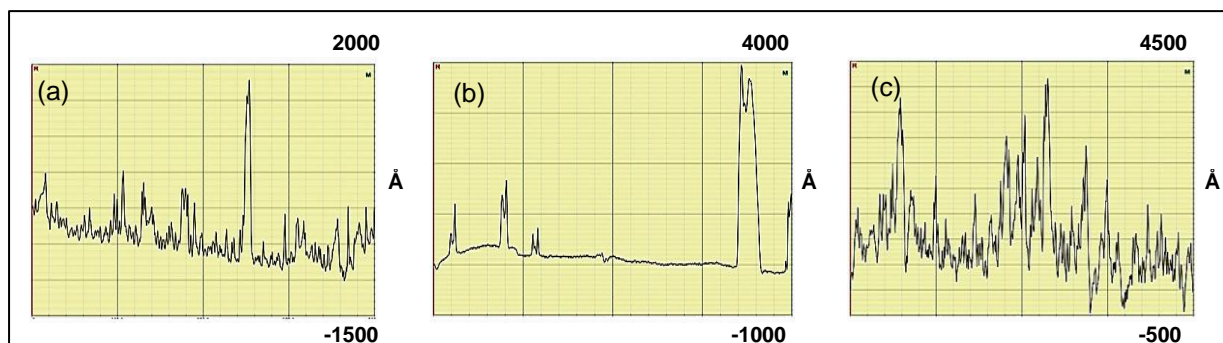
Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 4. Médias dos valores de rugosidade (nm) obtidas por perfilometria.

MÉTODO	Ra(Å)	Rq(Å)	Rt(Å)
IMERSÃO	211,6	279,8	1336,5
SPRAY	271,3	455,7	1079,4
DINÂMICO	747,6	1146,5	4037,4

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 30. Perfil típico de rugosidade para os filmes (PDDA-GPSS) construídos com cinco bicamadas depositadas pelos métodos de imersão (a), spray (b) e dinâmico (c).

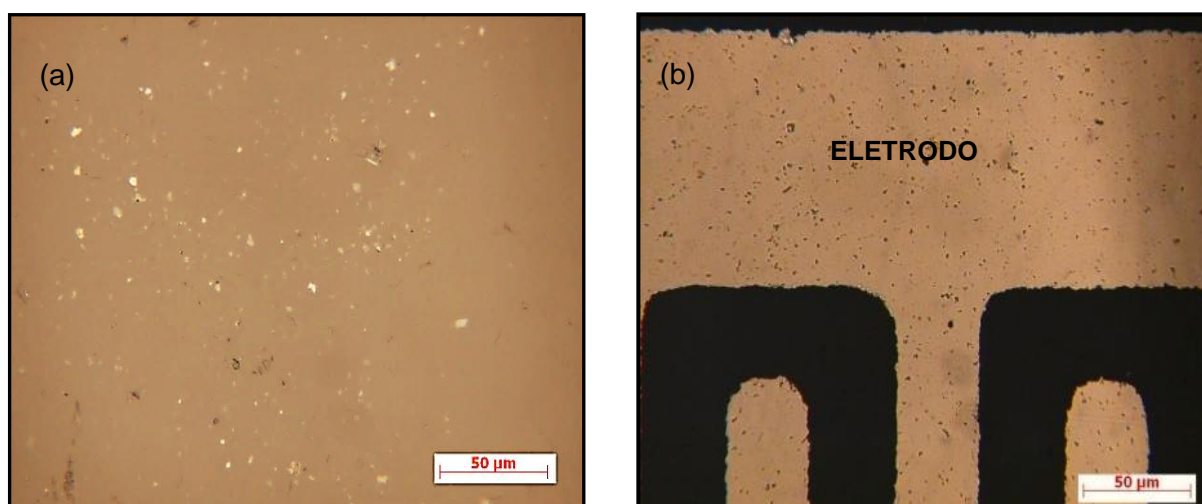


Fonte: Elaborado pelo autor

4.4 Medidas de Microscopia Ótica

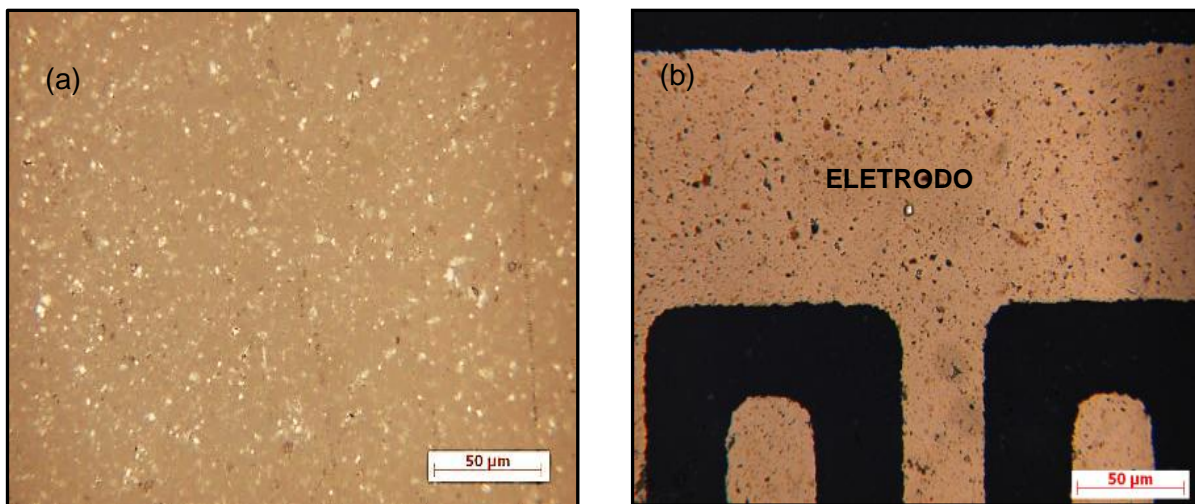
Para as medidas de microscopia ótica foram preparadas amostras formadas por uma bicamada e concentração de GPSS de 0,1 mg/mL referentes a cada um dos métodos de deposição. A partir das imagens ilustradas nas Figuras 31 a 33 é possível dizer que o método dinâmico produziu o filme com a maior densidade de partículas, seguido pelo método de imersão e pelo método de spray. Quanto a deposição nos IDEs, pode-se observar uma maior densidade no filme produzido pelo método de imersão em comparação ao método de spray. Dificuldades para a remoção da cobertura de PDMS sobre o microcanal contendo os IDEs impediram a obtenção das imagens.

Figura 31. Imagem de Microscopia Ótica de campo claro com um aumento de 600x para o filme de (PDDA-GPSS) depositado pelo método de spray. (a) uma bicamada em substrato de quartzo, (b) uma bicamada em IDE.



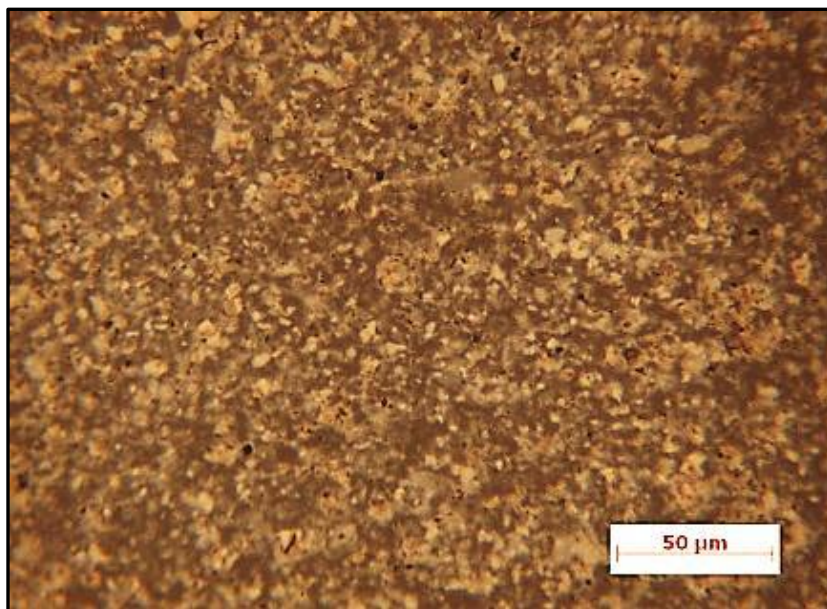
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 32. Imagem de Microscopia Ótica de campo claro com um aumento de 600x para o filme de (PDDA-GPSS) depositado pelo método de imersão. (a) uma bicamada em substrato de quartzo, (b) uma bicamada em IDE.



Fonte: Elaborado pelo autor

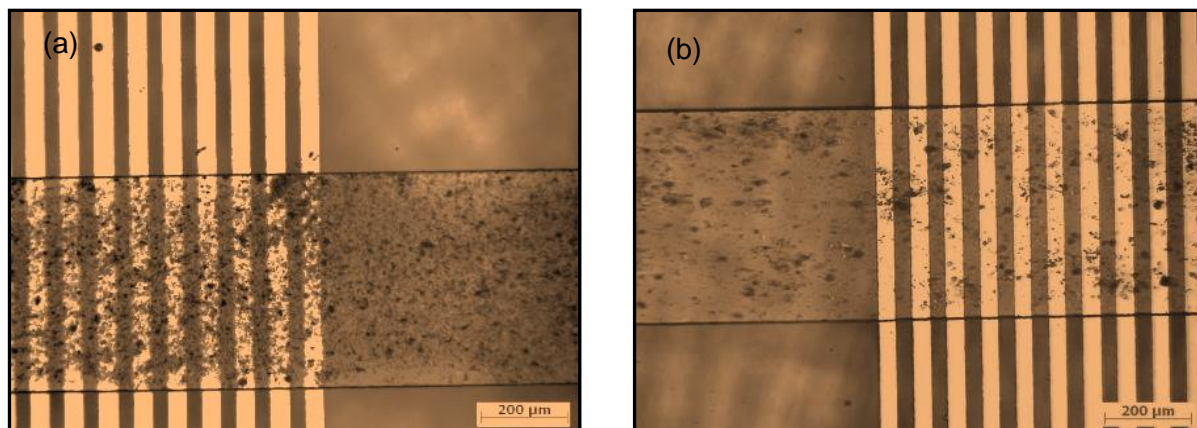
Figura 33. Imagem de Microscopia Ótica de campo claro para o filme (PDDA-GPSS), com uma bicamada, depositado no microcanal sobre substrato de quartzo pelo método dinâmico.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 34 ilustra o aspecto do filme de (PDDA-GPSS), com quatro bicamadas, depositado sobre IDE pelo método dinâmico em regiões próximas à entrada (a) e à saída (b) do microcanal.

