

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

FABRICAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS NO INTERIOR DE
MICROCANAIS

Cristiane Margarete Daikuzono

Sorocaba-SP
2013

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

**FABRICAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS NO INTERIOR DE
MICROCANAIS**

Cristiane Margarete Daikuzono

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
como requisito parcial à obtenção do título de
MESTRE EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS.

Orientador: Professor Dr. Antonio Riul Júnior

Agência Financiadora: (CAPES, CNPq, FAPESP, INEO.)

Sorocaba-SP

Ano 2013

Daikuzono, Cristiane Margarete
D132f Fabricação de filmes ultrafinos no interior de
microcanais / Cristiane Margarete Daikuzono. - -
Sorocaba, 2013.
60 f. : il. (color.) ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
São Carlos, *Campus* Sorocaba, 2013
Orientador: Antonio Riul Júnior.
Banca examinadora: Carlos José Leopoldo Constantino, Osvaldo Novais
de Oliveira Jr.
Bibliografia

1. Filmes finos. 2. Filmes automontados. 3.
Microfluídica I. Título. II. Sorocaba -
Universidade Federal de São Carlos.

CDD 620.11

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

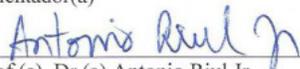
FOLHA DE APROVAÇÃO

CRISTIANE MARGARETE DAIKUZONO

**"FABRICAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS NO INTERIOR DE
MICROCANAIS"**

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, 06 de fevereiro de 2013.

Orientador(a)



Prof (a). Dr.(a) Antonio Riul Jr.
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr. (a) Carlos José Leopoldo Constantino
Unesp – Universidade Estadual Julio de Mesquita Filho, campu Presidente Prudente

Examinador(a)



Prof (a). Dr.(a) Osvaldo Novais de Oliveira Jr.
USP – Universidade de São Paulo – Instituto de Física de São Carlos

Dedico esta dissertação aos Professores Drs. Lucas Fugikawa Santos e Antonio Riul Júnior. Duas pessoas que são exemplos a serem seguidos. E a todos que me apoiaram nesta jornada.

Vitae do Candidato

Bacharel em Física Biológica pela UNESP (2010)

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Antonio Riul Júnior pela oportunidade, orientação, dedicação, amizade e enorme paciência.

Ao CNPEM (LMF), em especial à Maria H.O.Piazzetta e Angelo Gobbi que colaboram imensamente na fabricação dos chips e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Professor Dr. Carlos José Leopoldo Constantino (UNESP - Presidente Prudente) e ao Dr. Diogo Volpati pela colaboração com a espectroscopia Raman.

Ao Professor Dr. Lucas Fugikawa Santos (UNESP - São José do Rio Preto) por ter gentilmente fornecido as ftalocianinas tetrasulfonadas de cobre e pela amizade.

À Professora Dra. Marystela Ferreira (UFSCar-Sorocaba) por ter emprestado alguns equipamentos.

À família Sato por terem me acolhido e proporcionado momentos agradáveis na minha ida à Presidente Prudente.

Aos colegas de laboratório e pós-graduação pela ajuda e momentos de descontração.

Aos amigos, Carolina Bueno, Tiago Pedroso e Daniela pela amizade, ajuda e conselhos nos momentos mais difíceis.

À minha família por todo apoio dado durante esta jornada.

A Capes pela bolsa cedida durante o desenvolvimento deste projeto e a UFSCar pelo espaço cedido.

Resumo

Este trabalho visa à fabricação e caracterização de filmes ultrafinos de diferentes materiais no interior de microcanais, de maneira a auxiliar o processo de integração da “língua eletrônica” em dispositivos “lab-on-a-chip”. Os filmes ultrafinos foram depositados no interior dos microcanais através da técnica *layer-by-layer* dinâmico, utilizando bicamadas de ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc) e poli(cloridrato de alilamina) (PAH), e ainda bicamadas de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(estireno) (PEDOT:PSS) e PAH. Verificaram-se os melhores parâmetros de deposição envolvidos na nanoestruturação dos materiais através da variação de fluxo e tempo de deposição dos eletrólitos no microcanal. Adicionalmente, o crescimento dos filmes LbL dentro do microcanal foi acompanhado por medidas de UV-vis e espectroscopia de impedância. Através da técnica de espectroscopia de impedância elétrica foi observado que a deposição dos filmes de PAH/CuTsPc foi bem sucedida utilizando um tempo de 8 minutos com vazão de 1500 $\mu\text{L/h}$, já para os filmes de PAH/PEDOT:PSS o tempo ideal foi de 15 minutos depositado estaticamente. Análises Raman foram utilizadas para nos certificarmos da presença e da uniformidade do filme no interior dos microcanais. Todos os filmes de PAH/CuTsPc apresentaram um bom sinal Raman, principalmente os que foram depositados com tempo de 8 minutos com vazão de 500 $\mu\text{L/h}$. Somente os filmes de PAH/PEDOT:PSS depositados com tempo superior a 10 minutos apresentaram sinal Raman; os filmes depositados com tempo de 15 minutos e vazão de 1500 $\mu\text{L/h}$, apresentaram um bom sinal Raman e filmes mais homogêneos. Ressaltamos que a fabricação dos microcanais e microeletrodos interdigitados foi realizada em parceria com o Laboratório de Microfabricação do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) através de um projeto específico nessa linha de atuação (LMF-13070, aprovado e em andamento).

Abstract

The aim here is the fabrication and characterization of nanostructured thin films of different materials inside microchannels to assist the integration process of electronic tongue in lab-on-a-chip devices. The ultrathin films were deposited inside the microchannels using dynamic layer-by-layer technique through copper (II) tetrasulphonated phthalocyanine (CuTsPc) and poly(allylamine hydrochloride) (PAH) bilayers, and also bilayers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(syterenesulfonate) (PEDOT:PSS) and PAH. It was verified the best parameters involved in the nanostructuring of the materials throughout flow and time variations of the deposition of the electrolytes inside the microchannel. Moreover, the growth of the LbL films inside the microchannel was followed by UV-vis and impedance spectroscopy measurements. Through electrical impedance spectroscopy technique was observable that deposition of thin films PAH/CuTsPc was successful using a time of 8 min with a flow of 1500 $\mu\text{L/h}$, while to films of PAH/PEDOT:PSS optimal time was of 15 min with a static deposition. Raman analyses were used to ascertain of the presence and uniformity of film inside the microchannels. All films of PAH/CuTsPc show good Raman signal, especially those was deposited at 8 min with flow of 500 $\mu\text{L/h}$. Just films of PAH/PEDOT:PSS deposited in a time great 10 min showed Raman signal; the films deposited at a time of 15 min and flow of 1500 $\mu\text{L/h}$ showed good Raman signal and films more homogeneous. It is worth mentioning that the fabrication of the microchannels and interdigitated electrodes was made in collaboration with Laboratório de Microfabricação do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) through a specific project in this research line (LMF-13070).

Publicações Originadas desta dissertação

- ❖ DAIKUZONO, C.M.; DANTAS, C.A.R.; GOBBI, A.L.; PIAZZETTA, M.H.O.; RIUL JUNIOR, A. Films self-assembled inside a microchannel, 7 th International Symposium on Advanced Material and Nanostructures, Sorocaba (SP) , 2012.

- ❖ DAIKUZONO, C.M.; DANTAS, C.A.R.; GOBBI, A.L.; PIAZZETTA, M.H.O.; RIUL JUNIOR, A. Fabricação de filmes nanoestruturados no interior de microcanais de polidimetilsiloxano, II Workshop em Microfluídica, Campinas (SP), 2012.

- ❖ DAIKUZONO, C.M.; DANTAS, C.A.R.; GOBBI, A.L.; PIAZZETTA, M.H.O.; RIUL JUNIOR, A. Analysis of the deposition time of ultrathin films inside microchannels fabricated on poly(dimethylsiloxane), IV Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica-INEO, Atibaia (SP), 2012.

- ❖ DAIKUZONO, C.M.; DANTAS, C.A.R.; GOBBI, A.L.; PIAZZETTA, M.H.O.; RIUL JUNIOR, A. Flow analysis in microfluidic chips, SBPMat, Gramado (RS), 2011.

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Representação esquemática da fabricação de filmes automontados pela técnica.....	7
Figura 1.2 – (A) Vista frontal do eletrodo recoberto com filme; (B) uma aproximação do circuito equivalente, sendo R_d = resistência da dupla camada elétrica, C_d = capacitância da dupla camada elétrica, R_t = resistência de transferência de carga, C_g = capacitância geométrica, R_b = resistência do filme recobrindo os eletrodos e C_b = capacitância do filme recobrindo.....	9
Figura 1.3 – Ilustração esquemática da Capacitância <i>versus</i> Frequência.....	10
Figura 2.1 – Fórmula estrutural da PAH.....	13
Figura 2.2 – (a) Estrutura planar da ftalocianina; (b) estrutura planar da ftalocianina metalada (M = metal).....	14
Figura 2.3 – Estrutura planar da ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc).....	14
Figura 2.4 – Estrutura química do PEDOT:PSS.....	16
Figura 2.5 – Estrutura química do polidimetilsiloxano (PDMS).....	17
Figura 2.6 – Ilustração do processo da técnica <i>spin coating</i>	19
Figura 2.7 – Substrato com fotoresiste e a máscara* com o desenho do eletrodo posicionado na fotoalinhadora.....	19
Figura 2.8 – Esquema geral do processo de fabricação de eletrodo.....	21
Figura 2.9 – Desenho do molde em SU-8 do microcanal e dos reservatórios de entrada e saída.....	21
Figura 2.10 – (a) PDMS recém preparado (cheio de bolhas); (b) PDMS pós-vácuo, pronto para ser utilizado.....	22

Figura 2.11 – Equipamento utilizado para expor os substratos a plasma de oxigênio.....	23
Figura 2.12 - Sobreposição do microcanal ao eletrodo interdigitado, e foto do dispositivo já selado.....	24
Figura 2.13 – Representação esquemática da fabricação de filmes automontados pela técnica LbL	25
Figura 2.14 – Deposição de filme no interior do microcanal com auxílio de uma bomba de seringa.....	27
Figura 2.15 – Visão de um corte lateral do microcanal com filmes finos no seu interior.....	27
Figura 2.16 – Lâmina de vidro ou quartzo com filme LbL depositados no interior do microcanal, alinhado com o caminho ótico do espectrofotômetro.....	29
Figura 2.17 – Laser incidindo o microcanal e sendo refletido pelo dígito do eletrodo.....	30
Figura 3.1 – Comparação das variações elétricas dos filmes de PAH/PEDOT:PSS depositados com uma taxa de vazão de 0 $\mu\text{L/h}$ nos tempos de 5, 10 e 15 min.....	31
Figura 3.2 – Variação elétrica de filmes depositados em diferentes taxas de fluxo (0, 200, 500 e 1500 $\mu\text{L/h}$) em um tempo de 15 min.....	32
Figura 3.3 – Comparação das variações elétricas dos filmes de PAH/CuTsPc depositados com uma taxa de vazão de 0 $\mu\text{L/h}$ nos tempos de 3, 5 e 8 min.....	33
Figura 3.4 – Variação elétrica de filmes depositados em diferentes taxas de fluxo (0, 200, 500 e 1500 $\mu\text{L/h}$) em um tempo de 8 min.....	34
Figura 3.5 – Capacitância <i>versus</i> número de medidas do filme PAH/PEDOT:PSS sobre eletrodo interdigitado e no interior do microcanal.....	35

Figura 3.6 – Capacitância <i>versus</i> número de medidas do filme PAH/CuTsPc sobre o eletrodo interdigitado e no interior do microcanal.....	36
Figura 3.7 – Banda de absorção característica da solução de PEDOT:PSS (223 nm) e da placa de PDMS (273 nm).....	37
Figura 3.8 – Bandas característica da solução de CuTsPc.....	38
Figura 3.9 – Espectro de absorção do filme PAH/PEDOT:PSS dentro do microcanal em PDMS.....	39
Figura 3.10 – Absorbância máxima (223 nm) <i>versus</i> número de bicamadas depositadas de PAH/PEDOT:PSS em um microcanal de PDMS.....	39
Figura 3.11 – Espectros da absorção do filme PAH/CuTsPc dentro do microcanal em PDMS.....	40
Figura 3.12 – Absorbância máxima (613 nm) <i>versus</i> número de bicamadas depositadas de PAH/CuTsPc em um microcanal de PDMS.....	41
Figura 3.13 – Espectros Raman da placa de PDMS, filmes com 5 bicamadas de PAH/PEDOT:PSS e PAH/CuTsPc.....	42
Figura 3.14 – Mapeamento 3D antes e pós lavagem do filme PAH/CuTsPc depositado com uma taxa de vazão de 500 $\mu\text{L/h}$ em um tempo de 8 minutos.....	44
Figura 3.15 – Mapeamento 3D antes e pós lavagem do filme PAH/CuTsPc depositado com uma taxa de vazão de 0 $\mu\text{L/h}$ em um tempo de 8 minutos.....	45
Figura 3.16 – Mapeamento 3D antes e pós lavagem do filme PAH/PEDOT:PSS depositado com uma taxa de vazão de 0 $\mu\text{L/h}$ em um tempo de 15 minutos.....	46
Figura 3.17 – Mapeamento 3D antes da lavagem do filme PAH/PEDOT:PSS depositado com uma taxa de vazão de 1500 $\mu\text{L/h}$ em um tempo de 15 minutos.....	47

Figura 3.18 – Mapeamento linear da borda do microcanal com filme de PAH/CuTsPc depositado com vazão de 500 $\mu\text{L/h}$ em um tempo de 8 minutos, para verificação de vazamento ou não.....	48
Figura 5.1 – Fluxo laminar de CuTsPc e KMnO_4 no interior do microcanal.....	50
Figura 7 A1 – Representação da impedância elétrica no plano complexo.....	61

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Algumas fontes de laser usuais para espectroscopia Raman.....	12
Tabela 2 – Atribuições das bandas dos espectros do espalhamento Raman do PDMS.....	42
Tabela 3 - Atribuições das bandas dos espectros de espalhamento Raman do PEDOT.....	43
Tabela 4 - Atribuições das bandas dos espectros de espalhamento Raman da CuTsPc.....	43

Símbolos e Abreviações

Å = angstrom

C = capacitância

C_d = capacitância da dupla camada elétrica

C_g = capacitância geométrica

C_b = capacitância do filme recobrindo os eletrodos

CNPEM = centro nacional de pesquisa e energia e materiais

CuTsPc = ftalocianina tetrasulfonada de cobre

EIE = espectroscopia de impedância elétrica

G = condutância

h = hora

HMDSO = hexametildisiloxano

I = corrente

IDEs = eletrodo interdigitados

j = operador imaginário

kHz = quilohertz

KMnO_4 = permanganato de potássio

LbL = *layer-by-layer*

LOC = *lab-on-a-chip*

LMF = laboratório de microfabricação

MHz = megahertz

min = minuto

nF = nanofarad

nm = nanômetro

PAH = poli(cloridrato de alilamina)

PEDOT:PSS = poli(3,4 etilenodioxitiofeno) poli(estireno sulfonado)

PDMS = polidimetilsiloxano

R_d = resistência da dupla camada elétrica

R_b = resistência do filme recobrindo os eletrodos

R_t = resistência de transferência de carga

UV-vis = ultravioleta e do visível

V = tensão elétrica alternada

Y = admitância

Z = impedância

Z' = impedância real

Z'' = impedância imaginária

$|Z|$ = módulo da impedância

ω = frequência angular

ν = frequência do sinal

μL = microlitro

μm = micrômetro

μHz = microhertz

μTAS = *miniaturized total chemical analysis systems*

Sumário

Dedicatória.....	i
Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Publicações originadas desta dissertação.....	v
Índice de Figuras.....	vi
Índice de Tabelas.....	x
Símbolos e Abreviações.....	xi
1.0 - Introdução.....	1
1.1.0 – Fundamentos teóricos.....	4
1.1.1 - Microfluídica	4
1.1.2 – “Língua eletrônica”.....	5
1.1.3 – Técnica de automontagem <i>Layer-by-Layer</i>	6
1.1.4 – Espectroscopia de impedância elétrica	8
1.1.5 – Espectroscopia UV-vis	10
1.1.6 – Espectroscopia Raman	11
2.0 Materiais e Métodos	13
2.1.0 - Materiais	13
2.1.1 – poli(cloridrato de alilamina) (PAH)	13
2.1.2 – Ftalocianinas.....	13
2.1.3 – poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(estireno sulfonado) (PEDOT:PSS).....	15
2.1.4 – polidimetilsiloxano (PDMS).....	16
2.2.0 – Métodos.....	17
2.2.1 – Fabricação dos chips.....	17
2.2.2 – Fotolitografia.....	18
2.2.3 - Eletrodos interdigitados.....	20

2.2.4 – Fabricação de microcanais em PDMS.....	21
2.2.5 – Selagem do dispositivo.....	22
2.3.0 – Filmes automontados.....	24
2.3.1 – Filmes automontados no interior do microcanal.....	26
2.4.0 – Caracterização.....	27
2.4.1 – Espectroscopia de impedância elétrica.....	27
2.4.2 – Espectroscopia UV-vis.....	28
2.4.3 – Espectroscopia Raman.....	29
3.0 – Resultado e Discussão.....	31
3.1 – Monitoramento de crescimento do filme ultrafino através da Espectroscopia de impedância.....	31
3.2 – Monitoramento do crescimento do filme no interior do microcanal através da Espectroscopia UV-vis.....	37
3.3 – Comprovação da presença do filme ultrafino no interior do microcanal através da Espectroscopia Raman.....	41
4.0 – Conclusão.....	49
5.0 – Perspectivas futuras.....	50
6.0 – Referências bibliográficas.....	51
7.0 – Apêndice.....	61
7.1 – Impedância.....	61

1.0 – Introdução

O presente trabalho está intimamente relacionado à microfluídica, investigando os principais parâmetros envolvidos na deposição de filmes ultrafinos nanoestruturados sobre eletrodos interdigitados situados no interior de microcanais fabricados em uma matriz de polidimetilsiloxano (PDMS). O objetivo é contribuir para a integração de uma “*língua eletrônica*” em dispositivos “*lab-on-a-chip*” (LOC).

A “*língua eletrônica*” é um sensor utilizado para análise de sistemas líquidos, como, por exemplo, vinhos, café, suco de frutas, cerveja, vestígios de impurezas ou poluentes em águas (RIUL et al., 2004), (LEGIN et al., 1997), (LIU et al., 2012), (POLSHIN et al., 2010), (CAMPOS et al., 2012), além do emprego na indústria de alimentos e farmacêutica (DA SILVA et al., 2012), (GUHMANN et al., 2012). Sua integração com dispositivos microfluídicos é promissora pelo fato da microfluídica utilizar canais, com pelo menos uma das dimensões na ordem de 10^{-6} m, que permitem a passagem de fluídos com volumes que podem variar de nano a picolitros, reduzindo o uso de reagentes e amostras. Além disso, a aplicação da microfluídica no desenvolvimento de dispositivos LOC vem contribuindo bastante para desenvolvimentos nas áreas médica, biológica, ambiental, farmacêutica, alimentícia e até mesmo na área eletrônica (JOKERST; EMORY; HENRY, 2012), (KHANDURINA; GUTTMAN, 2002), (MARLE; GREENWAY, 2005), (RIVET et al., 2011), (CHENG; WU, 2012), estando atualmente na fronteira de conhecimento nos desenvolvimentos de nanociência e nanotecnologia. Estes dispositivos oferecem como vantagens, separações e detecções com alta resolução, sensibilidade, diminuição no tempo de análise e baixo custo envolvido (WHITESIDES, 2006).

Neste trabalho, alinhamos um microcanal sobre microeletrodos interdigitados, focando o estudo em parâmetros que interfiram na nanoestruturação de filmes

automontados (LbL, do inglês “*layer-by-layer*”) no interior do microcanal. Geralmente, a fabricação de eletrodos interdigitados e microcanais em grandezas $\leq 30 \mu\text{m}$ requer o uso de equipamentos específicos e boas facilidades de salas limpas para os processos litográficos envolvidos. Como não dispomos destes, contamos com o apoio e facilidades do laboratório de microfabricação (LMF) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas (SP).

A deposição de filmes ultrafinos sobre os eletrodos interdigitados foi realizada através da técnica LbL, pelo fato da técnica oferecer a vantagem da incorporação de diferentes materiais em multicamadas nanoestruturadas, cuja arquitetura é determinada pela sequência de deposição do filme (DECHER, 1997). A incorporação desta técnica à microfluídica possibilita a deposição de polieletrólitos em dispositivos nanofluídicos (DEROCHER et al., 2010), além de facilitar o processo de selagem nos dispositivos que trabalhamos. Nesta dissertação, demos continuidade ao trabalho iniciado pelo aluno de Doutorado, C.A.R DANTAS (2009), com a diferença de trabalharmos com a ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc), poli(cloridrato de alilamina) (PAH) e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(estireno sulfonado) (PEDOT:PSS), além da verificação de parâmetros envolvidos na nanoestruturação dos filmes automontados no interior de microcanais. A escolha pela ftalocianina deve-se a suas propriedades (CLAESSENS; HAHN; TORRES, 2008) e ao fato de termos trabalhado anteriormente com esta classe de materiais, sendo extensivamente estudadas e aplicadas em sensores químicos, eletroquímicos, materiais ativos de dispositivos fotovoltaicos, biossensores, e dispositivos em eletrônica orgânica (ERBAHAR et al., 2012), (ÇEKEN; KANDAZ; KOCA, 2012), (SUN, 2012), (WANG; XU; CHEN, 2005), (SINGH et al., 2012). O PEDOT:PSS é um polímero condutor bastante utilizado em dispositivos por

apresentar uma alta condutividade elétrica e ser comumente empregado em dispositivos optoeletrônicos (OUYANG et al., 2005), sensores químicos e biológicos (NIKOLOU; MALLIARAS, 2008).

A pesquisa aqui realizada com a deposição de filmes automontados de PAH/CuTsPc e PAH/PEDOT:PSS no interior de microcanais abriu novas perspectivas em relação à possibilidade de desenvolvimentos futuros para a integração desejada (seção 5). O monitoramento do crescimento do filme foi realizado através das técnicas de espectroscopia UV-vis e impedância elétrica. Além destas, a espectroscopia Raman foi empregada para verificar a uniformidade dos filmes, e ainda confirmar sua presença no interior do microcanal após uma lavagem extensiva com água ultrapura. Ressaltamos que na literatura encontramos trabalhos semelhantes sobre a nanoestruturação de materiais em dispositivos microfluídicos, detalhado nas seções 1.1.3 e 2.3.1, mas nenhum relacionado ao tipo de aplicação proposta.

Na seção 1.1.0 apresentamos uma breve introdução sobre o estudo realizado, com síntese da literatura. As técnicas de caracterização utilizadas podem ser vistas nas seções 1.1.4 a 1.1.6, e os detalhes da fabricação dos filmes ultrafinos no interior do microcanal são apresentadas na seção 2.0, bem como os materiais utilizados. Os resultados e discussões são apresentados na seção 3.0, finalizando a dissertação com as conclusões na seção 4.

1.1.0 – Fundamentos teóricos

1.1.1 – Microfluídica

A microfluídica trabalha com canais na ordem de 10 a 100 μm , permitindo a passagem de fluidos com volumes que podem variar de 10^{-9} a 10^{-18} litros, sendo uma área emergente e que vem proporcionando grande avanço no desenvolvimento

tecnológico e científico nesses últimos anos. Permite realizar separações e detecções com alta resolução e sensibilidade, diminuição no tempo de análise, além do baixo custo envolvido (WHITESIDES, 2006), (JOKERST; EMORY; HENRY, 2012), (RIVET et al., 2011). Estas vantagens e a possibilidade de miniaturização de dispositivos têm contribuído positivamente para desenvolvimento de biossensores (PRAKASH; PINTI; BHUSHAN, 2012), análise de DNA (PARTON et al., 2013), (SUN; KWOK, 2006) e dispositivos nanofluídicos (PIRUSKA et al., 2010), entre outros. Adicionalmente, o desenvolvimento de processos litográficos (BALCIUNAS et al., 2012), (COLTRO et al., 2007) e a integração da microeletrônica à tecnologia microfluídica (BURDALLO et al., 2012) possibilitou a evolução dos dispositivos fabricados, sendo os *lab-on-a-chip* uma das vertentes de maior destaque desta evolução nos últimos anos.

Brevemente, os *lab-on-a-chip* (LOC) são dispositivos que usam a microfluídica para integrar todas as funções de um laboratório em um único chip, sem a necessidade de um operador altamente qualificado. O princípio envolvido é a integração de testes laboratoriais, incluindo a transferência de amostra, mistura de reagentes, titulação e seleção de materiais em um dispositivo de poucos centímetros quadrados (ABGRALL; GUÉ, 2007), (RIOS; ZOUGAGH; AVILA, 2012). Na década de 90, um grupo de pesquisadores propôs o uso de dispositivos microfluídicos para análises químicas, denominados μ TAS (do inglês *miniaturized total chemical analysis systems*) (MANZ; GRABER; WIDMER, 1990). O processo de miniaturização tem levado a uma crescente integração dos elementos fluídicos com as partes ópticas, elétricas e outros elementos envolvidos nesse tipo de desenvolvimento (CHENG; WU, 2012), (BURDALLO et al., 2012), (NICHOLS et al., 2012). Desde então, os dispositivos *lab-on-a-chip* têm sido usados em diversas áreas (PRAKASH;

PINTI; BHUSHAN, 2012), (MANZ; GRABER; WIDMER, 1990), (DITTRICH; MANZ, 2006), (SOE; NAHAVANDI; KHOSHMANESH, 2012), (CHOW, 2002), com as vantagens microfluídicas de redução do volume de reagentes e descartes, redução nos custos e aumento das velocidades de reação que ocorrem em alguns destes dispositivos.

1.1.2 – “Língua eletrônica”

A “*língua eletrônica*” é um sensor composto por um conjunto de unidades sensoriais capazes de distinguir líquidos muito semelhantes, empregando o conceito de seletividade global, no qual a diferença de resposta elétrica de diferentes materiais serve como uma impressão digital para classificar a amostra analisada (RIUL JR. et al., 2010). Esse tipo de sensor tem sido amplamente utilizado para análise de diversas bebidas e até mesmo em vestígios de impurezas ou poluentes em águas (LEGIN et al., 1997), (SIPOS et al., 2012), (GHOSH et al., 2012). Entre os vários princípios de detecção estão as medidas eletroquímicas (potenciometria, amperometria e voltametria cíclica) (RIUL JR. et al., 2010) e a espectroscopia de impedância (DEL VALLE, 2010), (ALCAÑIZ et al., 2012). Os métodos eletroquímicos são vantajosos no sentido de usarem instrumentação simples e de alta sensibilidade. Entretanto, estes métodos são limitados por necessitarem de espécies eletroativas. Segundo Riul Jr. *et al* (RIUL et al., 2002), a espectroscopia de impedância se mostra mais vantajosa em relação aos métodos eletroquímicos porque o material da unidade sensorial não precisa ser eletroativo, além de não precisar do eletrodo de referência. Na espectroscopia de impedância as medidas são realizadas variando-se a faixa de frequência do sinal aplicado sobre os eletrodos interdigitados cobertos com um filme ultrafino de diferentes materiais (RIUL JR. et al., 2010). Nos trabalhos que envolvem espectroscopia de impedância, o uso de

filmes finos tem sido importante para aumentar a sensibilidade do dispositivo através da interação do analito em solução com esses filmes, e a utilização de materiais com propriedades distintas permite a criação de uma “impressão digital” da solução analisada, similar ao conceito de seletividade global na língua humana (RIUL et al., 2003), (JÚNIOR, 2003).

1.1.3 – Técnica de automontagem *layer-by-layer*

A deposição de filmes ultrafinos sobre os eletrodos interdigitados foi realizada através da técnica LbL. A técnica LbL se destaca na produção de filmes ultrafinos pelo fato de oferecer a vantagem da incorporação de diferentes materiais em multicamadas, cuja arquitetura é determinada pela sequência de deposição do filme (DECHER, 1997). Experimentalmente, a técnica LbL consiste em submergir um substrato previamente limpo em um béquer contendo uma solução de policação, ou poliânion, por um determinado período de tempo (geralmente alguns minutos, variando de substância para substância). Além das soluções de polieletrólitos, o substrato é imerso também em soluções de lavagem para remoção de moléculas que estão fracamente adsorvidas. Todo procedimento LbL descrito anteriormente está esquematizado na Figura 1.1, com a adsorção física de moléculas na superfície do substrato ilustrada por interações eletrostática. Entretanto, neste projeto adaptaremos a técnica LbL para um sistema dinâmico envolvendo microfluídica no interior do microcanal (DEROCHER et al., 2010), (WANG et al., 2011), (LEFAUX; MATHER, 2004), (LAVALLE et al., 2011), permitindo controle na fabricação dos filmes ultrafinos depositados em fluxo.

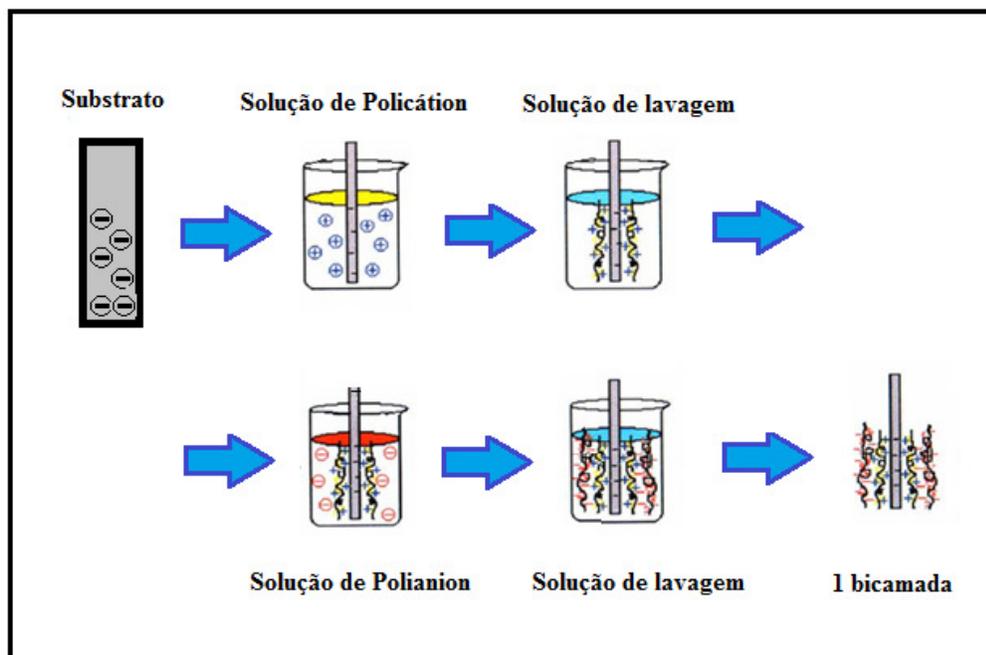


Figura 1.1 Representação esquemática da fabricação de filmes automontados pela técnica LbL (Figura adaptada de (DECHER, 1997)).