Figura 34. Imagem de Microscopia Ótica de campo claro para o filme (PDDA-GPSS) com quatro bicamadas depositadas em IDE pelo método dinâmico. (a) entrada do microcanal, (b) saída do microcanal.



Fonte: Elaborado pelo autor

Embora necessite de confirmação, as imagens revelam uma clara diferença na quantidade de material adsorvido nas diferentes regiões. A maior densidade na entrada pode indicar uma depleção na quantidade de material disponível para adsorção na saída do microcanal ou mesmo a formação de uma barreira produzida pelas sucessivas bicamadas.

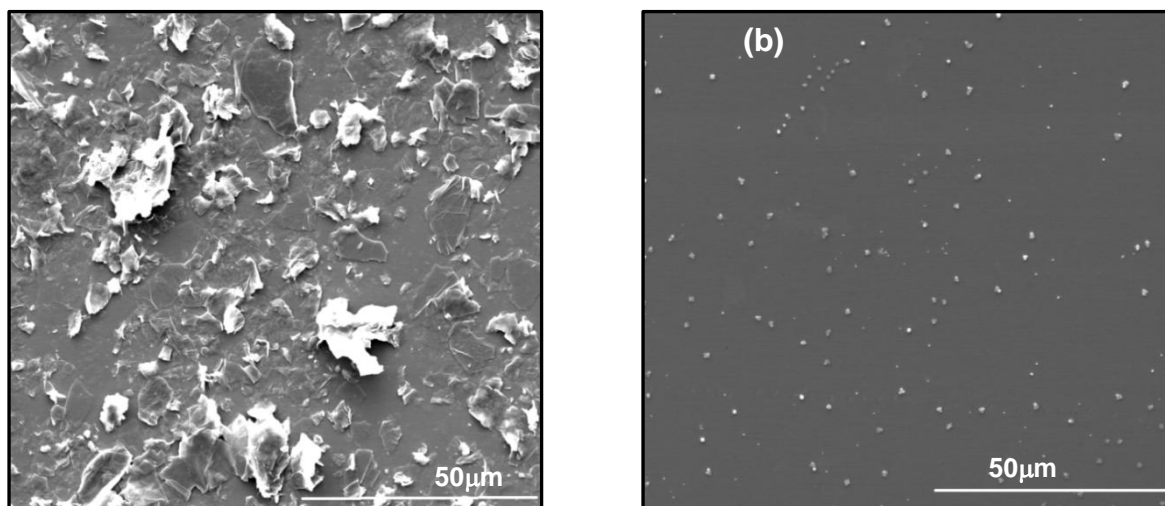
4.5 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura

Para melhorar a qualidade das imagens, as amostras receberam um revestimento ultrafino de Au/Pd depositado por *sputtering* em uma metalizadora com parâmetros 60 s e 30 mA. As medidas iniciais foram realizadas em amostras dos polieletrólitos GPSS e PDDA que foram depositadas em lâminas de quartzo na forma de gotas, posteriormente secas em estufa (ver Figura-35). Em seguida, foram produzidas imagens referentes aos filmes depositados em substrato de quartzo, com uma e cinco bicamadas (ver Figuras 36 e 37), e de filmes depositados sobre os IDE (ver Figuras 38 e 39).

As micrografias dos filmes construídos com uma bicamada sobre quartzo revelaram a presença das nanofolhas de grafeno de dimensões micrométricas, mais ou menos espalhadas de acordo com o método de deposição. Nestas micrografias é possível constatar que a maioria das nanofolhas apresenta dimensões laterais de alguns micrômetros, compatíveis com o tamanho das partículas originais de grafite

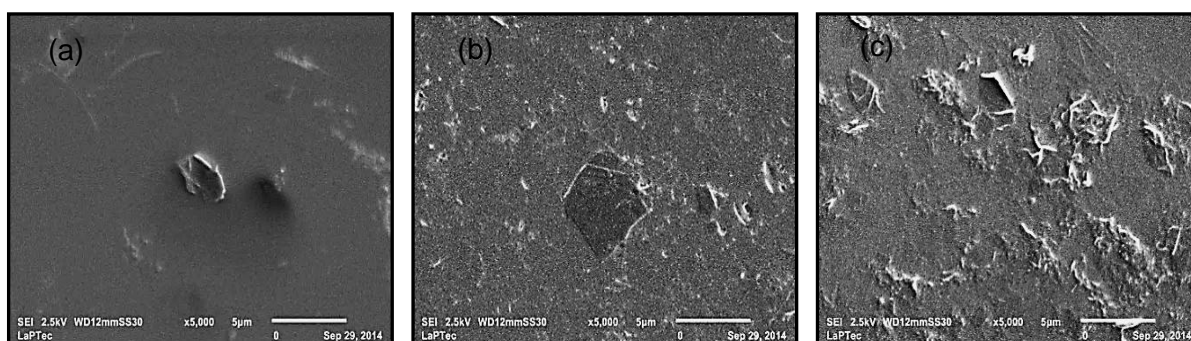
de aproximadamente 4 μm (LEI et al., 2014) obtidas pela microscopia ótica. O filme depositado pelo método dinâmico apresenta maior densidade de agregados quando comparado aos outros dois métodos.

Figura 35. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, produzidas por elétrons secundários com um aumento de 2.600x para amostras dos polieletrólitos (a) GPSS e (b) PDDA.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 36. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, produzidas por elétrons secundários com um aumento de 5.000x para os filmes (PDDA-GPSS) de uma bicamada, depositados em substrato de quartzo pelo método (a) Spray, (b) Imersão e (c) Dinâmico.

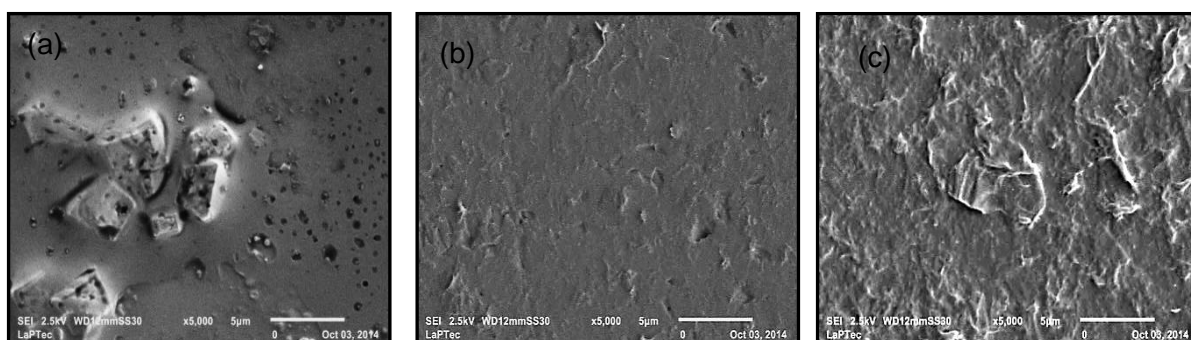


Fonte: Elaborado pelo autor

Considerando filmes de cinco bicamadas depositados sobre substrato de quartzo, as imagens revelam uma mudança na textura, sendo possível observar a distribuição das nanofolhas em camadas. Novamente, confirmando as imagens produzidas pela microscopia ótica, o filme depositado pelo método dinâmico

apresenta maior densidade. O filme depositado pelo método de spray produz pequenas “crateras” na superfície e exibe partículas esparsas resultantes do empilhamento das nanofolhas de grafeno. Os métodos de imersão e dinâmico produzem filmes com um padrão de superfície mais regular, sem a presença das “crateras” e com as nanofolhas de grafeno menos esparsas e envolvidas pela matriz de polímeros.

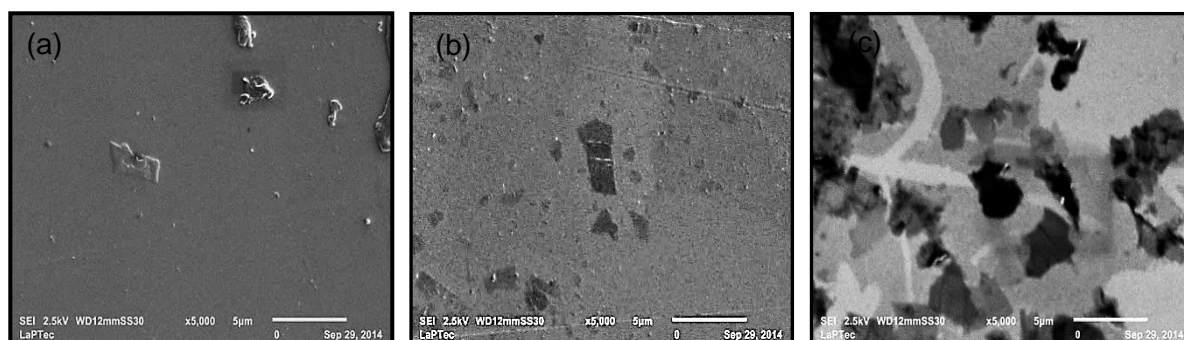
Figura 37. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, produzidas por elétrons secundários com um aumento de 5.000x para os filmes (PDDA-GPSS) de cinco bicamadas, depositados em substrato de quartzo pelo método (a) Spray, (b) Imersão, (c) Dinâmico.