Há ainda a técnica LbL dinâmica, que nada mais é que a combinação de princípios LbL com dispositivos fluídicos. É vantajosa por ser relativamente simples na deposição de filmes ultrafinos, com as vantagens oferecidas pela microfluídica. A deposição de filmes nanoestruturados através desta técnica é bem simples, injetando soluções de polieletrólitos em um microcanal com o auxílio de uma bomba de seringa (*syringe pump*) pré-programada com a vazão desejada. A injeção das soluções obedece ao mesmo princípio do LbL convencional, ou seja, alternância de polícatión, solução de lavagem, polianion e solução de lavagem. Em 2011, um grupo de pesquisadores publicou um artigo relativo a está técnica (LAVALLE et al., 2011), e em nosso trabalho buscamos aplicá-la com outros materiais, verificando a variação na taxa de vazão e tempo de deposição no interior de microcanais.

1.1.4 - Espectroscopia de impedância elétrica

A técnica de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) é comumente empregada na caracterização de propriedades elétricas de materiais sólidos, líquidos e dispositivos eletrônicos. Em alguns tipos de materiais sólidos e líquidos (iônicos, semicondutores e dielétricos), a técnica pode ser empregada para investigar as dinâmicas de ligações ou mobilidade de carga no volume ou na superfície (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). É uma ferramenta muito utilizada na área de pesquisa e desenvolvimento de materiais, não degradando amostras, evitando polarização de materiais (caracterizações em corrente alternada em geral são mais rápidas que aquelas em corrente contínua), além de poder ser aplicada em medidas envolvendo transporte de massa e corrosão, entre outras coisas (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

A técnica de EIE consiste basicamente em dispor a amostra do material entre dois eletrodos metálicos, aplicar um estímulo elétrico e analisar a resposta obtida. O procedimento padrão, geralmente, é utilizar um sinal senoidal, e medir a parte real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. O espectro da impedância de dispositivos formados geralmente é apresentado em relação a algum dos parâmetros medidos em função da frequência, mas pode ser analisado de maneira mais complexa dependendo da aplicação e análise desejadas (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). As informações obtidas de um espectro de frequência podem ser classificadas em duas categorias: (i) uma relacionada aos parâmetros apropriados ao material, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentração e equilíbrio de cargas, taxa de geração e recombinação de cargas, (ii) outra relacionada aos parâmetros entre a interface,

material e eletrodo, tais como a capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão e injeção e acumulação de cargas (CHINAGLIA et al., 2008). Novamente, apesar das medidas serem simples e relativamente rápidas, as análises são complexas, e geralmente circuitos elétricos equivalentes são empregados para auxiliar as análises e interpretações envolvidas. Neste trabalho, o sistema formado por eletrodos interdigitados recobertos com filmes finos é descrito pelo circuito elétrico equivalente ilustrado na Figura 1.2 (TAYLOR; MACDONALD, 2000).

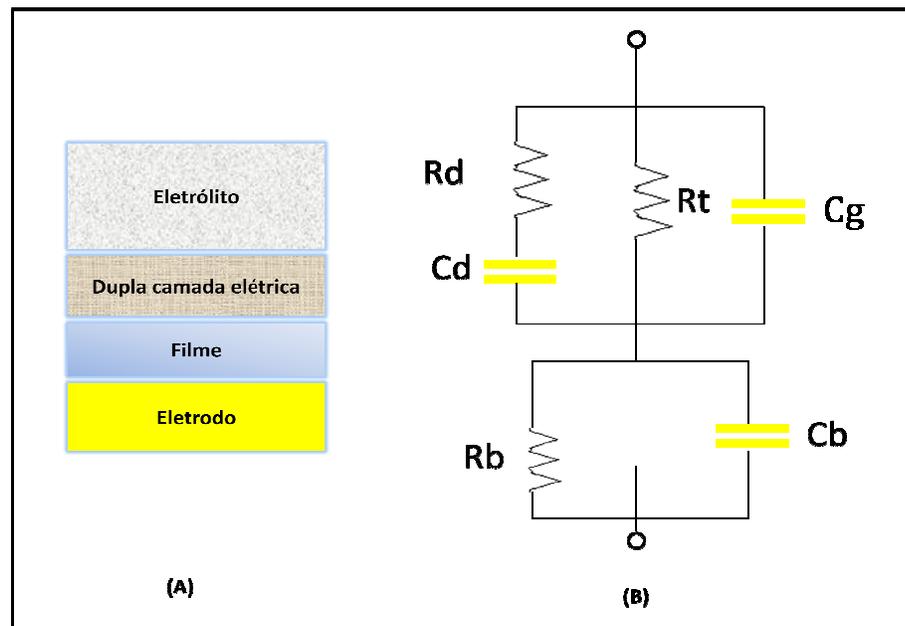


Figura 1.2 (A) Vista frontal do eletrodo recoberto com filme; (B) uma aproximação do circuito equivalente, sendo R_d = resistência da dupla camada elétrica, C_d = capacitância da dupla camada elétrica, R_t = resistência de transferência de carga, C_g = capacitância geométrica, R_b = resistência do filme recobrindo os eletrodos e C_b = capacitância do filme recobrindo os eletrodos.

Através do modelo de circuito elétrico equivalente descrito anteriormente, podemos analisar curvas de capacitância em função da frequência. A Figura 1.3

demonstra que a dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito é predominante nas regiões de baixa frequência, enquanto a condutância da solução e eletrodos recobertos com filmes finos governa a região de frequências intermediárias e, por fim, a região de altas frequências está relacionada à geometria do eletrodo (TAYLOR; MACDONALD, 2000).

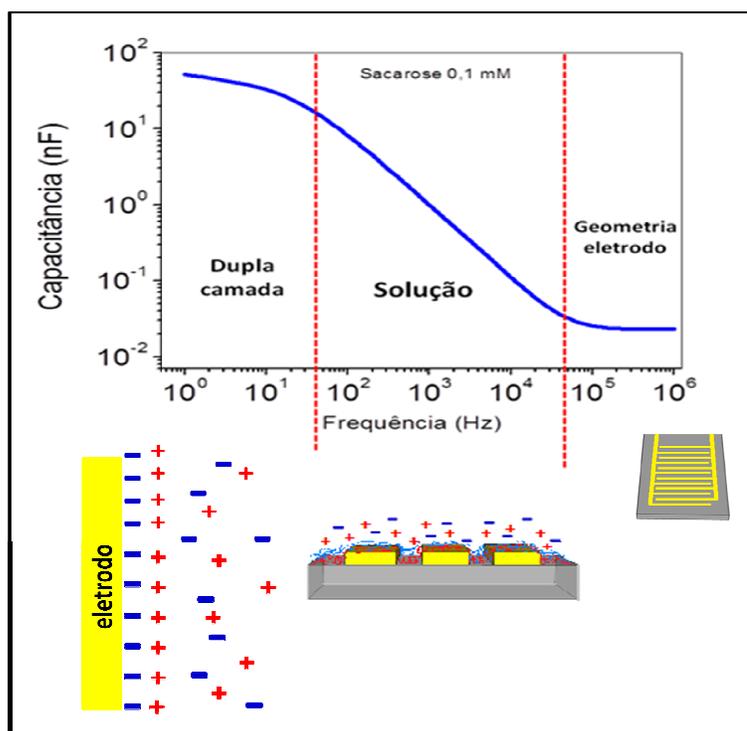


Figura 1.3 Ilustração esquemática da Capacitância *versus* Frequência.

1.1.5 – Espectroscopia UV-vis

Um grande número de espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas pode ser determinado quantitativamente através da espectrometria de absorção molecular nas regiões espectrais do ultravioleta e do visível (UV-vis). A técnica de absorção no UV-vis possibilita obter informações sobre a absorção de uma amostra quando ela é

inserida no caminho ótico de um feixe de luz (HOLLER et al., 2009). O aparelho utilizado para a caracterização espectroscópica é um espectrofotômetro, e quando a radiação proveniente de uma fonte de luz no aparelho, em uma faixa de comprimento de ondas de 190 a 1000 nm, incide sobre a amostra, o aparelho mede o quanto de luz foi absorvido pelo material. Ao atingir a amostra, se essa radiação possuir energia suficiente para promover elétrons do estado fundamental para seu estado de maior energia (estado excitado) provocará transições eletrônicas. Consequentemente, os comprimentos de onda das bandas de absorção estão associados com os tipos de ligações da espécie em estudo. Em filmes automontados a espectrometria de UV-vis tem por objetivo monitorar o crescimento das monocamadas adsorvidas, percebida através de um aumento na absorbância das bandas características do material estudado (PATERNO; MATTOSO; OLIVEIRA JR, 2001).

1.1.6 – Espectroscopia Raman

Em 1932, o físico indiano C.V. Raman recebeu o prêmio Nobel de física por ter verificado experimentalmente o espalhamento inelástico de luz na matéria (HOLLER et al., 2009). Os fótons incidentes sofrem o espalhamento com as moléculas do material, resultando em deslocamentos de energia que estão relacionados com as estruturas químicas do material em análise. A espectroscopia Raman é uma técnica utilizada para obter informações específicas da composição molecular de um material através da posição e da intensidade dos picos vibracionais observados no espectro obtido (HOLLER et al., 2009), (DE FARIA; SANTOS; GONÇALVES, 1997).

A instrumentação da espectroscopia Raman é formada basicamente por três componentes: uma fonte de laser, sistema de iluminação da amostra e um

espectrômetro. Os lasers são utilizados na espectroscopia Raman por apresentar altas intensidades que são necessárias para produzir o espalhamento Raman com intensidade suficiente para ser medido com uma relação sinal-ruído razoável. Os cinco lasers mais utilizados na espectroscopia Raman estão listados na tabela 1 adaptada de (HOLLER et al., 2009).

Tabela 1 – Algumas fontes de laser usuais para espectroscopia Raman.

Tipo de laser	Comprimento de onda (nm)
Íon argônio	488 ou 514,5
Íon criptônio	530,9 ou 647,1
Hélio-neônio	632,8
Diodo	785 ou 830
Nd-YAG	1064

Neste trabalho, a técnica de espectroscopia Raman foi empregada em colaboração com o Prof. Dr Carlos J.L. Constantino (FCT – UNESP) para confirmar a presença dos filmes ultrafinos no interior do microcanal, através dos espectros das amostras da placa de PDMS e dos filmes LbL de PAH/CuTsPc e PAH/PEDOT:PSS. Foi utilizada também para verificar a homogeneidade do filme automontado e a sua presença após sucessivas lavagens do microcanal com água ultrapura.

2.0 – Materiais e Métodos

2.1.0 – Materiais

2.1.1 – Poli(cloridrato de alilamina) (PAH)

O PAH é um polímero catiônico solúvel em água com grupos amino primários para reações químicas. A estrutura do PAH está ilustrada na Figura 2.1. O PAH

fornece um caráter catiônico, bastante utilizado na fabricação de filmes nanoestruturados (YOSHIDA et al., 2012), (FERREIRA et al., 2012), (MORAES et al., 2010), (ZUCOLOTTO et al., 2003).

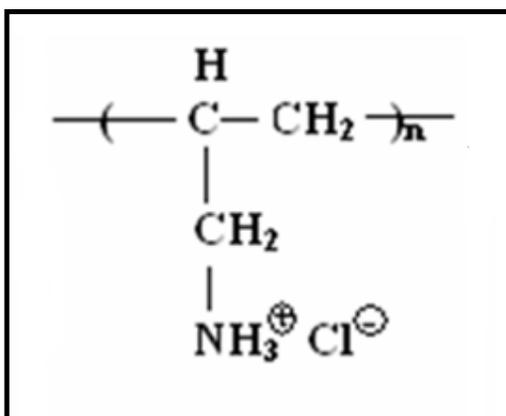


Figura 2.1 Fórmula estrutural da PAH.

2.1.2 – Ftalocianinas

As ftalocianinas formam uma família de moléculas orgânicas planares que podem conter íon de diversos metais no seu centro. A Figura 2.2 (a) ilustra a estrutura planar da ftalocianina, e a Figura 2.2 (b) representa a estrutura planar da ftalocianina metalada, assim denominada devido à substituição de dois átomos de hidrogênio do centro da molécula por átomos de metais. Os átomos de hidrogênio podem incorporar 70 diferentes átomos de metal que podem influenciar em sua característica semicondutora. A Figura 2.3, por exemplo, representa a estrutura planar da ftalocianina tetrasulfonada de cobre, material escolhido para a deposição de filmes ultrafinos em nosso trabalho.

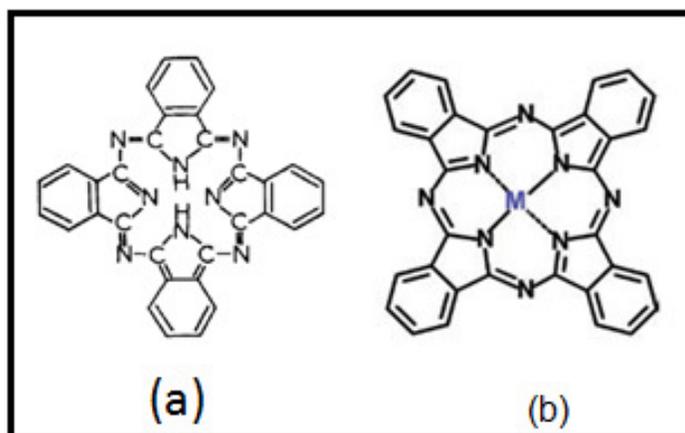


Figura 2.2 (a) Estrutura planar da ftalocianina (HOFFMAN, 1964); (b) Estrutura planar ftalocianina metalada (M = metal) (CLAESSENS; HAHN; TORRES, 2008).

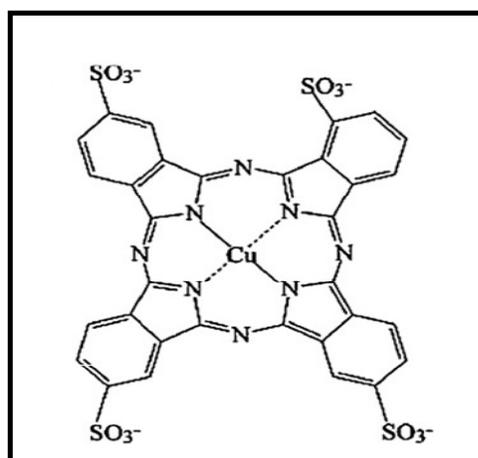


Figura 2.3 Estrutura planar da ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc) (CHAURE et al., 2010).

A descoberta das ftalocianinas metaladas fez com que estes materiais fossem não apenas um atrativo para aplicações como pigmentos e tinturas, mas também um material molecular de interesse na área de eletrônica e optoeletrônica (CLAESSENS; HAHN; TORRES, 2008). Elas despertaram grande interesse na área de desenvolvimento de dispositivos eletrônicos por serem alguns dos primeiros materiais orgânicos a apresentar propriedades intrínsecas de semicondutores

(HOFFMAN, 1964). As ftalocianinas apresentam boa estabilidade térmica e ambiental, características importantes para o desenvolvimento de dispositivos (CLAESSENS; HAHN; TORRES, 2008), e o controle de montagem das ftalocianinas sobre superfícies é essencial para o bom desempenho dos sensores, por isso muitas técnicas tem sido desenvolvidas para a deposição de ftalocianinas em superfícies de dispositivos. Podemos citar, por exemplo, as deposições através da técnica de evaporação térmica (LIN; MA, 2009), Langmuir Blodgett (VALLI, 2005) e automontagem (SANTOS et al., 2007).

2.1.3 – Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(estireno sulfonado) (PEDOT:PSS)

O poli(3,4-etilenodioxitiofeno), PEDOT, é um polímero condutor que pertence à família dos politiofenos e que se destaca por apresentar boa estabilidade química, ambiental, transparência e boa condutividade elétrica (JONAS; SCHRADER, 1991). Geralmente, sua polimerização em uma solução contendo excesso de PSS (poliânion) é necessária para que o poliânion balanceie a carga positiva da cadeia polimérica principal do PEDOT, tornando o material solúvel em água (JONAS; SCHRADER, 1991). A Figura 2.4 esquematiza a estrutura de PEDOT:PSS solúvel em água.

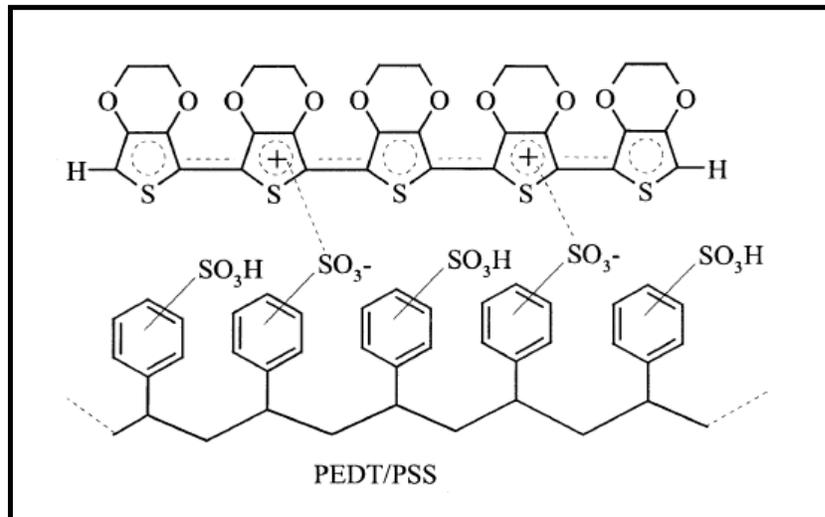


Figura 2.4 Estrutura química do PEDOT:PSS (LOUWET et al., 2003).

Devido à boa condutividade elétrica e estabilidade deste polímero, filmes finos desse material são usados na fabricação de dispositivos optoeletrônicos (OUYANG et al., 2005), sensores químicos e biológicos (NIKOLOU; MALLIARAS, 2008), célula solar (STANIS; LAMBERT; YAKLIN, 2010), entre outras aplicações.

2.1.4 – Polidimetilsiloxano

O polidimetilsiloxano (PDMS) é um polímero que pertence à família de silicones, apresentando unidades repetidas de silício e oxigênio na cadeia principal e grupos orgânicos ligados a átomos de silício por ligações Si-C. A Figura 2.5 ilustra a estrutura química do PDMS, podendo ser observado que o grupo metila se liga ao átomo de silício.

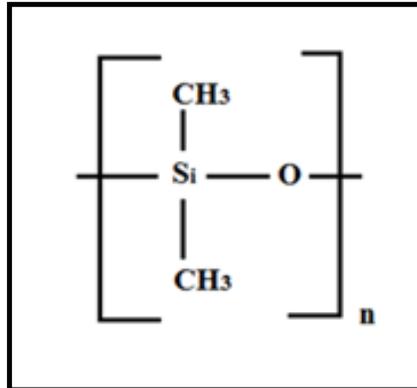


Figura 2.5 Estrutura química do poldimetilsiloxano (PDMS)

O PDMS é um polímero amplamente utilizado na micro e nanofabricação de dispositivos, por possuir boa transparência óptica, permeabilidade de gás, inerte, biocompatível, fácil manuseio, reprodutibilidade e baixo custo envolvido (ZHOU; ELLIS; VOELCKER, 2009). Entretanto, a sua hidrofobicidade pode limitar algumas aplicações em dispositivos microfluídicos, que podem ser contornadas através de um tratamento de plasma de oxigênio para tornar sua superfície hidrofílica (LIANG; GAN; QIU, 2008), (TAN et al., 2010).

2.2.0 – Métodos

2.2.1 – Fabricação dos Chips

Geralmente, a fabricação de eletrodos interdigitados em grandezas $\leq 30 \mu\text{m}$ requer o uso de equipamentos específicos e facilidades de salas limpas para os processos litográficos. Como não dispomos destes na UFSCar, contamos com o apoio e facilidades do Laboratório de Microfabricação (LMF) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas (SP), através do projeto LMF 5331 (aprovado e em andamento). Todo processo de fabricação e *design* dos microeletrodos interdigitados e dos microcanais já vem sendo desenvolvido pelo

aluno de doutorado Cléber Aparecido Rocha Dantas, do programa de Pós em Ciência e Tecnologia de materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), sob orientação do Prof. Riul. Ele tem se concentrado em estudos para facilitar a integração dos microcanais aos microeletrodos, sem a necessidade de muitos passos operacionais durante o processo de fabricação, e nossos estudos são complementares aos dele, no sentido de verificar as melhores condições de fluxo e tempos envolvidos na nanoestruturação de materiais no interior dos microcanais.

2.2.2 – Fotolitografia

A fotolitografia foi desenvolvida pela indústria de microeletrônica nas décadas de 70 e 80 e foi adaptada para a fabricação dos primeiros dispositivos microfluídicos. Esta técnica consiste em transferir estruturas micrométricas, geralmente da ordem de 10 a 100 μm , com diferentes *design* e geometrias para um substrato sólido com o auxílio de radiação UV ou Raios – X (COLTRO et al., 2007). Todo procedimento de fotolitografia utilizado neste trabalho contou com o apoio da técnica Maria H.O. Piazzetta do LMF.

Para este trabalho foram utilizadas lâminas de vidro borossilicato (14 mm x 35 mm), e através da técnica *Spin coating*, ilustrada na Figura 2.6, o HMDSO, promotor de aderência do fotoresiste, foi aplicado sobre o substrato. As lâminas recobertas com HMDSO receberam uma camada do fotoresiste AZ 4210 (positivo), sendo posteriormente alinhadas com uma máscara na fotoalinhadora (ver Figura 2.7), e expostas à radiação UV, adquirindo a imagem do padrão desejado.

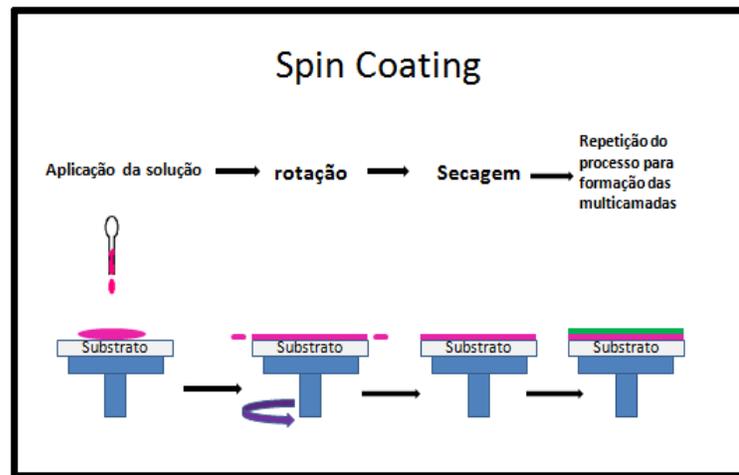


Figura 2.6 Ilustração do processo da técnica *spin coating*.

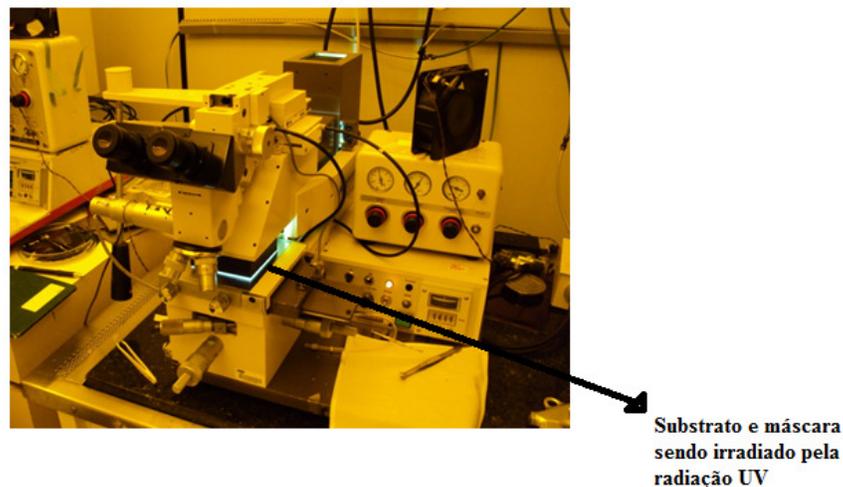


Figura 2.7 Substrato com fotoresiste e a máscara* com o desenho do eletrodo posicionado na fotoalinadora.

O fotoresiste é imerso em um revelador, utilizado para remover as áreas que não foram polimerizadas (fotoresiste negativo), ou remover as regiões que sofreram decomposição (fotoresiste positivo). Para um melhor entendimento desta etapa é necessário saber que um fotoresiste negativo possui cadeias poliméricas que quando expostas a radiação UV sofrem uma reticulação e se tornam insolúveis. Já os fotoresistes positivos podem sofrer fotodegradação quando expostos à radiação

UV e serem facilmente removidos. Ao final das etapas citadas anteriormente, acertamos *design* e geometria pré-determinados pela máscara utilizada.

2.2.3 – Eletrodos interdigitados

Novamente, o processo fotolitográfico foi utilizado para a gravação dos eletrodos sobre o substrato de vidro, ilustrado na Figura 2.8. O substrato após o processo de revelação apresentou áreas exposta (geometria dos eletrodos) e áreas cobertas pelo fotoresiste. Uma fina camada adesiva de Titânio (200 Å) e ouro (1500 Å) é depositada sobre o substrato de vidro através da técnica de “*sputtering*”. Após a metalização, o substrato passou pelo processo de *lift-off*, que nada mais é que deixá-lo imerso por alguns minutos em um recipiente com acetona. Os vidros foram limpos delicadamente com cotonete para a remoção do metal depositado sobre o fotoresiste, restando somente o eletrodo interdigitado metalizado, que foi mergulhado em uma nova solução de acetona para a remoção dos resíduos remanescentes. Os eletrodos foram enxaguados com água Milli-Q e secos com jato de nitrogênio, e posteriormente analisados em um microscópio óptico e com um voltímetro, para verificar se havia curto (dígitos metálicos encostando um no outro), tornando-os descartáveis e sem utilidade para o nosso propósito.

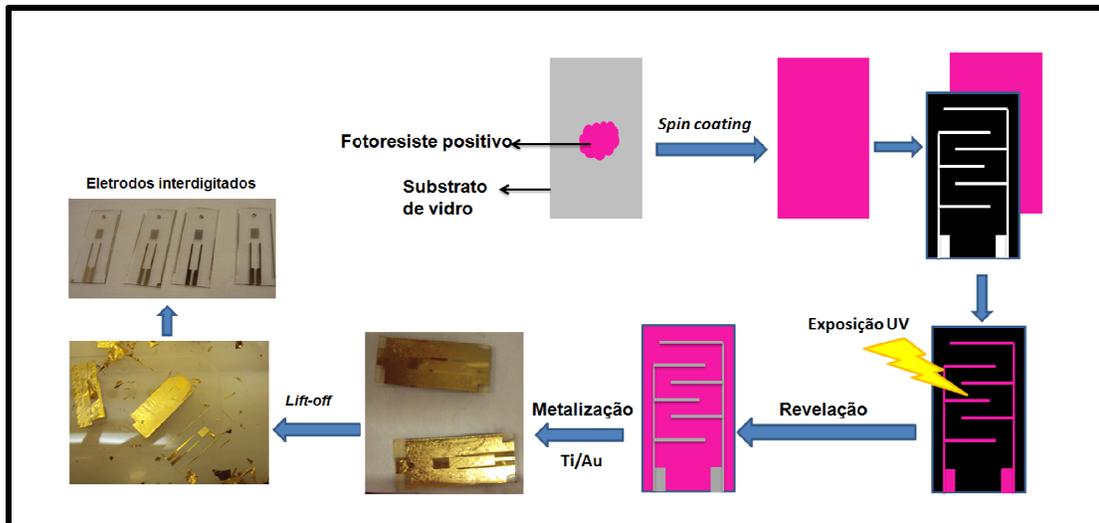


Figura 2.8 Esquema geral do processo de fabricação de eletrodo.

2.2.4 – Fabricação de microcanais em PDMS

Novamente utilizando fotolitografia, fizemos um molde de SU8 (fotossistema negativo) para fabricação do microcanal e os reservatórios de entrada e saída no dispositivo, ilustrados na Figura 2.9.

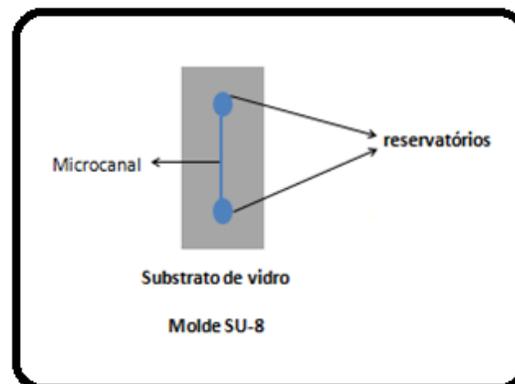


Figura 2.9 Desenho do molde em SU-8 do microcanal e dos reservatórios de entrada e saída.