Fonte: Elaborado pelo autor

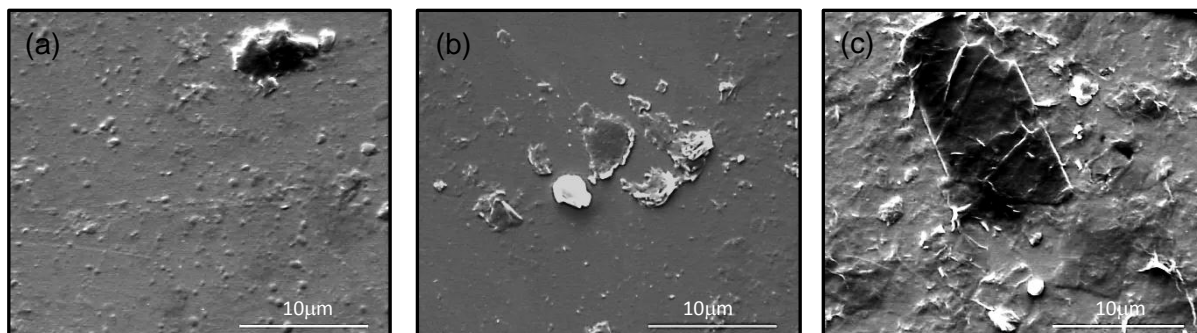
Quanto às imagens correspondentes aos filmes depositados sobre os IDE, observou-se o mesmo padrão de distribuição das nanofolhas de grafeno, ou seja, no método de spray, partículas maiores e esparsas; no método de imersão, maior cobertura e nanofolhas com menor empilhamento, sendo o método dinâmico aquele que produziu filmes mais densos e onde as nanofolhas exibem o menor empilhamento.

Figura 38. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, produzidas por elétrons secundários com um aumento de 5.000x para os filmes (PDDA-GPSS) com uma bicamada, depositados em IDE pelo método (a) spray, (b) imersão, (c) dinâmico.



Elaborado pelo autor

Figura 39. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura que foram produzidas por elétrons secundários com um aumento de 10.000x para os filmes (PDDA-GPSS) com cinco bicamadas, depositados em IDE pelo método (a) spray, (b) imersão e (c) dinâmico.

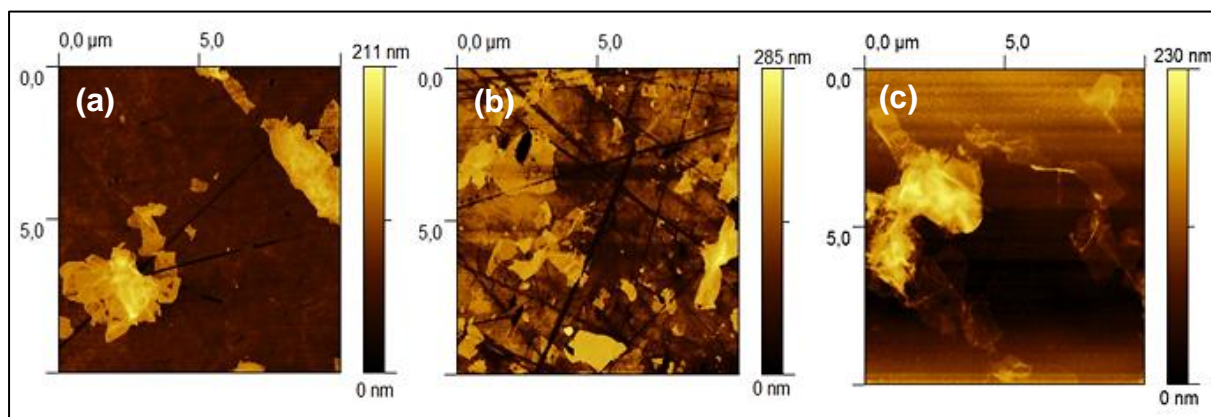


Elaborado pelo autor

4.6 Medidas de Microscopia de Força Atômica

As imagens produzidas por esta técnica permitiram uma visualização melhor das nanofolhas de grafeno, exibindo uma ampla faixa de dimensões e empilhamentos. Na figura 40 estão ilustradas as imagens típicas referentes à superfície do substrato de quartzo utilizado para o crescimento dos filmes e os padrões típicos de filmes (PDDA-GPSS) depositados em quartzo pelos três métodos.

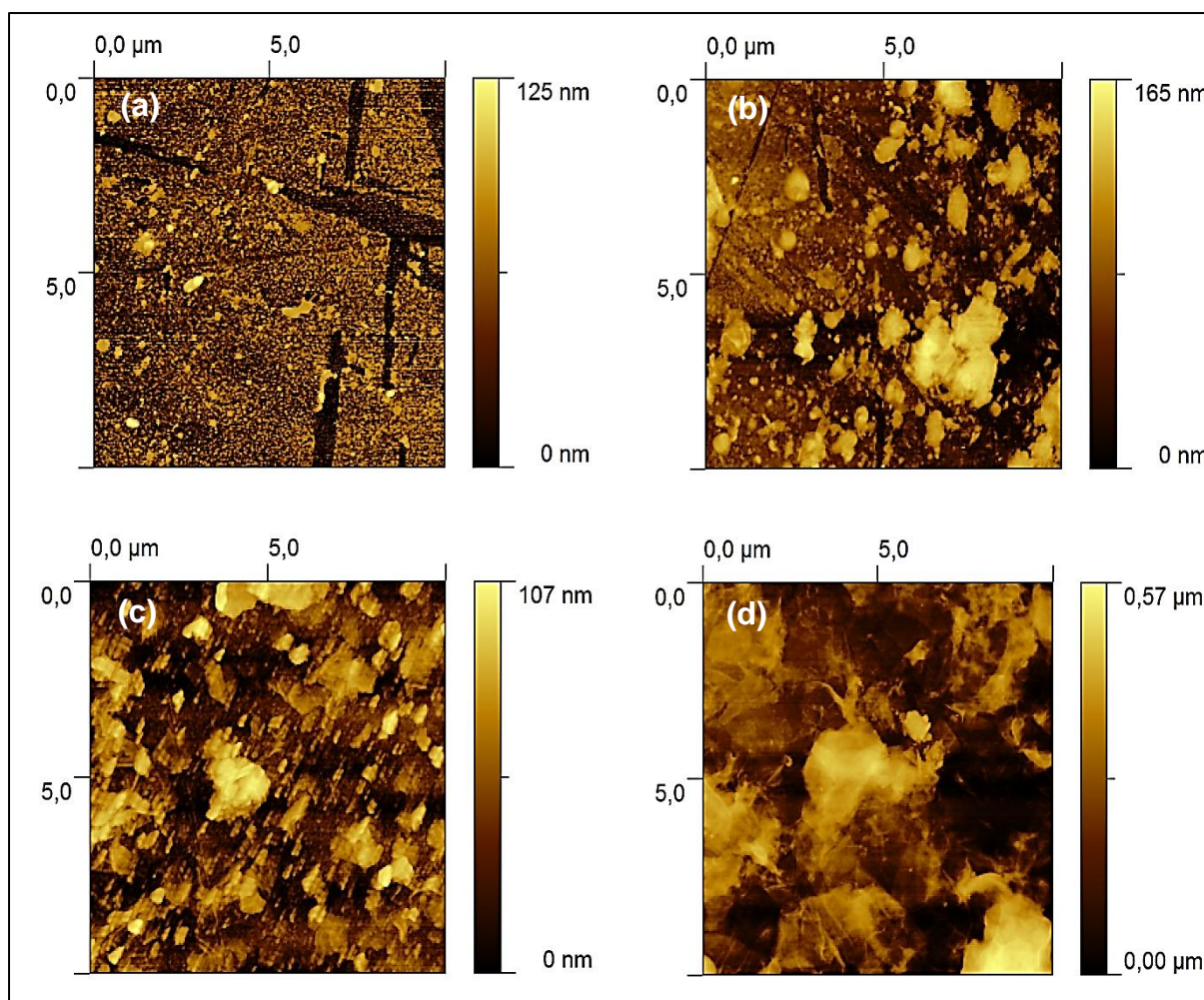
Figura 40. Imagem de Microscopia de Força Atômica em modo não contato referente aos filmes (PDDA-GPSS) depositados em quartzo com uma bicamada pelos métodos (a) spray, (b) imersão e (c) dinâmico.



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 41 estão ilustradas as imagens referentes aos filmes (PDDA-GPSS) depositados em substratos de quartzo com cinco bicamadas contendo os eletrodos interdigitados.