O PDMS foi preparado através de um Kit da marca *Sylgard*, composto por uma base e um agente de cura na proporção de (10:1). A mistura deste elastômero

comercial, ilustrada na Figura 2.10, foi levada a um dessecador e submetida a vácuo por cerca de 40 a 45 min, até que as bolhas de ar desaparecessem. A mistura foi então cuidadosamente despejada sobre o molde de SU-8, preso em um suporte metálico. As mangueiras foram fixadas utilizando suportes acrílicos, e alinhadas com os reservatórios de entrada (inlet) e saída (outlet) para conectarmos o sistema ao meio externo. Depois que o PDMS foi colocado no molde de SU8, este foi deixado sobre uma chapa aquecedora a 100 °C por 45 min. Após resfriamento, as placas são delaminadas com o auxílio de um bisturi.

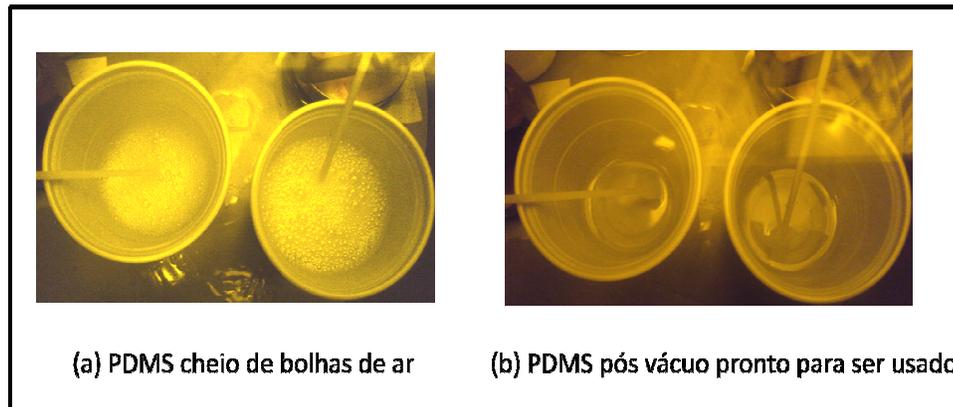


Figura 2.10 (a) PDMS recém preparado (cheio de bolhas); (b) PDMS pós-vácuo, pronto para ser utilizado.

2.2.5 – Selagem do dispositivo

Antes de iniciar o processo de selagem dos dispositivos é necessário a deposição de uma camada de SiO_2 sobre uma região do dispositivo, para melhorar a selagem entre o PDMS e a parte metálica dos eletrodos interdigitados. Um fotoresiste positivo foi espalhado sobre os eletrodos interdigitados, protegendo a região ativa dos dígitos e os conectores com uma máscara. Com as lâminas já irradiadas pelo UV, uma camada de 500 Å de SiO_2 foi depositada através da técnica

de *feixe de elétrons*, passando posteriormente pelo processo de *lift-off* para a remoção do fotoresiste.

Finalizando a fabricação dos eletrodos interdigitados de ouro sobre vidro, e dos microcanais em uma placa de PDMS, realizou-se a selagem dos dispositivos através da exposição dos IDEs e da placa de PDMS com os microcanais em plasma de oxigênio, utilizando o equipamento da Figura 2.11.



Figura 2.11 Equipamento utilizado para expor os substratos a plasma de oxigênio.

A exposição ao plasma foi feita por 15 s, com pressão de 70×10^{-3} torr e potência de 100 W. Após a abertura da câmara de plasma as faces expostas dos dispositivos foram alinhadas com o auxílio de um microscópio óptico, colocadas em contato e levemente pressionadas à mão por alguns segundos, resultando em um processo de selagem irreversível. A Figura 2.12 ilustra a sobreposição do microcanal sobre o eletrodo interdigitado, e a foto do dispositivo já selado.

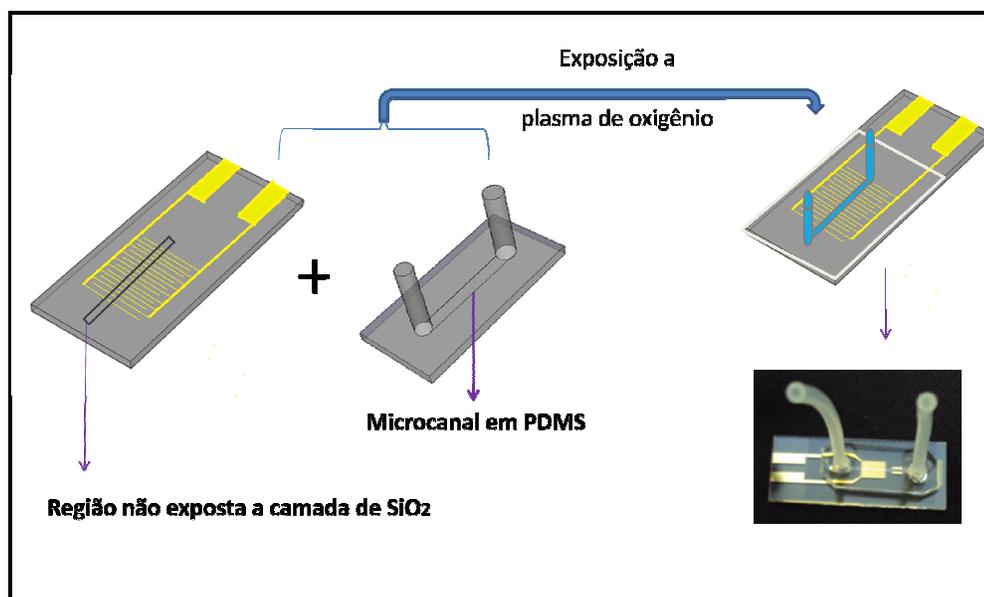


Figura 2.12 Sobreposição do microcanal ao eletrodo interdigitado, e foto do dispositivo já selado.

2.3.0 – Filmes automontados

Através da técnica de automontagem, as lâminas de vidro com eletrodos interdigitados foram recobertos com filmes ultrafinos. Os filmes de PAH/CuTsPc foram obtidos utilizando soluções aquosas de PAH e a CuTsPc nas concentrações de 0.5 mg.mL^{-1} a um $\text{pH} = 8.0$, condições adaptadas (ZUCOLOTTO et al., 2003). Já os filmes de PAH/PEDOT:PSS foram obtidos utilizando soluções aquosas de PAH e PEDOT:PSS nas concentrações de 3 mg.mL^{-1} e 0.1 mg.mL^{-1} , respectivamente, em $\text{pH} = 3.5$ (SMITH et al., 2006). O PAH foi adquirido da *Sigma–Aldrich*, o PEDOT:PSS da *Aldrich* e a CuTsPc da marca *Aldrich* foi gentilmente cedida pelo Professor Dr. Lucas Fugikawa Santos (UNESP – São José do Rio Preto).

As lâminas foram lavadas delicadamente com detergente Extran, enxaguadas abundantemente com água ultrapura ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), de um equipamento Direct-Q5 (MILLIPORE) e secas com jato de ar medicinal. A Figura 2.13 esquematiza o procedimento realizado na deposição de filmes finos sobre eletrodos interdigitados.

A lâmina foi imersa inicialmente em uma solução catiônica (PAH), depois em uma solução de lavagem (água Milli-Q) para a retirada do material não adsorvido, é feito a secagem da lamina com jato de ar, segue para uma solução aniônica (CuTsPc ou PEDOT:PSS), lavagem e secagem. Para o filme de PAH/CuTsPc, o tempo de deposição de cada etapa foi a seguinte: 8 min para o PAH, 30 s de lavagem e 8 min para a CuTsPc. Já para os filmes de PAH/PEDOT:PSS os tempos utilizados foram os seguintes: 15 min para o PAH, 30 s de lavagem e 15 min para o PEDOT:PSS. Neste trabalho foram utilizadas até 7 bicamadas em todas as configurações estudadas.

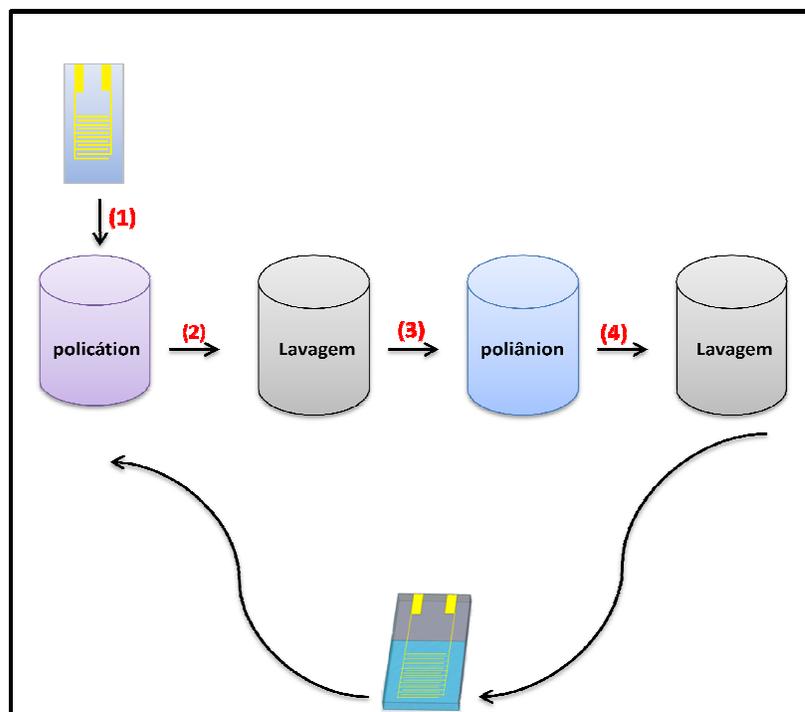


Figura 2.13 Representação esquemática da fabricação de filmes automontados pela técnica LbL.

2.3.1 – Filmes automontados no interior do microcanal

Os filmes LbL em fluxo (“*dynamic LbL film deposition*”) foram depositados dentro do microcanal com o auxílio de uma bomba de microseringa (*syringe pump*) da marca *Cole Parmer*. O primeiro passo foi realizar a limpeza do interior do microcanal através de um fluxo de água Milli-Q, com a posterior secagem do mesmo através de sucção por uma bomba de vácuo. A bomba de seringa deve estar programada com a vazão que será utilizada na passagem dos líquidos dentro do microcanal. Em nosso trabalho, as vazões utilizadas foram de 0 $\mu\text{L/h}$, 200 $\mu\text{L/h}$, 500 $\mu\text{L/h}$ e 1500 $\mu\text{L/h}$. Os tempos de deposição testados para os filmes de PAH/CuTsPc foram de 3 min, 5 min e 8 min. Já para os filmes de PAH/PEDOT:PSS foram de 5 min, 10 min e 15 min. A Figura 2.14 ilustra o procedimento adotado para a deposição do filme no interior do microcanal. A seringa (*Hamilton*) é conectada à bomba de seringa já programada e sua agulha é conectada ao canal de entrada do microcanal com o auxílio de uma ponteira de micropipeta. A solução de polycation é injetada no microcanal com a vazão pré-determinada, e lá permanece em um tempo estabelecido. O líquido é retirado do microcanal e em seguida uma solução de lavagem é injetada, com o auxílio de uma bomba de vácuo. Faz-se vácuo novamente e em seguida a solução de poliânion é injetada. Repetindo o processo de injetar solução de polycation, vácuo, lavagem, vácuo, injetar solução de poliânion, lavagem e vácuo, conseguimos obter filmes ultrafinos nanoestruturados no interior do microcanal, ilustrado na Figura 2.15.

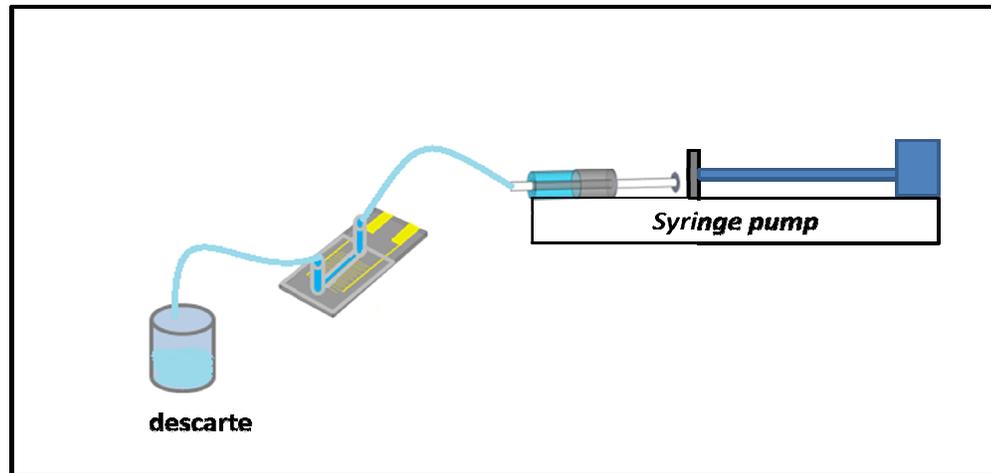


Figura 2.14 Deposição de filme no interior do microcanal com auxílio de uma bomba de seringa.

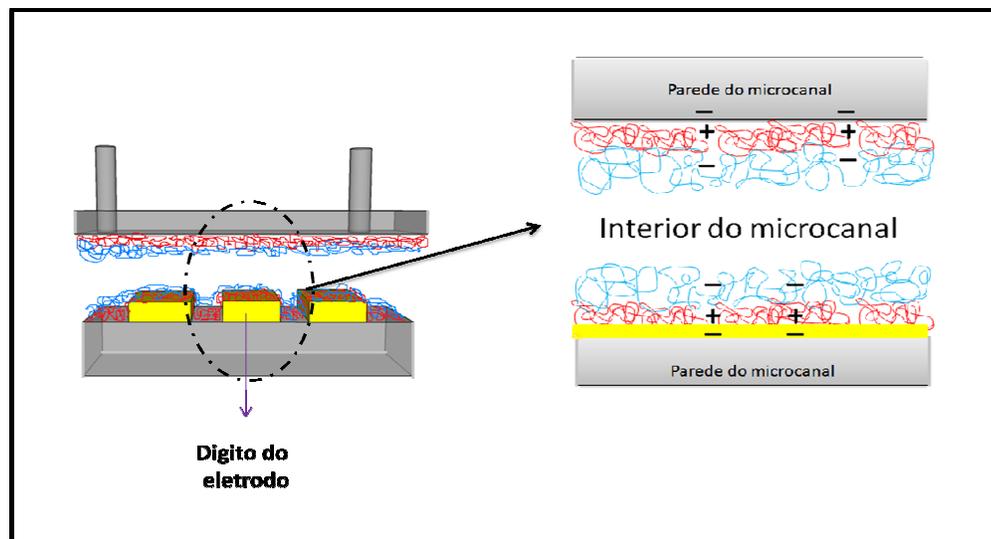


Figura 2.15 Visão de um corte lateral do microcanal com filmes finos no seu interior.