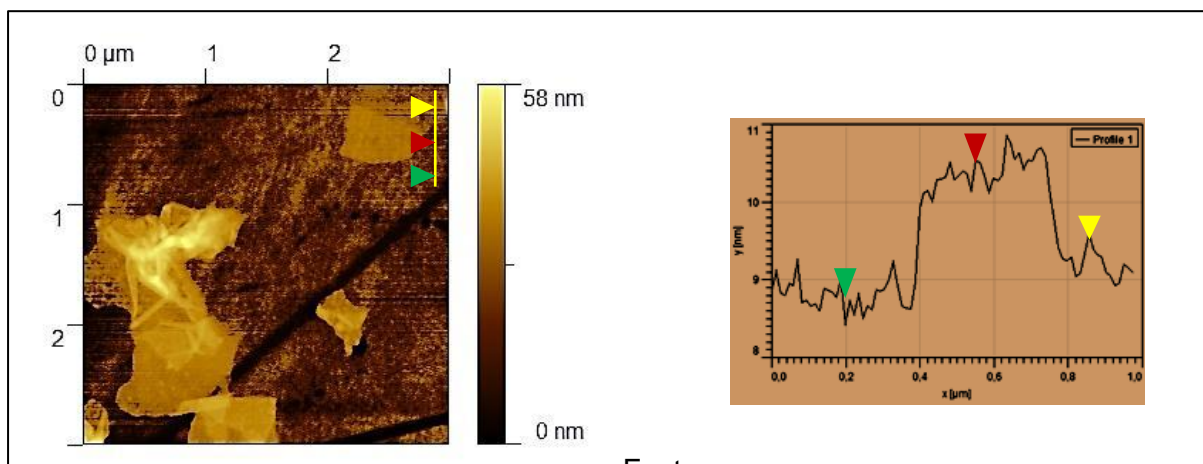
Figura 41. Imagens de Microscopia de Força Atômica em modo não contato referentes à superfície de Au nos IDE sem a deposição de filme (a) e aos filmes (PDDA-GPSS) com cinco bicamadas depositadas em IDE pelo método (b) spray, (c) imersão e (d) dinâmico.



Fonte: Elaborado pelo autor

Nas Figuras 42 e 43 estão representadas as alturas em determinadas posições dos filmes, buscando revelar a forma como se apresentam as camadas de nanofolhas de grafeno. Pode-se verificar que os filmes apresentaram empilhamentos de nanofolhas que variaram de 10 a 100 nm. A literatura indica que a espessura de uma monocamada de grafeno encontra-se na faixa de 0,3 a 1,2 nm (TAPAS et al., 2012).

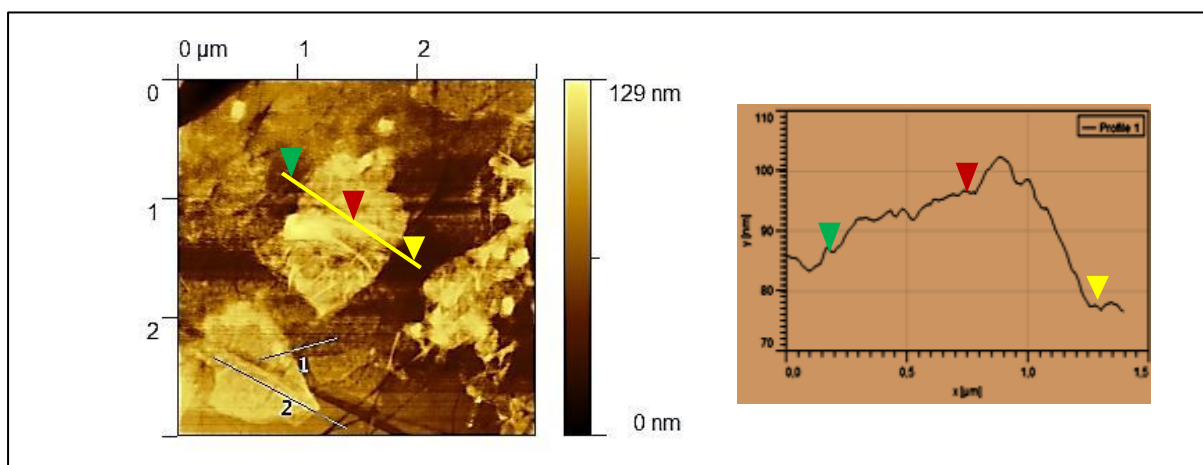
Figura 42. Imagem de Microscopia de Força Atômica em modo não contato destacando a presença das nanofolhas de grafeno em filmes com uma bicamada de (PDDA-GPSS) fabricado pelo método de spray.



Fonte:

Elaborado pelo autor

Figura 43. Imagem de Microscopia de Força Atômica em modo não contato destacando a presença das nanofolhas de grafeno em filmes com uma bicamada de (PDDA-GPSS) fabricados pelo método de imersão.



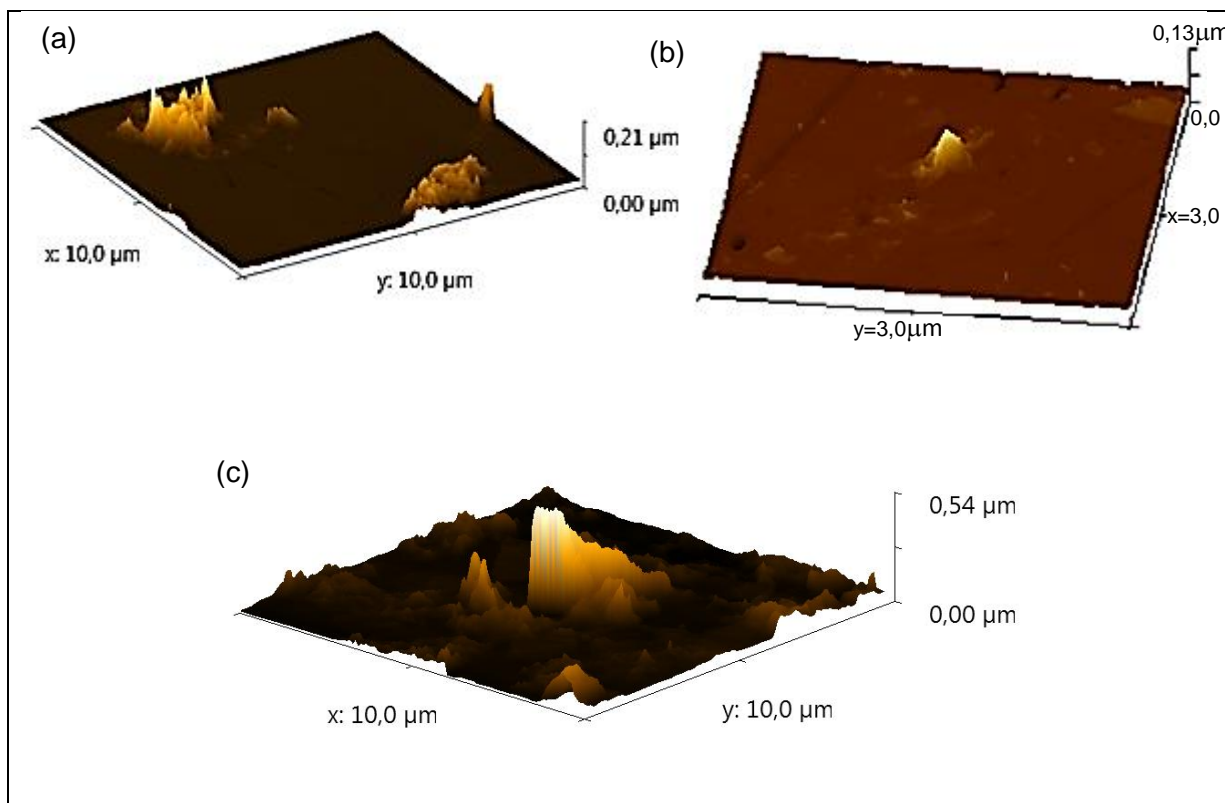
Fonte: Elaborado pelo autor

As imagens topográficas ilustradas na Figura 44 indicam que as superfícies dos filmes construídos pelo método dinâmico são mais irregulares e densas que as dos filmes produzidos pelos outros dois métodos, o que foi confirmado pelas medidas de rugosidade apresentadas na Tabela 5.

Ainda que os métodos de medida da rugosidade não tenham sido os mesmos, é possível dizer com base nas tabelas 4 e 5, que a rugosidade dos filmes depositados sobre IDE foi menor do que a dos filmes depositados em substratos de

quartzo. Além disso, os dados revelaram ainda que a rugosidade é maior nos filmes produzidos pelo método dinâmico.

Figura 44. Micrografias de força atômica para o filme (PDDA-GPSS) com uma bicamada depositada em substrato de quartzo pelo método de (a) spray, (b) imersão e (c) dinâmico.



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5. Medidas de rugosidade obtidas por Microscopia de Força Atômica referentes aos filmes de (PDDA-GPSS) depositados em IDE com cinco bicamadas.

MÉTODO	rms (nm)	Ra (nm)
Quartzo	5,6	2,5
Spray	18,3	12,2
Imersão	29,0	13,7
Dinâmico	65,0	39,8

Fonte: Elaborado pelo autor

V. CONCLUSÕES

Os estudos de cinética de crescimento dos filmes LbL corroboraram valores encontrados na literatura para os tempos de agregação espontânea durante a adsorção física dos materiais sobre superfícies sólidas. Foram adotados 10 min. para o PDDA e 15 min. para o GPSS, e em todos os métodos de crescimento estudados (imersão, spray e dinâmico) observou-se um crescimento linear das estruturas supramoleculares PDDA/GPSS formadas, indicativo de que uma mesma quantidade de material foi transferida a cada etapa de deposição. As análises de perfilometria indicaram rugosidades maiores nos filmes obtidos pelo processo dinâmico, seguido dos filmes por imersão e spray, respectivamente. As espessuras obtidas por perfilometria corroboram os valores de rugosidade (filmes por imersão mais espessos que os de spray), com exceção dos filmes obtidos no interior de microcanais (inviabilidade da realização das medidas com o perfilômetro nos microcanais). A microscopia óptica também indicou maior quantidade de agregados nos filmes obtidos pelo método dinâmico, seguido dos filmes por imersão e spray. Apesar das imagens ópticas não serem conclusivas, micrografias de microscopia eletrônica de varredura corroboraram esses resultados, além de indicar a presença de nanofolhas de GPSS em todos os filmes LbL analisados (imersão, spray e dinâmico). Desta forma, foi possível verificar que a metodologia adotada na técnica de automontagem influencia a quantidade de material adsorvido fisicamente durante a nanoestruturação, permitindo um ajuste fino das estruturas LbL contendo nanofolhas de GPSS dependendo da aplicação desejada.

Tendo em vista parâmetros como consumo de solução, número de variáveis a serem ajustadas e controladas e a duração do ciclo de deposição, é possível estabelecer algumas diferenças entre os métodos estudados. O método de imersão é sem dúvida o mais simples e o mais conhecido e utilizado dos métodos estudados, porém é o que apresenta o ciclo de deposição de maior duração. O método dinâmico introduz uma variável, a vazão da solução, e altera a forma com a qual a solução é exposta ao substrato, aumentando a complexidade do processo de deposição. Em função das dimensões do microcanal é necessário estabelecer um compromisso entre a concentração, vazão e o número de ciclos de deposição, a fim de que o fluxo não seja perturbado com o surgimento de pontos de aglomeração ou até mesmo de “entupimento”. O método de spray é o que apresenta a maior

complexidade dado o grande número de variáveis envolvidas no processo de deposição e o que apresenta o maior consumo de solução, porém é o que possui o ciclo de deposição de menor duração, além de permitir a cobertura de maiores áreas. A Tabela 6 apresenta um resumo comparativo dos principais resultados do presente estudo.

Tabela 6. Quadro comparativo entre as principais características dos filmes LbL produzidos pelos métodos de spray, imersão e dinâmico.

Característica	Técnica	Spray	Imersão	Dinâmico
Distribuição/densidade	Ótica / MEV	esparsa	homogênea	+ homogênea
Espessura	AFM	10 nm a 100 nm		----
Rugosidade Rq (#5bi)	Perfilometria	46 nm	28 nm	115 nm
Rugosidade rms (#5bi)	AFM	18,3 nm	29,0 nm	65,0 nm
Presença das nanofolhas	AFM / MEV	Sim	Sim	Sim
Aglomerado	AFM / MEV	grande	pequeno	médio
Duração do Ciclo	----	curto	longo	longo
Consumo de material	----	alto	médio	baixo
Complexidade	----	alta	baixa	média

Fonte: Elaborado pelo autor

VI. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A adoção dos dados da literatura como base para a definição dos parâmetros de processo, sobretudo para o método de spray, uma vez que pretendíamos analisar a nanoestrutura resultante de cada um dos três métodos, não se mostrou muita robusta e os problemas práticos associados aos experimentos acabaram influenciando em alguma medida os resultados aqui analisados. De forma a contribuir ainda mais para a comparação das estruturas, enriquecendo o presente estudo, acreditamos que as atividades listadas a seguir certamente enriqueceriam o presente estudo e o alcance das conclusões.

- i. Otimização dos parâmetros de processo do método de spray a fim de obter filmes com maior reprodutibilidade;
- ii. Avaliar a influência da vazão e da concentração na orientação das moléculas no interior do microcanal;
- iii. Avaliar o comportamento elétrico dos filmes, em particular sua resistividade;
- iv. Demonstrar as qualidades superiores (elétricas, mecânicas ou óticas) de materiais compostos à base de grafeno construídos com a técnica LbL .
- v. Avaliar características como rugosidade, porosidade, espessura e adesão dos filmes através de microscopia de força atômica com vistas a aplicações sensoriais.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOKI P.H.B., VOLPATI D., CABRERA F.C., TROMBINI V.L., RIUL JR A., CONSTANTINO C.J.L. **Spray layer-by-layer films based on phospholipid vesicles aiming sensing application via e-tongue system.** Materials Science and Engineering C 32, 2012, 862–871.

ARIGA K., HILL J. P., JI Q. M. **Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application.** Physical Chemistry Chemical Physics, v. 9, n. 19, 2007, 2319-2340.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications.** 2nd. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2005. 616 ISBN 978-0-471-64749-2.

BERTRAND P., JONAS A., LASCHEWSKY A., LEGRAS R. **Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties.** Macromol. Rapid Commun.21, No. 7, 2000, 319-348.

CHENEY, B. **Introduction to Scanning Electron Microscopy.** Disponível em: http://www.sjsu.edu/people/anastasia.micheals/courses/MatE143/s1/SEM_GUIDE.pdf (acessado em 19/10/2014).

COSTA R.F.O. **Estudo da rugosidade do plano (100) do silício monocristalino submetido à corrosão anisotrópica em KOH.** Monografia. UNIVERSIDADE Federal de Minas Gerais – UFMG. 2008.

DAIKUZONO C.M. **Fabricação de filmes ultrafinos no interior de microcanais.** Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - UFSCar-Sorocaba, 2013.

DANTAS, C. A. R. **Fabricação de dispositivos para aplicação de conceitos de microfluídica a uma “língua eletrônica”,** 2009. 60 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) -Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2013.

DECHER G., HONG J.D. **Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces.** Macromolecular Symposia, Volume 46, Issue 1,1991, 321–327.

DECHER G. **Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites.** Science, 277, 1997, 1232

DEROCHER, J. P., MAO P., HAN J., RUBNER M.F., COHEN R.E. **Layer-by-Layer Assembly of Polyelectrolytes in Nanofluidic Devices**. *Macromolecules*, v. 43, n. 5, 2010, 2430–2437.

DEDAVID B. A., GOMES C.I., MACHADO G. **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. Editora ediPUCRS, 2007.

DE VILLIERS M.M., OTTO D.P., LVOV Y.M. **Application of Electrostatic Layer-by-Layer Nanocoating in Drug Delivery**. *American Pharmaceutical Review*, 2012. Disponível em <http://www.americanpharmaceuticalreview.com/>

DEY D., ISLAM M.N., HUSSAIN S.A. and BHATTACHARJEE D. **Layer by Layer (LbL) Technique for fabrication of electrostatic Self assembled ultrathin films**. *International Journal of Pure and Applied Physics*, Vol. 4, No 1, 2008, 39–44

DIAS P.B. **Desenvolvimento de compósito particulado porcelanato/epóxi para revestimento anti-erosivo em dutos**. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. 2007.

DONGSIK Y. **Functional Multilayer Organic Thin Films Fabricated by Layer-by-Layer Sequential Adsorption Technique**. Tese (PHD) - Massachusetts Institute of Technology, 1997.

ELOSUA C., LOPEZ-TORRES D., HERNAEZ M., MATIAS I. R. and ARREGUI F. J. **Comparative study of layer-by-layer deposition techniques for poly(sodium phosphate) and poly(allylamine hydrochloride)**. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8:539.

FARIA-TISCHER P.C.S., TISCHER C.A. **Nanobiotechnology: platform technology for biomaterials and biological applications the nanostructures**. *Biochemistry and Biotechnology Reports*, Vol.1, n.1, 2012, 32-53.

FELDÖTÖ Z.T. **Structures of Polyelectrolyte Multilayers and Preadsorbed Mucin The influence of counterions**. Tese (PHD) - KTH Chemical Science and Engineering. Suíça, 2010.

GEORGIEVA R., MOYA S., LEPORATTI S., NEU B., BÄUMLER H., REICHLER C., DONATH E., MÖHWALD H. **Conductance and capacitance of polyelectrolyte and lipid-polyelectrolyte composite capsules as measured by electrorotation**. *Langmuir*, 2000, 16, 7075-7081.

GIFFORD.J. H. **Optimization of the Automated Spray Layer-by-Layer Technique for Thin Film Deposition**. Dissertação (MSC) - Massachusetts Institute of Technology, 2010.

GUO Y., GENG W. and SUN J. **Layer-by-Layer Deposition of Polyelectrolyte-Polyelectrolyte Complexes for Multilayer Film Fabrication**. *Langmuir*, Vol. 25, 2009, 1004-1010.

HE Q., TIAN Y., CUI Y., MÖHWALD H., LI J. **Layer-by-layer assembly of magnetic polypeptide nanotubes as a DNA carrier**. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 748–754.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. **Preparation of Graphitic Oxide**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, 1958, 1339

ILER R.K. **Multilayers of colloidal particles**. *J. Colloid Interface Sci.*, 21, 1966, 569-594.

IZQUIERDO A., ONO S. S., VOEGEL J.-C., SCHAAF P., and DECHER G. **Dipping versus Spraying: Exploring the Deposition Conditions for Speeding up Layer-by-Layer Assembly**. *Langmuir*, 2005, 21, 7558-7567.

JIANG B., BARNETT J. B., LI B. **Advances in polyelectrolyte multilayer nanofilms as tunable drug delivery systems**. *Nanotechnology, Science and Applications*, 2, 2009, 21–27.

JOSHI, M., BATTACHARYYA, A., WAZED ALI, S. **Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles**. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 2008, 304-317.

KANG J. **Application of the Layer-by-Layer Technology in Nucleic Acid Sensing Systems**. Tese (PHD) – Freie Universität Berlin, 2011.

KOLASINSKA M., KRASDEV R., GUTBERLET T., WARSZYNSKI P. **Layer-by-layer deposition of polyelectrolytes. Dipping versus Spraying**. *Langmuir*, Vol. 25(2), 2009, 1224-32.

KOVTYUKHOVA N.I., OLLIVIER P.J., MARTIN B.R., MALLOUK T.E., CHIZHIK S.A., BUZANEVA E.V., and GORCHINSKIY A.D. **Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations**. *Chem. Mater.*, Vol. 11, 1999, 771-778.

LEE, M. et al. **Multilayer deposition on patterned posts using alternating polyelectrolyte droplets in a microfluidic device**. *Lab on a Chip*, v. 10, n. 9, p. 1160-1166, 2010.

LEFAUX, C. J.; MATHER, P. T. **Build-up of multilayered thin lines using sequential adsorption of polymers in microfluidic channels.** Nontraditional Approaches to Patterning, p. 47-49, 2004.

LEIGH S.J. **The formation and characterization of micro-and-nanostructured surfaces through combinations of top-down and bottom-up fabrication methodologies.** Tese (PHD) - University of Birmingham, 2009.