2.4.0 – Caracterização

2.4.1 – Espectroscopia de impedância elétrica

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas em um analisador de impedância Solartron (modelo 1260), em uma faixa de frequência de 1 Hz a 1 MHz, com uma tensão fixa de 20 mV. A espectroscopia de impedância foi

utilizada neste trabalho para monitorar o crescimento do filme através da observação da variação da capacitância elétrica em função da frequência a cada monocamada depositada. Inicialmente, as medidas foram realizadas com água ultrapura para verificar se os eletrodos apresentam algum defeito de fabricação (curto circuito ou falha nas trilhas condutoras), e ainda possíveis vazamentos nos microcanais, que inviabilizariam nosso trabalho. A deposição e monitoramento do crescimento dos filmes automontados foram iniciados apenas após verificarmos os eletrodos e chips devidamente. As deposições de filmes sobre os IDEs foram monitoradas a cada momento que eles eram imersos nas soluções dos polieletrólitos através de um gráfico de capacitância *versus* frequência. Medidas elétricas também foram realizadas para o monitoramento do crescimento dos filmes LbL no interior do microcanal. À medida que o fluxo de soluções catiônica e aniônicas fluía dentro do microcanal, medidas elétricas eram realizadas simultaneamente.

2.4.2 – Espectroscopia UV-vis

As medidas de espectroscopia UV-vis foram realizadas utilizando o espectrofotômetro *Genesys 10 Uv scanning*, da marca *Thermoscientific*. Esta técnica foi empregada em nosso trabalho para comprovar o crescimento do filme ultrafino no interior do microcanal. Para o filme de PAH/CuTsPc, uma lâmina de vidro foi selada a um microcanal onde foram depositados 5 bicamadas. Já para o filme de PAH/PEDOT:PSS foi utilizada uma lâmina de quartzo que foi selada a um microcanal, onde foram depositada 5 bicamadas. Geralmente, as lâminas com filmes LbL são alocadas dentro do porta amostra de uma cubeta do espectrofotômetro e medidas de absorção são realizadas. Em nosso caso, devido às dimensões do chip, eles foram fixados do lado externo do *holder* da cubeta com o auxílio de uma fita adesiva dupla face e os microcanais foram cuidadosamente alinhados no caminho

ótico do aparelho, demonstrado na Figura 2.16, permitindo monitorar o crescimento do filme através do aumento da banda de absorção característica de cada substância analisada.

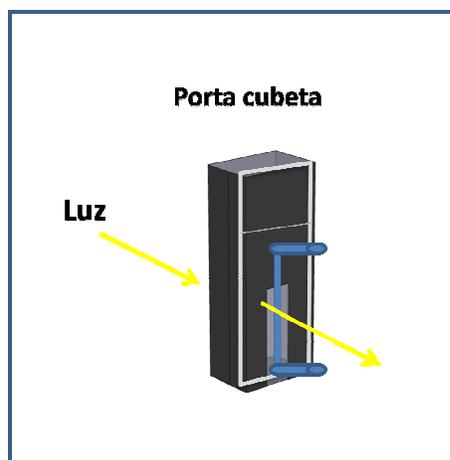


Figura 2.16 Lâmina de vidro ou quartzo com filmes LbL depositados no interior do microcanal, alinhado com o caminho ótico do espectrofotômetro.

2.4.3 – Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada neste trabalho para a verificação da presença do filme no interior dos microcanais, assim como sua homogeneidade. Novamente, este trabalho só foi possível através da colaboração do Professor Dr. Carlos José Leopoldo Constantino (UNESP – Presidente Prudente) e do Dr. Diogo Volpati (na época sob orientação do Prof. Constantino). O equipamento utilizado foi um espectrógrafo micro-Raman (*Renishaw*, modelo in-Via) equipado com um microscópio óptico com ampliação de 500 vezes. Um laser de 633 nm com potência de 2.75 μW medido na amostra, intensidade de 100% e grade com

1800 linhas/mm, foi utilizado para obter os espectros do PDMS e de filmes LbL de PAH/CuTsPc e PAH/PEDOT:PSS.

O primeiro passo foi obter o espectro de PDMS para efeito comparativo com os espectros obtidos de filmes ultrafinos. Para obtenção dos espectros dos filmes automontados, o laser foi focado em cima de um dígito do IDE, que reflete a luz do laser, auxiliando na captação de resposta. Os diversos chips com diferentes parâmetros de deposição foram analisados através do mapeamento linear, além de confirmarmos possibilidades de vazamento na fronteira de selagem dos microcanais. No mapeamento linear, o laser foi programado para percorrer uma distância (-50 μm a 50 μm) no eixo x do microcanal, ilustrado na Figura 2.17.

Os chips que apresentaram melhores resultados de deposição de filmes ultrafinos passaram por um processo de lavagem, injetando água Milli-Q com vazão de 600 $\mu\text{L/h}$ durante 50 min. Com o microcanal seco, novas medidas Raman foram realizadas para verificação da presença do filme após a lavagem.

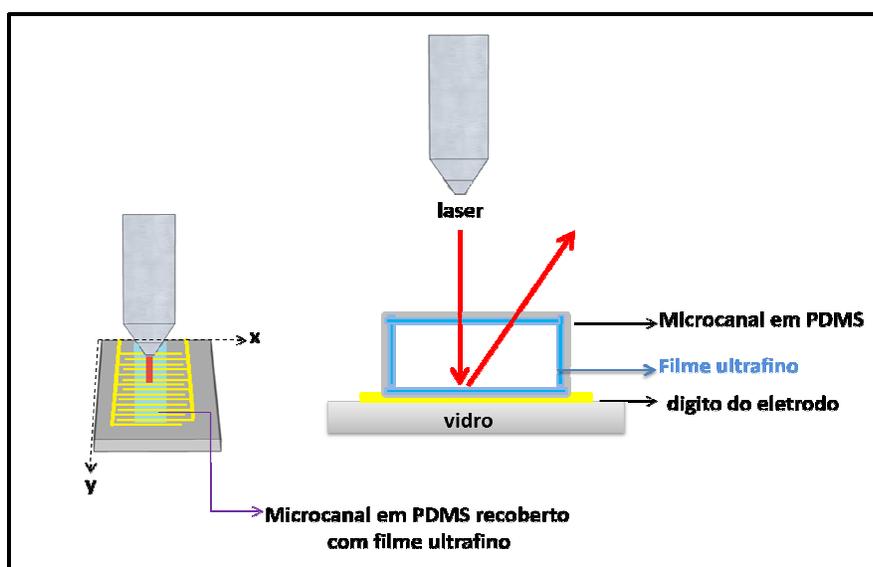


Figura 2.17 Laser incidindo o microcanal e sendo refletido pelo dígito do eletrodo.

3.0 – Resultados e Discussão

3.1 – Monitoramento de crescimento do filme ultrafino através da espectroscopia de impedância

Todos os monitoramentos de crescimento de filmes de PAH/CuTsPc e PAH/PEDOT:PSS foram feitos através da capacitância em uma frequência fixa de 1 kHz a cada monocamada depositada. A cada monocamada depositada, medidas elétricas foram realizadas simultaneamente. Inicialmente, os filmes de PAH/PEDOT:PSS foram depositados estaticamente no interior do microcanal nos tempos de 5, 10 e 15 minutos, ilustrados na Figura 3.1.

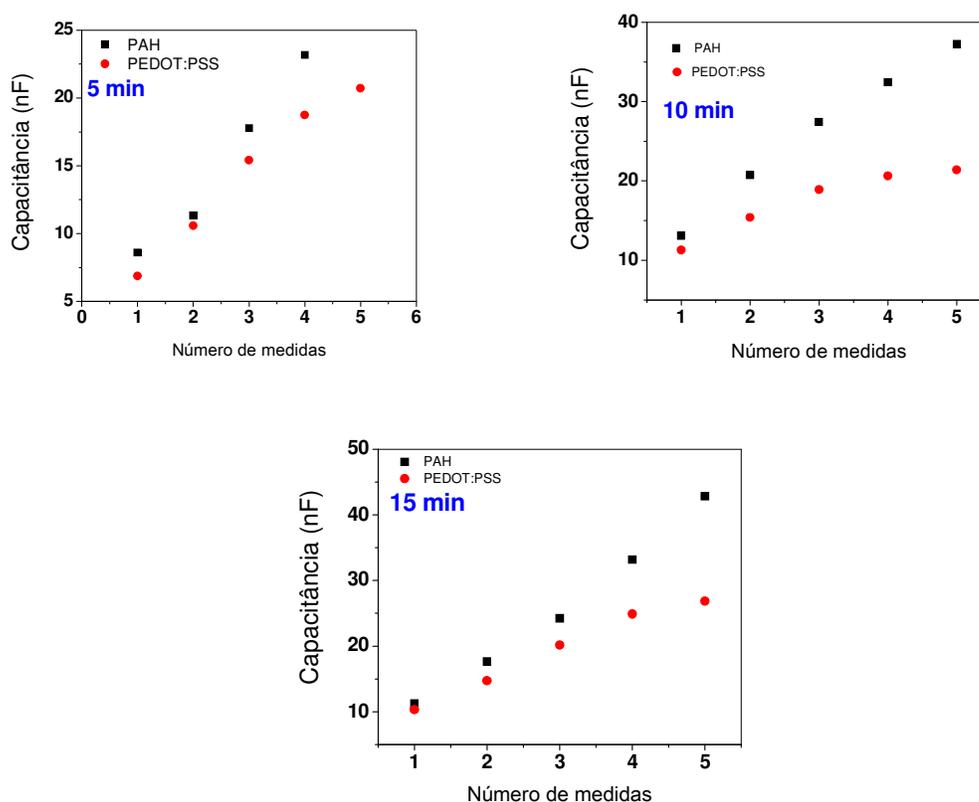


Figura 3.1 Comparação das variações elétricas dos filmes de PAH/PEDOT:PSS a cada monocamada depositado com uma vazão de 0 $\mu\text{L/h}$ nos tempos de 5, 10 e 15min.

Verificamos que o tempo de 15 minutos apresentou mudança significativa nas curvas de capacitância durante o crescimento do filme no interior do microcanal, possivelmente devido à maior quantidade de material agregado sobre os eletrodos interdigitados. Tomando 15 minutos como o melhor tempo para a deposição no interior do microcanal, variamos as taxas de vazões de 0 $\mu\text{L/h}$ para 200, 500 e 1500 $\mu\text{L/h}$. Os resultados de variação de fluxo na deposição de filmes no interior do microcanal indicam que a quantidade de material adsorvido durante a deposição tende a diminuir com o aumento do fluxo, ilustrado na Figura 3.2.

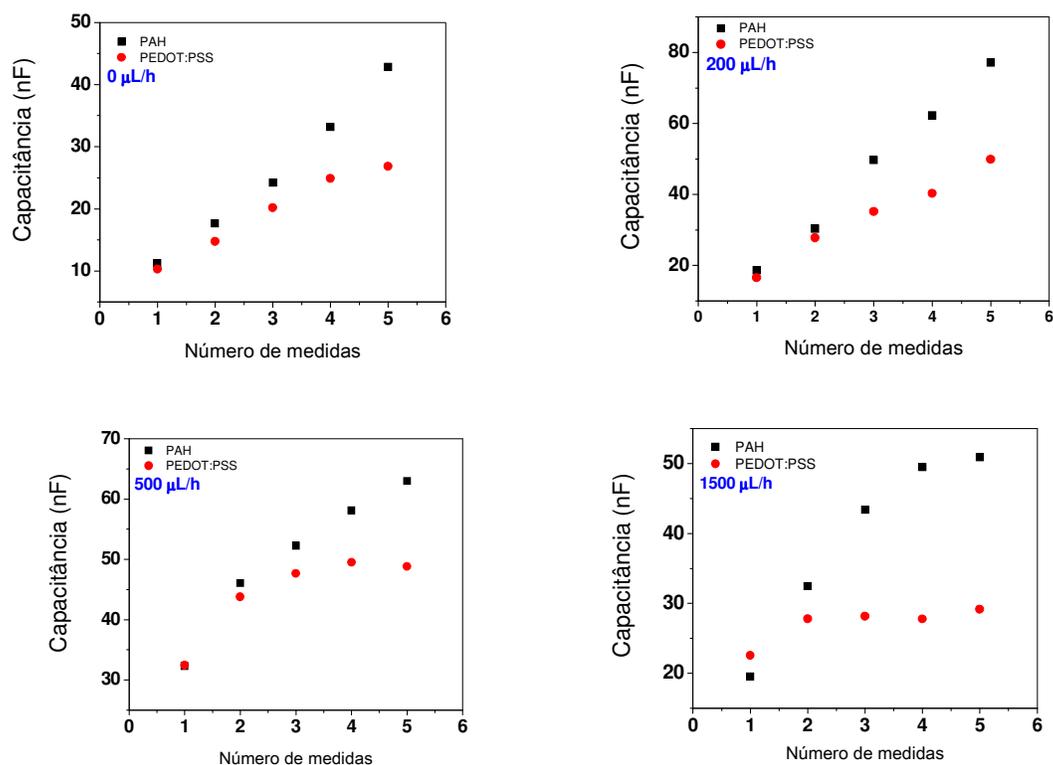


Figura 3.2 Variação elétrica de filmes depositados em diferentes taxas de fluxo (0, 200, 500 e 1500 $\mu\text{L/h}$) em um tempo de 15 min.

Em relação à Figura 3.2, acreditamos que a diminuição de material depositado com o aumento de fluxo é um resultado esperado, pois a movimentação dos polieletrólitos certamente interfere no balanço de forças envolvido na

nanoestruturação de materiais (LEE, 2007). Isto fica evidente com a troca de polieletrólitos, como ilustrado a seguir com os filmes de PAH/CuTsPc.

Os filmes de PAH/CuTsPc depositados no interior do microcanal com uma taxa de vazão de $0 \mu\text{L/h}$ e com tempos de 3, 5 e 8 minutos estão ilustrados na Figura 3.3. No tempo de 8 min a curva de capacitância teve uma maior variação, indicando uma tendência de crescimento linear dos filmes, similar ao comumente observado nas medidas UV-vis (ZUCOLOTTO et al., 2003).

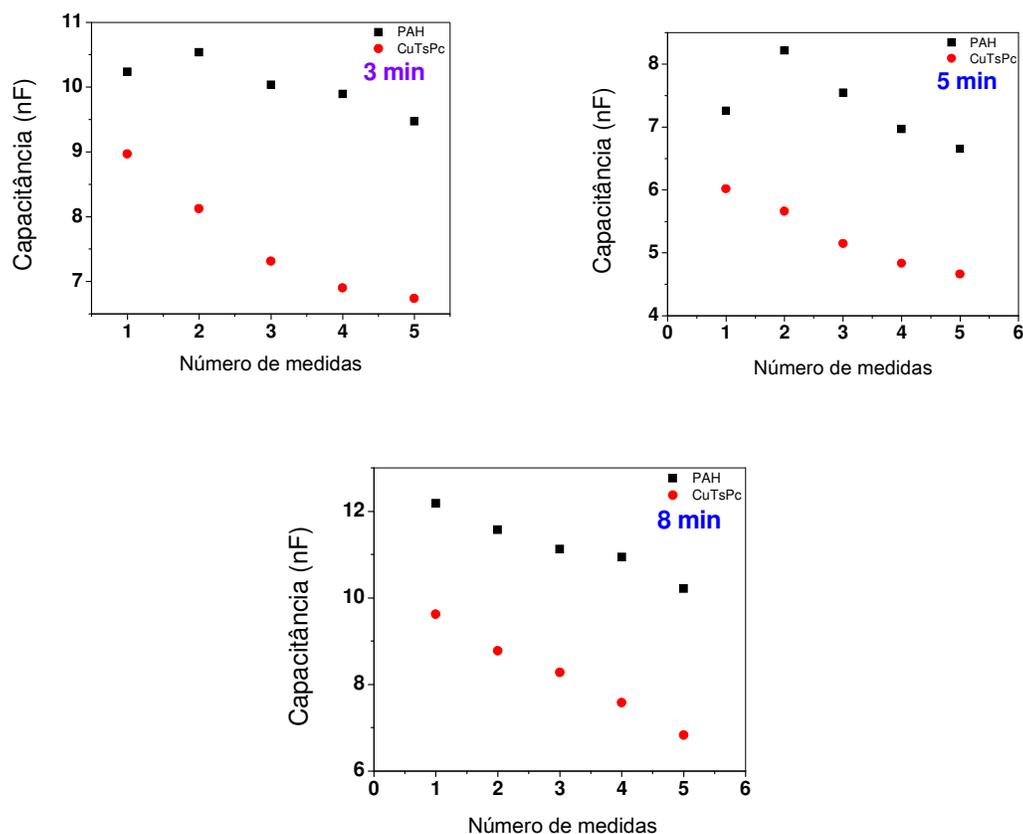


Figura 3.3 Comparação das variações elétricas dos filmes de PAH/CuTsPc depositados com uma taxa de vazão de $0 \mu\text{L/h}$ nos tempos de 3, 5 e 8min.