LIU S., OU J., LI Z., YANG S., WANG J. **Layer-by-layer assembly and tribological property of multilayer ultrathin films constructed by modified graphene sheets and polyethyleneimine.** Applied Surface Science, Vol. 258, 2012, 2231– 2236.

LOURENÇO J.M., RIBEIRO P.A., BOTELHO DO REGO A.M., BRAZ FERNANDES F.M., COUTINHO A.M., RAPOSO M. **Counterions in Poly(allylamine hydrochloride) and Poly(styrene sulfonate) Layer-by-Layer Films.** Langmuir, Vol. 20, 2004, 8103-8109.

LVOV Y., HAAS H., DECHER G., MÖHWALD H., MIKHAILOV A., MTCHEDLISHVILY B., MORGUNOVA E., VAINSHTEIN B. **Successive deposition of alternate layers of polyelectrolyte and a charged virus.** Langmuir 10, 1994, 4232-4236.

MA J., CAI P., QI W., KONG D., WANG H. **The layer-by-layer assembly of polyelectrolyte functionalized graphene sheets: A potential tool for biosensing.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. Vol. 426, 2013, 6– 11.

MALISKA A.M. **Microscopia Eletrônica de Varredura.** Apostila do Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

MAMEDOV A.A., KOTOV N.A., PRATO M., GULDI D. M., WICKSTED J. P., HIRSCH A. MCDONALD J.C., DUFFY D. C., ANDERSON J. R., CHIU D. T., WU H., SCHUELLER O.J.A., WHITESIDE G.M. **Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane).** Electrophoresis, Vol 21, 2000, 27-40

MIYAZAKI, C.M. **Fabricação de Filmes Ultrafinos Automontados para Aplicações em Células Combustíveis.** Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2014.

NOVOSELOV K.S., GEIN A.K., MOROSOV S.V., JIANG D. ZHANG Y., DUBONOS S.V., GRIGORIEVA I.V., FIRSOV A.A. **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.** Science, Vol. 22, 2004

OLIVEIRA Jr. O.N. **Langmuir-Blodgett Films - Properties and Possible Applications.** Brazilian Journal of Physics, Vol. 22, no. 2, June, 1992

PASTRANA-MARTÍNEZ L.M., MORALES-TORRES S., GOMES H.T. e SILVA A.M.T. **Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens na família do carbono!** Química 128, 2013, 21-27.

PATERNIO L. G., MATTOSO L. H. C. OLIVEIRA Jr. O. N. **Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações.** Quim. Nova, Vol. 24, No. 2, 2001, 228-235,

PICART C., MUTTERER J., RICHERT L., LUO Y., PRESTWICH G. D., SCHAAF P., VOEGEL J-C., and LAVALLE P. **Molecular basis for the explanation of the exponential growth of polyelectrolyte multilayers.** PNAS, 1, Vol. 99, no. 20, 2002, 12531–12535.

QIN D., RIGGS B. A. **Nanotechnology: A Top–Down Approach.** Disponível em <http://www.nanodq.com/nanotech-top-down.pdf>.

RAPOSO, M., PONTES, R.S., OLIVEIRA Jr. O.N. **Kinetics of adsorption of poly(o-methoxyaniline) self-assembled films.** Macromolecules, Vol. 30, 1997, 6095-6101.

RAPOSO M., OLIVEIRA Jr. O.N. **Adsorption Mechanisms in Layer-by-Layer Films.** Braz. J.Phys.,Vol. 28. 1998.

RAPOSO M., FERREIRA Q., RIBEIRO P.A. **A Guide for Atomic Force Microscopy Analysis of Soft-Condensed Matter.** Modern Research and Educational Topics in Microscopy. FORMATEX 2007.

RIVET C., LEE H., HIRSCHA A., HAMILTON S., LU H. **Microfluidics for medical diagnostics and biosensors.** Chemical Engineering Science, Vol. 66, n. 7, 2011, 1490–1507.

ROSA L.C. **Acabamento de Superfícies - Rugosidade Superficial.** Apostila do curso de engenharia de automação UNESP-Sorocaba, 2006. Disponível em http://www2.sorocaba.unesp.br/professor/luizrosa/index_arquivos/OMA_RUGOSIDADE.pdf

SAGIV, J. **Organized monolayer by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces.** J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 92.

SANDA F. M., VICTOR M. E., MONICA T. A., ALINA C. **Base Theory For Uv-Vis Spectrophotometric Measurements.** Internal Report, 2012

SARKAR N., RAM M. K., SARKAR A., NARIZZANO R., PADDEU S. and NICOLINI C. **Nanoassemblies of sulfonated polyaniline multilayers.** Nanotechnology 11, 2000, 30–36.

SATO K., ANZAI J.-I. **Dendrimers in layer-by-layer assemblies: synthesis and applications.** Molecules, Vol. 18, 2013, p.8440-8460.

SCHLENOFF J. B., DUBAS S. T. **Mechanism of polyelectrolyte multilayer growth: Charge overcompensation and distribution.** Macromolecules, 34(3), 2001, 592-598

SCHÖNHOF M. **Layered polyelectrolyte complexes: physics of formation and molecular properties.** Phys. Condens. Matter., 15, 2003, 26795-3.

SHIRATORI S., FUKAO N., KYUNG K.H. **Fully automatic spray-LbL machine with monitoring the real time growth of multilayer films using Quartz Crystal Microbalance.** Matec Web Conference, 4, 03003, 2013.

SRIVASTAVA M., UDDIN Md. E., SINGH J., KIM N.H., LEE J.H. **Preparation and characterization of self-assembled layer by layer NiCo₂O₄-reduced graphene oxide nanocomposite with improved electrocatalytic properties.** Journal of Alloys and Compounds. Vol. 590, 2014, 266–276.

SUN J., GAO M., ZHU M., FELDMAN J. and MÖHWALD H. **Layer by Layer depositions of polyelectrolyte/CdTe nanocrystal films controlled by electric fields.** J. Mater. Chem., Vol. 12, 2002, 1-5.

TAPAS K.A., SASWATA B.A., ANANTA K.M.B., PARTHA K., NAM H.K.C., JOONG H.L. **Chemical functionalization of graphene and its applications.** Progress in Materials Science, Vol. 57, 2012, 1061–1105.

WANG B., TOKUDA Y., TOMIDA K., TAKAHASHI S., SATO K. and ANZAI J.-I. **Use of Amphoteric Copolymer Films as Sacrificial Layers for Constructing Free- Standing Layer-by-Layer Films.** Materials, Vol. 6, 2013, 2351-2359.

WU, Z. G.; NGUYEN, N. T. **Hydrodynamic focusing in microchannels under consideration of diffusive dispersion: theories and experiments.** Sensors and Actuators B-Chemical, Vol. 107, 2005, 965-974,.

YANG M., HOU Y., KOTOV N.A. **Graphene-based multilayers: Critical evaluation of materials assembly techniques.** Nano Today, Vol. 7, 2012, 430-447.

YUAN J., WANG Z., ZHANG Y., SHEN Y., HAN D., ZHANG Q., XU X., NIU L. **Electrostatic layer-by-layer a of platinum-loaded multiwall carbon nanotube multilayer: A tunable catalyst film for anodic methanol oxidation**, Thin Solid Films, Vol. 516, 2008, 6531–6535.

ZHANG J.Z., WANG Z-L., LIU J., CHEN S., LIU G-Y. **Self-Assembled Nanostructures**. Ed. Kluwer Academic Publishers, 2004.

ZHANG L., CHEN H., SUN J., and SHEN J. **Layer-by-Layer Deposition of Poly(diallyldimethylammonium chloride) and Sodium Silicate Multilayers on Silica-Sphere-Coated Substrate; Facile Method to Prepare a Superhydrophobic Surface**. Chem. Mater., Vol. 19, No. 4, 2007.948-953.

ZHUAB J., HE J. **Assembly and benign step-by-step post-treatment of oppositely charged reduced graphene oxide for transparent conductive thin films with multiple applications**. Nanoscale, Vol. 4, 2012, 3558.

APÊNDICE A

Análise Exploratória de Parâmetros para o Método de Spray

Os primeiros experimentos foram realizados com o objetivo de reproduzir parcialmente os resultados de trabalhos da literatura, em especial os listados na Tabela 1. Os parâmetros pressão de ar, tempo de aplicação do jato e distância entre o jato e a amostra foram adotados como variáveis de controle para o sistema de fabricação de filmes pelo método de spray. Demais parâmetros, como a concentração, massa molecular e pH dos polieletrólitos foram fixados com base na experiência do grupo de pesquisa do Prof. Antonio Riul Jr.

É preciso considerar que em distâncias muito curtas, um número maior de gotas alcançará a superfície do filme, e com mais força, reduzindo a distância de difusão. Esta combinação, mais gotas e menor distância de difusão, resulta em filmes mais espessos do que os obtidos quando a amostra está mais afastada do jato. O tempo de spray do polieletrólito, ou tempo de contato, deve ser suficiente para que as cadeias de polieletrólito possam difundir através do filme líquido e, assim, serem adsorvidas na superfície do filme. A pressão de ar determina a velocidade de impacto das gotas e o comprimento de difusão, influenciando diretamente a espessura e a rugosidade dos filmes.

A distância foi estabelecida com base na área de cobertura do jato e foi mantida em 25 cm durante a execução de todos os experimentos. Os valores selecionados para pressão de ar e tempo de contato e a ordem aleatória com que os experimentos foram executados estão representados na Tabela 7. Pode-se verificar que o primeiro experimento foi realizado com uma pressão 10 psi e um tempo de contato de 2,0 s.

Os filmes de (PDDA-GPSS) com 20 bicamadas foram construídos sem a realização da etapa de lavagem entre os jatos de polieletrólitos e com um tempo de drenagem de 30 s. Ao final de cada bicamada foi realizada uma secagem com jato suave de ar, aplicado preferencialmente na direção das bordas do substrato e, quando necessário, o excesso de solução presente na borda inferior da amostra foi

extraído com papel absorvente. Os substratos foram limpos e hidrofílicos o mais próximo possível de sua utilização e os aerógrafos foram inspecionados após cada experimento.