Considerando o tempo de 8 min como o tempo ideal para a deposição, variamos as vazões de 0 $\mu\text{L/h}$ para 200, 500 e 1500 $\mu\text{L/h}$. Os resultados estão apresentados na Figura 3.4. Ao contrário dos resultados dos filmes de PEDOT:PSS depositados em fluxo, os filmes de PAH/CuTsPc apresentam um comportamento no interior do microcanal contrário ao observado para o PEDOT:PSS, mesmo com o aumento de fluxo. Como os sítios de carga ativos possuem peculiaridades intrínsecas de cada material, acabam sendo fundamentais para a nanoestruturação observada.

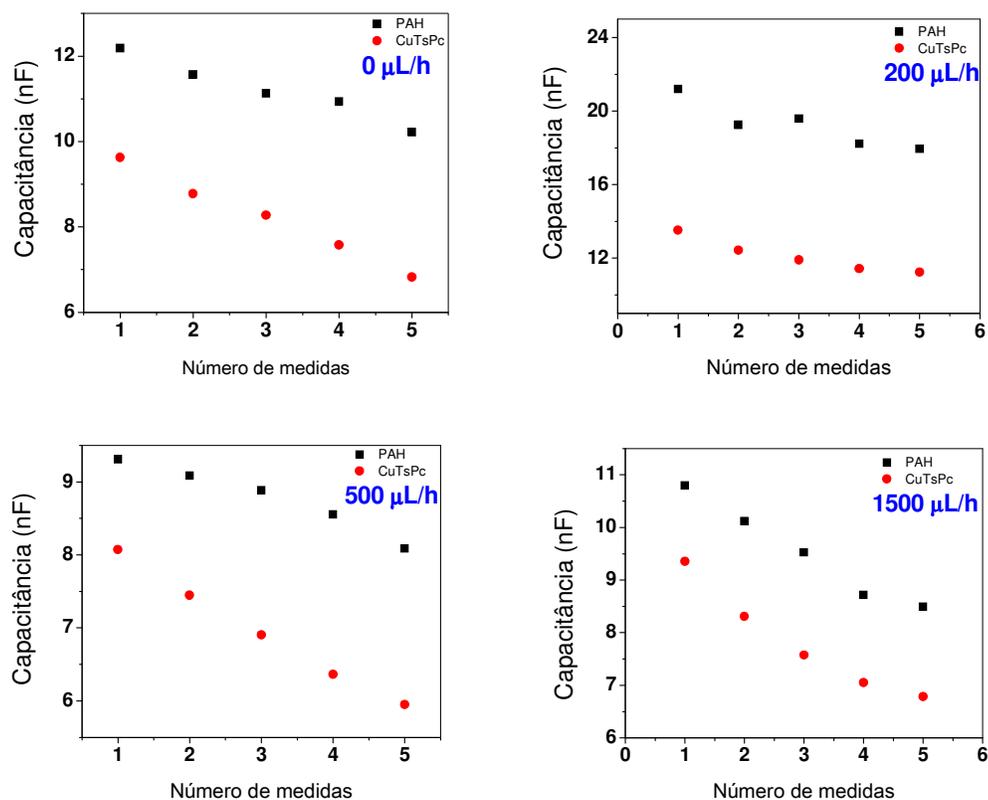


Figura 3.4 Variação elétrica de filmes depositados em diferentes taxas de fluxo (0, 200, 500 e 1500 $\mu\text{L/h}$) em um tempo de 8 min.

Somente para efeito de comparação, filmes de PAH/CuTsPc e PAH/PEDOT:PSS, com 7 bicamadas cada, foram depositados através da técnica

LbL convencional (manualmente) sobre eletrodos interdigitados. A deposição mecânica é melhor que a deposição manual, por apresentar uma velocidade fixa de descida e subida que garante uma maior uniformidade dos filmes (CLARK; HAMMOND, 1998). Entretanto, por falta de disponibilidade do equipamento e por falta de tempo hábil, optamos pela deposição manual. A cada monocamada depositada, medidas elétricas foram realizadas e seus resultados foram confrontados com os resultados dos filmes depositados no interior do microcanal. A Figura 3.5 ilustra o monitoramento do crescimento do filme automontado de PAH/PEDOT:PSS sobre os eletrodos interdigitados e dentro do microcanal. Ambas as deposições foram realizadas no modo estático e com tempo de 15 min para cada polieletrólito.

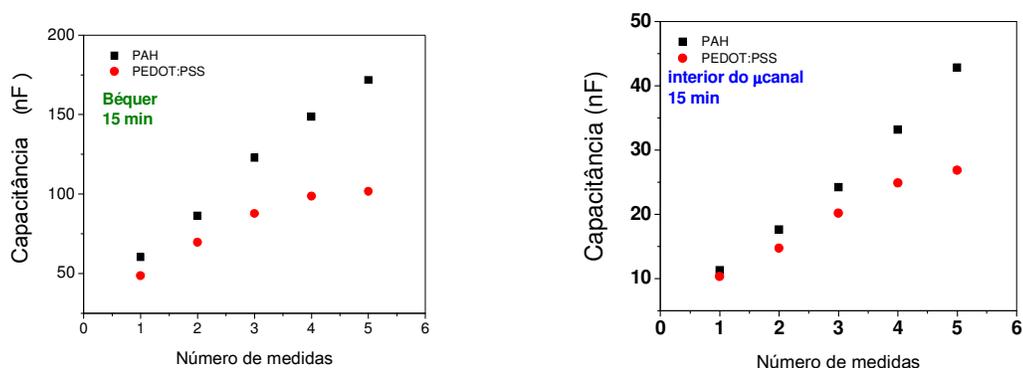


Figura 3.5 Capacitância *versus* número de medidas do filme PAH/PEDOT:PSS sobre eletrodo interdigitado e no interior do microcanal.

As curvas de capacitância, aparentemente, apresentam um mesmo padrão até a quinta camada depositada. Evidentemente, o valor de capacitância da deposição do filme sobre o IDE é maior, se comparada ao valor da capacitância do filme no interior do microcanal, devido à área ativa exposta dos eletrodos.

A comparação de resultados de deposição de filmes de PAH/CuTsPc sobre o eletrodo e no interior do microcanal está ilustrada na Figura 3.6. Para os dois experimentos, o tempo de deposição dos polieletrólitos foi de 8 min e vazão de $0\mu\text{L/h}$ no interior do microcanal. Novamente, o valor da capacitância é maior na deposição sobre o eletrodo devido à área exposta. Ao contrário do observado na Fig. 3.5 com os filmes PAH/PEDOT:PSS, as curvas de capacitância nas monocamadas de CuTsPc nos eletrodos e no microcanal não se assemelham, como ilustrado na Figura 3.6. Apesar da necessidade de novos testes para verificar se realmente a curva da capacitância da CuTsPc no eletrodo mantém o comportamento indicado, se confirmado experimentalmente, então acreditamos que as tendências observadas dependem fortemente das características dos materiais, que influenciarão fortemente o equilíbrio físico-químico de adsorção (LEE, 2007).

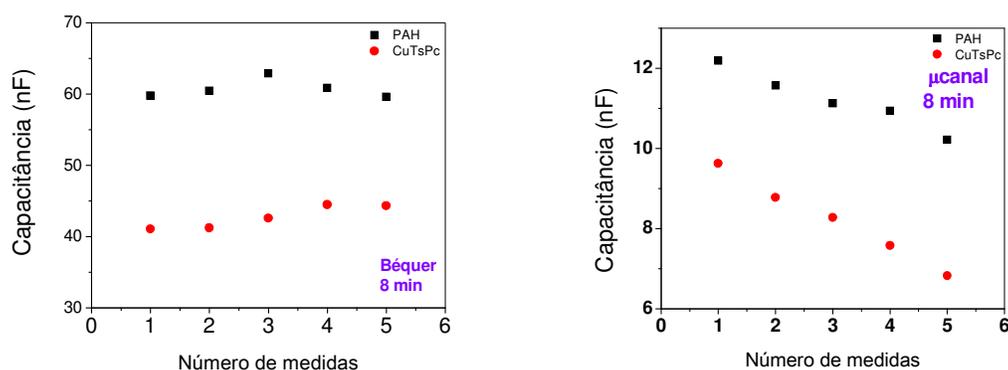


Figura 3.6 Capacitância *versus* número de medidas do filme PAH/CuTsPc sobre eletrodo interdigitado e no interior do microcanal.

3.2 – Monitoramento do crescimento do filme no interior do microcanal através da espectroscopia UV-vis

A técnica de espectroscopia de absorção no UV-vis foi utilizada para complementar e assegurar as medidas apresentadas na seção anterior sobre deposição dos filmes LbL no interior do microcanal. Todas as medidas foram realizadas de acordo com a descrição na seção 2.4.2. Os espectros das soluções de PEDOT:PSS e CuTsPc, e da placa de PDMS, foram registrados (Figuras 3.7 e 3.8), para efeito comparativo na análise dos espectros extraídos do conjunto filmes ultrafinos e microcanal em PDMS.

A Figura 3.7 ilustra os espectros das soluções de PEDOT:PSS e PDMS, e a Figura 3.8 o da solução de CuTsPc.

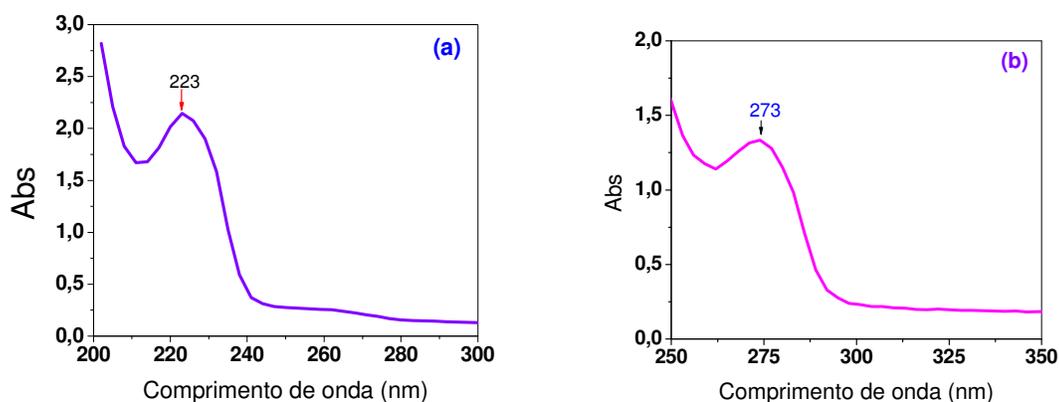


Figura 3.7 Espectros de absorção característicos: (a) solução de PEDOT:PSS; (b) da placa de PDMS.

O PEDOT:PSS geralmente apresenta uma banda de absorção com máximo em torno de 225 nm, relacionada à substituição do grupo fenil na estrutura do PSS (SMITH et al., 2006). O PDMS apresenta bandas de absorção no UV que abrangem a faixa de 185 nm a 300 nm (GRAUBNER et al., 2002), (AURA et al., 2008). Filmes de ftalocianina tetrasulfonada de cobre apresentam bandas em torno de 612 nm e 341 nm. A banda em 612 nm está relacionada à transição eletrônica π - π^* sobre o

centro do macrociclo das moléculas de CuTsPc, denominada de banda Q de dímeros e monômeros de moléculas de ftalocianina. Em 341 nm corresponde à banda Soret da região do anel da ftalocianina (MAHAJAN et al., 2012), (SANTOS et al., 2007), (STORTI, F.C, 2008).

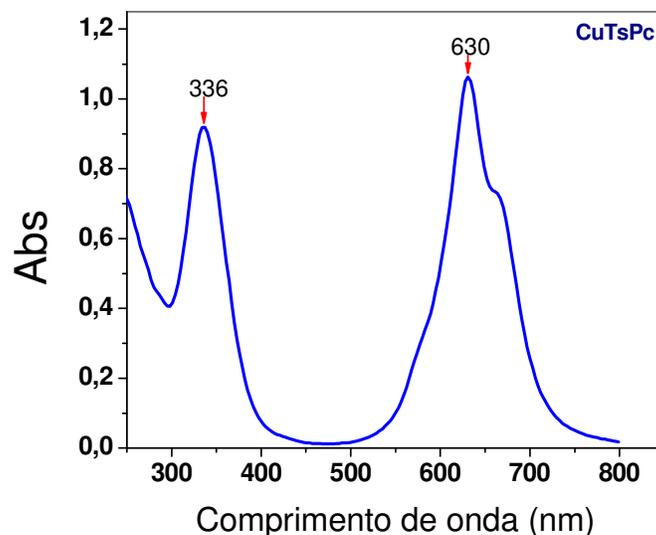


Figura 3.8 Bandas de absorção característica da solução de CuTsPc.

Através da técnica LbL dinâmico foi possível depositar 5 bicamadas de filmes PAH/PEDOT:PSS no interior do microcanal, utilizando uma taxa de vazão de 500 $\mu\text{L/h}$ e um tempo de 15 minutos de deposição para cada polieletrólito. A Figura 3.9 apresenta os espectros de absorção na região UV-vis dos filmes PAH/PEDOT:PSS no interior do microcanal, e a linearidade apresentada na Figura 3.10 comprova o crescimento do filme ultrafino no interior do microcanal, através da absorbância máxima em 223 nm.