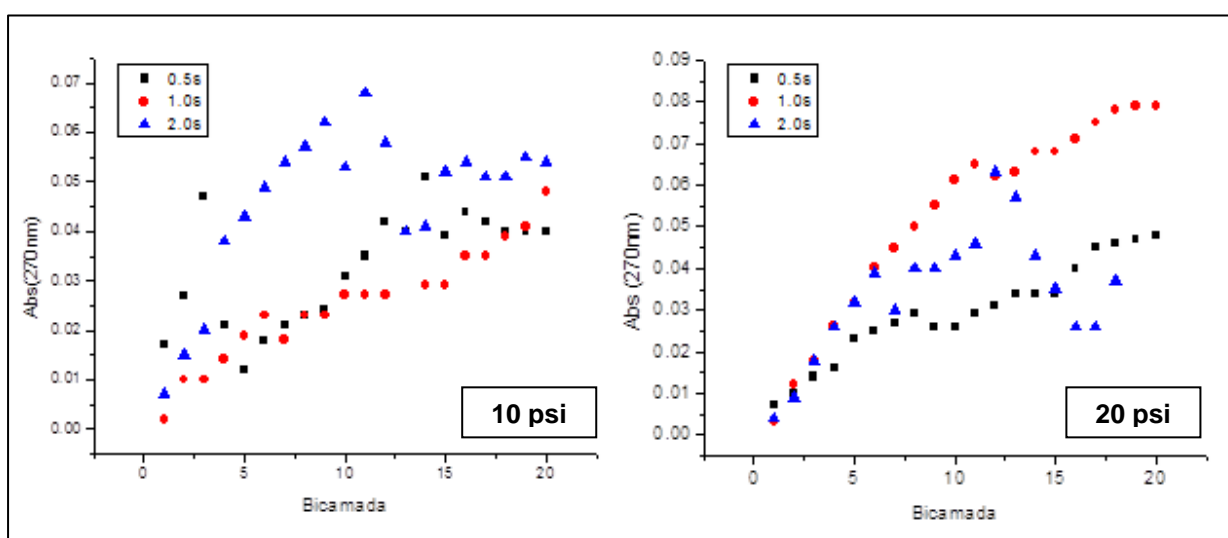
Tabela 7. Valores dos parâmetros e ordem aleatória de execução dos experimentos de fabricação de filmes LbL pelo método de spray.

Pressão de Ar	0,5 s	1,0 s	2,0 s
10 psi	2º	3º	1º
30 psi	4º	5º	6º
20 psi	7º	8º	9º

Fonte: Elaborado pelo autor

Os padrões de crescimento ilustrados na Figura 45 comprova a forte dependência com a seleção do par de parâmetros pressão/tempo. Pode-se verificar que nos dois extremos, ou seja, *pressão baixa-tempo baixo* e *pressão alta-tempo alto*, os filmes apresentaram padrões irregulares de crescimento, de um lado por disponibilizar poucas gotas para os processos de difusão e adsorção e, por outro, por provocar deformações na superfície do filme devido ao aumento excessivo na velocidade de impacto das gotas.

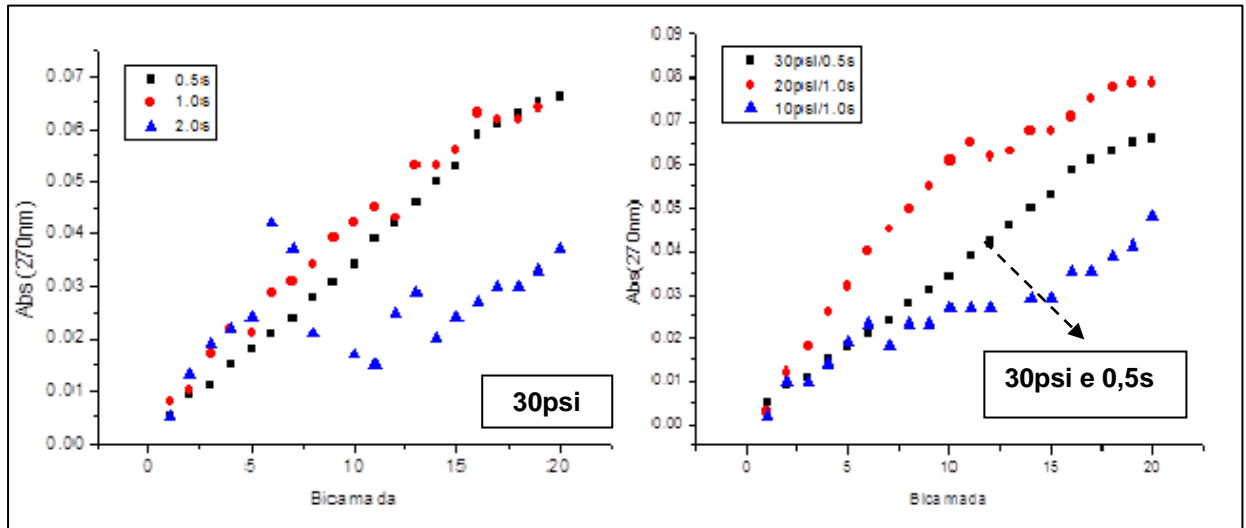
Figura 45. Crescimento dos filmes de (PDDA/GPSS)₂₀ para pressões de 10 psi e 20 psi e tempos de aplicação do jato de 0,5 s, 1,0 s e 2,0 s.



Fonte: Elaborado pelo autor

A combinação que resultou no padrão mais regular de crescimento foi o par 30 psi-1,0 s, como demonstra a curva ilustrada na Figura 46.

Figura 46. Crescimento do filme de (PDDA/GPSS)₂₀ para pressão de 30 psi e tempos de aplicação do jato de 0,5 s, 1,0 s e 2,0 s e representação das curvas que exibiram o melhor comportamento em função do ajuste pressão-tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor

APÊNDICE B

Teste de Estabilidade

A fim de verificar se os filmes fabricados pelo método de imersão mantêm suas características, principalmente no transcorrer do curto período destinado às caracterizações, as amostras que compõem a triplicata foram submetidas a um procedimento de lavagem, cujo arranjo experimental está ilustrado na Figura 47.

Figura 47. Arranjo experimental para a realização do procedimento de lavagem.



Fonte: Elaborado pelo autor

O procedimento consistiu simplesmente em mergulhar o substrato em um béquer de 200 mL contendo 150 mL de água mantida sob agitação moderada, o bastante para impor um vórtice bem próximo à superfície da amostra, por um período de uma hora. A verificação de uma eventual perda de material adsorvido na amostra foi realizada através de medidas de absorvância após 15, 30 e 60 minutos, seguida de comparação com o valor referente à última bicamada. O valor da redução na absorvância, indicado por **P** nas Tabelas 8 e 9, foi obtido com base na diferença entre os valores referentes à última lavagem e à última bicamada do filme.

Tabela 8. Valores de absorvância referentes ao procedimento de lavagem para o crescimento de filmes pelo método de IMERSÃO.

Amostra	#BI-8	L1	L2	L3	P
001 (A2)	0,679	0,677	0,669	0,678	0,14%
002 (A3)	0,723	0,717	0,714	0,715	1,11%
003 (A4)	0,813	0,807	0,806	0,807	0,74%

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 9. Valores de absorvância referentes ao procedimento de lavagem para o crescimento de filmes pelo método de SPRAY.

Amostra	#BI-8	L1	L2	L3	P
001 (A7)	0,107	0,090	0,086	0,085	20,5%
002 (A11)	0,118	0,086	0,086	0,087	26,3%
003 (A12)	0,111	0,102	0,104	0,105	5,4%

Fonte: Elaborado pelo autor

Em se tratando dos filmes crescidos pelo método dinâmico, o teste consistiu simplesmente na injeção de água ultrapura no microcanal por um período de uma hora. Com base nas medidas realizadas a cada quinze minutos não foram observadas alterações significativas nos valores da capacitância real, indicando que não houve alteração nos parâmetros geométricos e na quantidade de material presente nas estruturas dos eletrodos.

APÊNDICE C

Técnicas de Caracterização

C1 - MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)

No Microscópio Eletrônico de Varredura (*SEM, do inglês Scanning Electronic Microscope*) um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retroespalhados ou de elétrons secundários. Ocorre também a emissão de raios-X, com a qual é possível obter a composição química elementar de um ponto ou região da superfície através da técnica conhecida como análise de energia dispersiva de raios-X. Este tipo de microscópio permite resoluções de até 25 Angstroms, superando em muito o limite da ordem de 0,2 μm alcançado pelos microscópios óticos. Além da alta resolução, a interação do feixe de elétrons a amostra produz uma variedade de sinais que fornecem informações sobre as características da superfície e de regiões próximas a ela (MALISKA, A.M., 2012).

A imagem no MEV é o resultado do mapeamento das interações que ocorrem entre os elétrons e a superfície da amostra, sendo que os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários são resultantes da interação inelástica do feixe primário incidente com a amostra. Normalmente estes elétrons possuem baixa energia ($< 50 \text{ eV}$) e sua origem é próxima à superfície ($< 10 \text{ nm}$ de profundidade), fazendo com que o contraste nas imagens reflita a topografia da amostra, sendo os picos brilhantes e os vales escuros. Os elétrons retroespalhados são elétrons do feixe primário que, após interações com mudança de direção, sem perda acentuada de energia com o núcleo dos átomos da amostra, escaparam do material. Estes elétrons de alta energia ($> 50 \text{ eV}$) resultam em um elevado volume específico de interação e em uma imagem com menor resolução que a produzida pelos elétrons secundários. O contraste nas imagens deve-se a diferenças de número atômico dos elementos que compõem a amostra, sendo que números atômicos mais elevados

espalham mais elétrons, gerando pontos mais brilhantes (DEDAVID et al., 2007),(JOSHI et al.,2008).

O funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura está baseado na utilização de um feixe de elétrons com comprimento de onda extremamente curto, no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, para explorar a superfície de uma amostra. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo (1 a 50 kV) e, da interação com a amostra, são gerados elétrons e fótons que podem ser coletados e convertidos em um sinal de vídeo. A tensão de aceleração é crítica para a obtenção de imagens com boa qualidade e depende do tipo de material que está sendo investigado. Os materiais mais condutivos produzem melhores imagens (alta resolução e alta ampliação) quando submetidos a tensões mais altas. No entanto, nos materiais de baixa condutividade, como nos casos de polímeros e cerâmicas, a aplicação de tensões elevadas pode danificar rapidamente a amostra (CHENEY,B., 2014).

C2 - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

O Microscópio de Força Atômica (*AFM, do inglês Atomic Force Microscope*) é uma das principais ferramentas para caracterização e manipulação de nanoestruturas. Basicamente o equipamento consiste em obter imagens topográficas fazendo com que uma ponta execute uma varredura sobre uma superfície, enquanto a distância entre a ponta e a superfície é mantida sob controle (RAPOSO et al., 2007). Trata-se de uma técnica não destrutiva que possui uma alta resolução tridimensional, permitindo construir imagens da topografia da superfície do filme. A amostra é varrida por meio de um atuador piezoelétrico com capacidade de executar deslocamentos da ordem de um Angstrom com alta precisão até deslocamentos da ordem de 100 μ m. Seu funcionamento baseia-se nos deslocamentos de uma ponta, constituídos de alguns poucos átomos, que está presa a um cantilever. As Forças de Van der Waals que surgem ao aproximar a ponta da superfície da amostra, causam uma deflexão no cantilever que é detectada pelo conjunto laser-fotodiodo.

As medidas podem ser realizadas de três modos: (i) contato, (ii) não contato e (iii) intermitente. No modo *contato* a ponta estabelece contato com a amostra durante toda a varredura da superfície e as forças de repulsão entre os átomos

dominam o processo. A força entre a ponta e a superfície é mantida constante durante a digitalização, mantendo assim uma deformação também constante. Este método é indicado para estudos em amostras rígidas, pois pode penetrar nas camadas de líquidos sobre a amostra e registrar apenas a superfície sólida. No modo *não-contato* a imagem é construída a partir da alteração na frequência de ressonância do cantilever devido à interação de Van der Waals entre a ponta e a superfície da amostra. Este modo de operação é indicado para estudos em amostras mais sensíveis a danos superficiais e permite realizar algumas varreduras sobre uma mesma área. Entretanto, apresenta como desvantagem a baixa resolução devido à maior distância entre a ponta e a amostra. No modo *contato intermitente* o cantilever oscila próximo à sua frequência de ressonância, com amplitude que deve ser mantida constante. Os atuadores piezoelétricos controlam a distância entre a amostra e a ponta e, neste caso, a ponta toca suavemente a superfície da amostra. Esse modo é indicado para estudos em materiais biológicos, polímeros e amostras demasiadamente rugosas que poderiam provocar danos à ponta(SOKOLOV, 2007).

C3 - ESPECTROSCOPIA UV-VIS

A interação da radiação eletromagnética com sólidos, líquidos ou gases produz vários efeitos, tais como absorção, reflexão e espalhamento. A espectroscopia UV-vis investiga exclusivamente a interação da radiação com a matéria na região ultravioleta (200-400 nm) e visível (400-750 nm) do espectro eletromagnético. Quando átomos ou moléculas absorvem energia de um comprimento de onda específico ocorre transição do estado fundamental para o estado excitado. Devido às rotações e vibrações das moléculas, os vários estados moleculares possuem uma ampla faixa de energia em comparação com os átomos. O método permite identificar bandas de absorção específicas dentro do espectro de luz e associá-las à presença de um determinado material na amostra. Em um espectrofotômetro UV-vis, um feixe de luz de intensidade I_0 e com comprimentos de onda variando de 190 a 1.100 nm, é aplicado sobre a amostra e é atenuado devido às reflexões e espalhamentos, fazendo com que um feixe de intensidade $I < I_0$ alcance um detector, fornecendo geralmente a absorbância (A) do filme. Conhecendo-se a concentração das espécies eletrocromicas (c) e a absorvidade molar (ϵ), é possível determinar a espessura (l) de um filme através do modelo de

Beer-Lambert, dado por $I = A / \epsilon c$. Os valores de ϵ e c independem da composição do filme e podem ser obtidos diretamente de uma tabela ou calculados a partir da absorvância de amostras com espessura conhecida. (SANDA et al., 2012).

A aplicação desta técnica permitiu o acompanhamento do processo de crescimento dos filmes nas lâminas de quartzo pelos métodos de imersão e de spray, a partir da variação da absorvância da banda característica do grafeno (268nm).

C4 - PERFILOMETRIA

No Brasil, as Normas NBR ISO 4287/2002 e NBR 8404/1988 indicam o uso do sistema M (ou Linha Média) como sistema para a medição da rugosidade. Neste sistema a rugosidade é determinada em função de uma linha de referência (ou linha média), disposta na direção do perfil, tal que a soma das áreas acima seja igual à soma das áreas abaixo, ao longo do comprimento de medição (l_m). O parâmetro R_a representa a rugosidade aritmética corresponde à distância média de um perfil desde sua linha média sobre um comprimento medido. O parâmetro R_z ou R_t corresponde à rugosidade média total e é determinado pela média aritmética dos cinco valores de rugosidade parcial (Z_i) existentes no comprimento de amostragem (*cut off*). O parâmetro R_q é a rugosidade quadrática média e corresponde ao parâmetro que acentua o efeito dos valores que se afastam da média. Muito embora o método esteja sujeito a diversos erros de medição e interpretação, seu uso foi adotado neste trabalho como uma forma de comparar as superfícies geradas pelos diferentes métodos de deposição (ROSA, 2006).

A ponteira é acoplada a um transformador linear diferencial variável, que converte os deslocamentos em um sinal elétrico. Ao percorrer a superfície do filme a ponteira irá se deslocar segundo o perfil do trecho escolhido para varredura, fazendo com que o transformador forneça um sinal elétrico, que após ser tratado e replicado em outros trechos, indicará a topografia do filme.

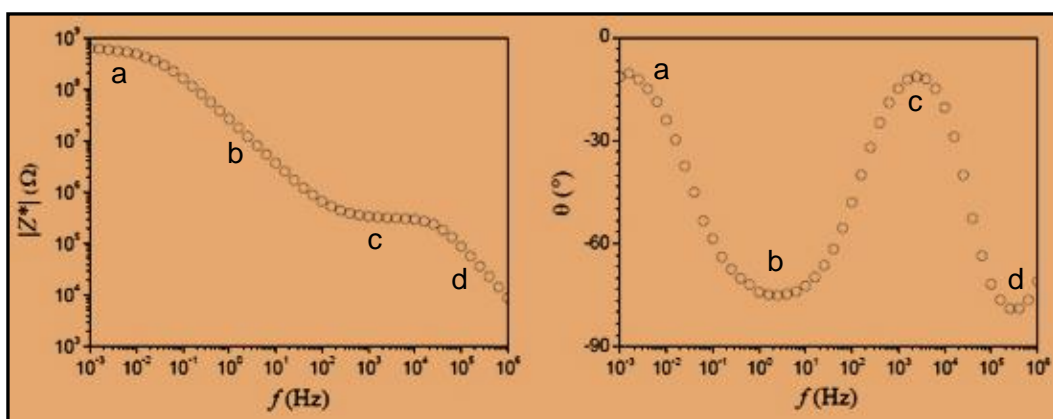
C5 - ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.

A aplicação da técnica neste estudo teve o objetivo de monitorar o crescimento dos filmes no interior do microcanal, uma vez que as medidas de espectroscopia UV-vis tornaram-se praticamente inviáveis em função da absorção

dos IDE, da presença do PDMS e das dificuldades associadas ao posicionamento do dispositivo no equipamento de medida nas sucessivas medidas.

O comportamento elétrico característico de um dispositivo dotado de IDE recoberto com um filme fino pode ser descrito através das curvas de módulo e de fase da impedância em função da frequência, como ilustra a Figura 48. Nas regiões “a” e “c” o módulo da impedância é praticamente constante e a fase próxima de zero, o que caracteriza um comportamento resistivo; nas regiões “b” e “d” o módulo da impedância decai com a frequência e a fase apresenta valores negativos locais próximos de -90° , caracterizando um comportamento capacitivo.

Figura 48. Curvas experimentais do módulo e fase da impedância.



Fonte: Adaptado de (DANTAS, 2013).

A região “a” é representada por um resistor para descrever a resistência à transferência de cargas na interface eletrodo-solução; a região “b” é representada mais precisamente por um elemento de circuito de fase constante e está associada a fenômenos interfaciais, como a dupla camada elétrica e a mudança na rugosidade dos eletrodos em função da deposição do filme; a região “c” é representada por um resistor e está associada às propriedades do volume e ao formato dos eletrodos, como a resistividade do material e/ou da solução; a região “d” é representada por um capacitor e é atribuída ao comportamento dielétrico do material e/ou da solução e à geometria dos eletrodos (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005).

A espectroscopia de impedância elétrica é uma técnica utilizada para caracterizar muitas das propriedades elétricas de materiais e suas interfaces com eletrodos. Na abordagem que é mais utilizada, a técnica consiste em medir a

impedância aplicando-se uma excitação senoidal de determinada amplitude e com frequência variável, medindo-se o deslocamento de fase e amplitude, ou então as componentes real e imaginária da corrente resultante (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005).