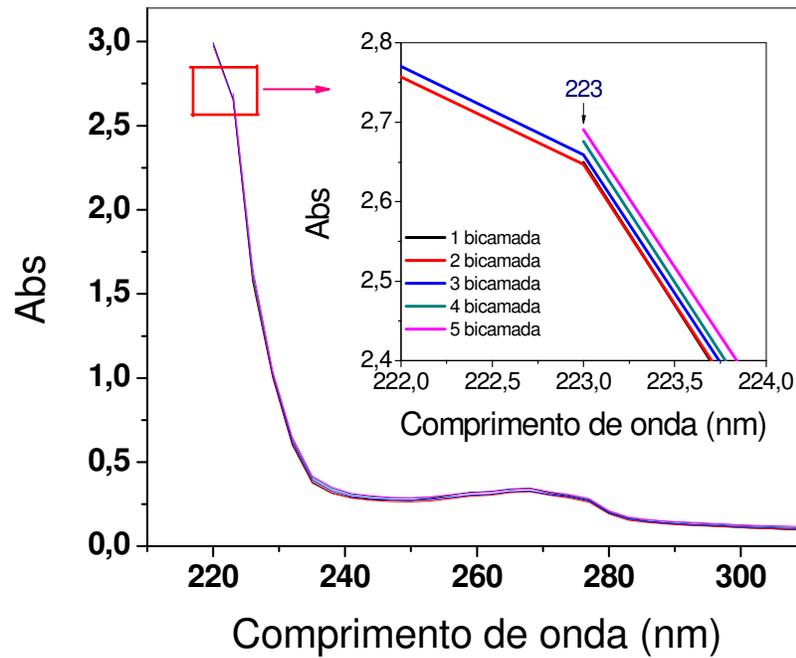


Figura 3.9 Espectros de absorção do filme PAH/PEDOT:PSS dentro do microcanal em PDMS.

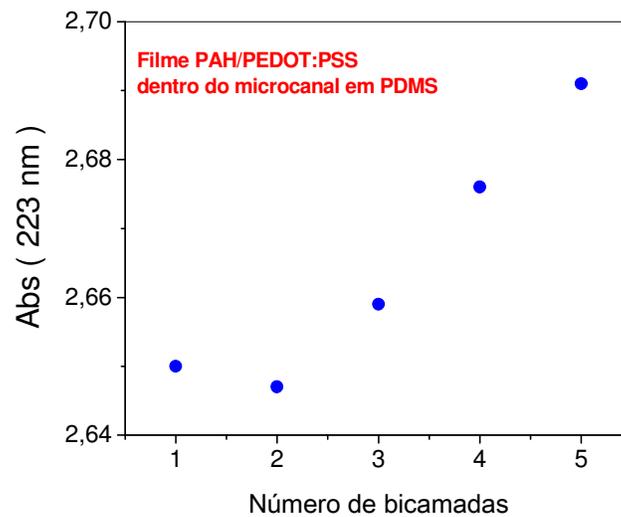


Figura 3.10 Absorbância máxima (223 nm) versus número de bicamadas depositadas de PAH/PEDOT:PSS em um microcanal de PDMS.

Cinco bicamadas de PAH/CuTsPc também foram depositados no interior do microcanal através da técnica LbL dinâmico utilizando uma taxa de vazão de 500

$\mu\text{L/h}$ e tempo de deposição dos políons de 8 min. Os espectros de absorção do filme de PAH/CuTsPc no interior do microcanal estão ilustrados na Figura 3.11. O crescimento linear do filme no interior do microcanal pode ser verificado através da absorção máxima (613 nm) *versus* número de bicamadas depositadas, ilustrado na Figura 3.12.

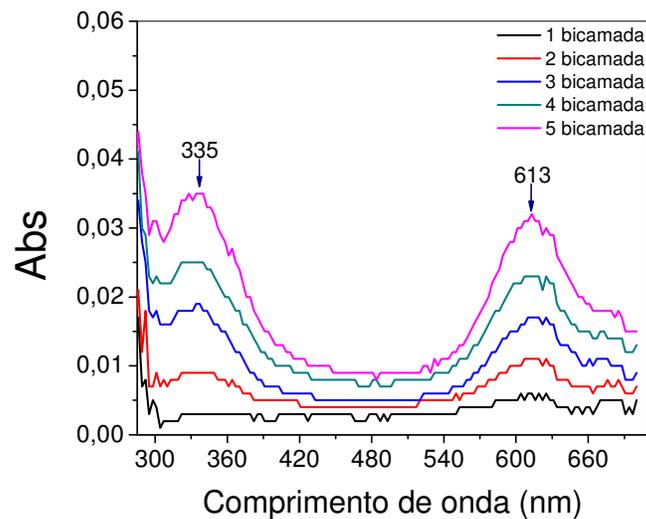


Figura 3.11 Espectros de absorção do filme PAH/CuTsPc dentro do microcanal em PDMS.

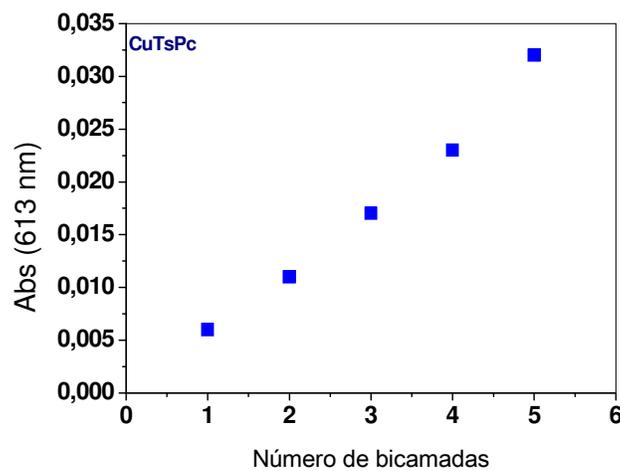


Figura 3.12 Absorbância máxima (613 nm) *versus* número de bicamadas depositadas de PAH/CuTsPc em um microcanal de PDMS.

Em ambos os casos estudados, corroboramos nesta seção as medidas apresentadas com as curvas de capacitância sobre crescimento de filmes automontados no interior de microcanais.

3.3 – Comprovação da presença do filme ultrafino no interior do microcanal através da espectroscopia Raman

Incorporamos a técnica de espectroscopia Raman ao nosso trabalho para realmente comprovar a presença dos filmes no interior do microcanal, verificando ainda sua homogeneidade após uma lavagem extensiva do microcanal com água ultrapura. Utilizando um laser de 633 nm, foi feito um mapeamento linear da placa de PDMS, dos filmes de PAH/PEDOT:PSS e PAH/CuTsPc. Através deste mapeamento obtiveram-se os espectros demonstrados na Figura 3.13.

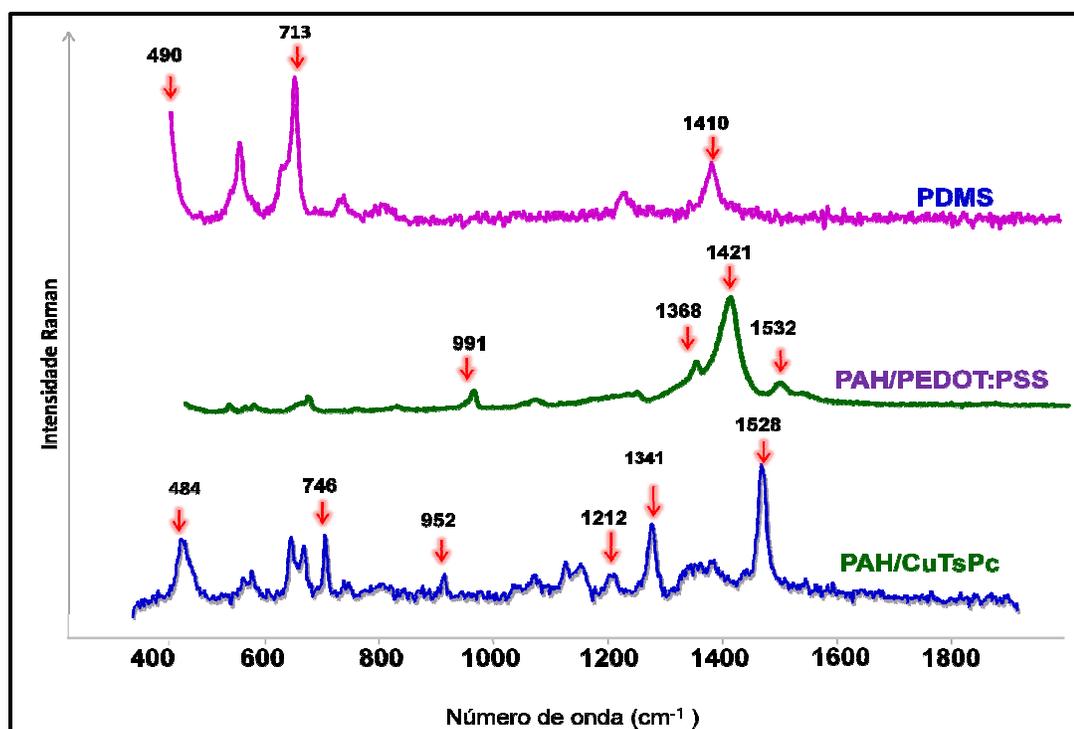


Figura 3.13 Espectros Raman da placa de PDMS, filmes com 5 bicamadas de PAH/PEDOT:PSS e PAH/CuTsPc.

As Tabelas 2 a 4 a seguir listam as atribuições de cada pico nos espectros de espalhamento Raman obtidos.

Tabela 2 – Atribuições das bandas dos espectros de espalhamento Raman do PDMS (DURKIN; EDIGER; PETTIT, 1998), (JAYES et al., 2003).

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
490	Si-O estiramento
713	Si-C estiramento
1410	C-H vibração assimétrica

Tabela 3 – Atribuições das bandas dos espectros de espalhamento Raman do PEDOT (FARAH et al., 2012), (GARREAU et al., 1999).

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
991	Deformação do anel de oxietileno
1368	Estiramento C _β -C _β
1421	Estiramento simétrico C _α = C _β (-o)
1532	Estiramento assimétrico C _α = C _β

Tabela 4 – Atribuições das bandas dos espectros de espalhamento Raman da CuTsPc (STORTI, F.C, 2008), (ZUCOLOTTO et al., 2003).

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
484	Deformação anel pirrol; deformação anel.
746	Vibração macrociclo; estiramento anel; anel Pc; C-H wag.
952	Respiração benzeno; estiramento isoindol.
1212	Deformação angular C-H; estiramento (SO ₃) ²
1341	Estiramento isoindol; estiramento pirrol.
1528	C=N estiramento do anel pirrólico;

Foram analisados 12 chips com filmes de PAH/PEDOT:PSS e PAH/CuTsPc com diferentes parâmetros de deposição. Todos os chips com filme de PAH/CuTsPc deram um bom sinal Raman, ao contrário dos chips com filmes de PAH/PEDOT:PSS, que apresentaram sinal apenas naqueles depositados com tempo superior a 10 min. Dentre os chips analisados, selecionamos os que apresentaram melhor sinal Raman com deposições em fluxo e estática, para compararmos a influência da taxa de vazão na homogeneidade dos filmes.

Esses chips foram submetidos ao teste de lavagem com água Milli-Q com fluxo de 600 $\mu\text{L/h}$ por 50 min para verificar se ocorria a remoção do filme do interior do microcanal. A Figura 3.14 ilustra o mapeamento 3D do filme de PAH/CuTsPc que foi depositado com uma taxa de vazão de 500 $\mu\text{L/h}$ e 8 min de deposição de cada polieletrólito. Um espectro foi tirado antes do teste de lavagem e após a lavagem para todos os chips analisados.

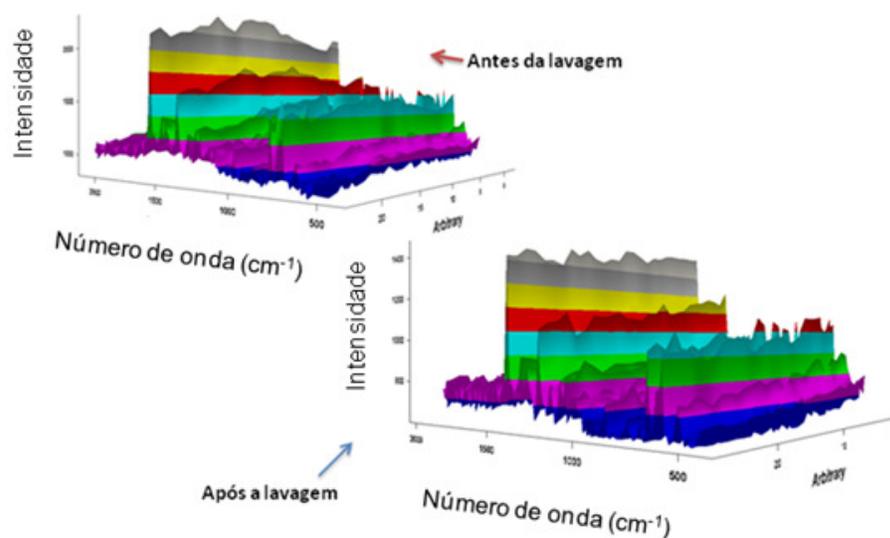


Figura 3.14 Mapeamento 3D antes e pós lavagem do filme PAH/CuTsPc depositado com uma vazão de 500 $\mu\text{L/h}$ em um tempo de 8 minutos.

A Figura 3.15 ilustra o mapeamento 3D antes e pós a lavagem do microcanal com filme LbL de PAH/CuTsPc depositado com taxa de vazão de $0 \mu\text{L/h}$ e tempo de 8 minutos para cada solução de políon.

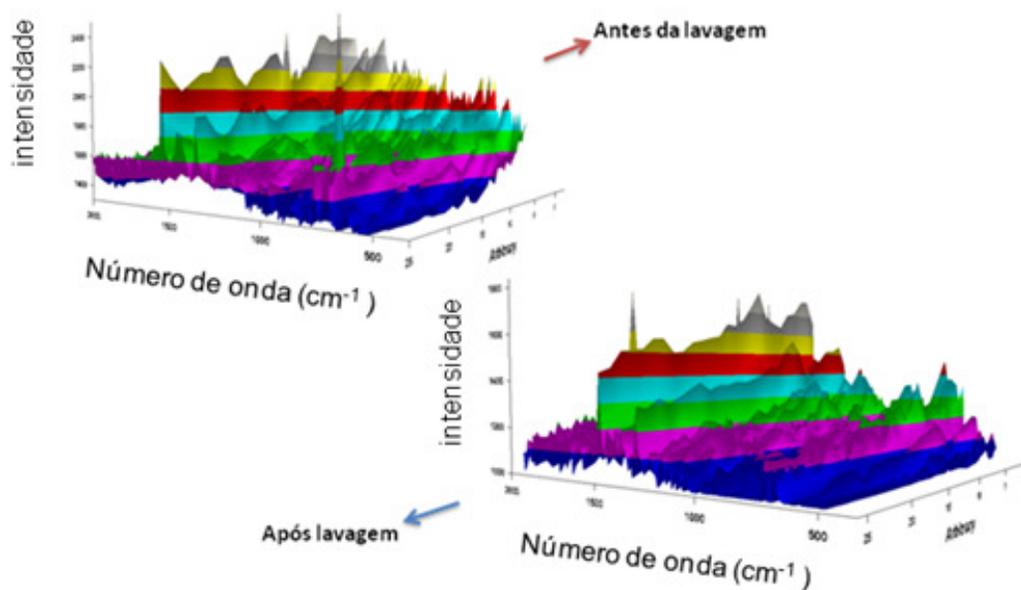


Figura 3.15 Mapeamento 3D antes e pós lavagem do filme PAH/CuTsPc depositado com uma vazão de $0 \mu\text{L/h}$ em um tempo de 8 minutos .

Através dos resultados apresentados nas Figuras 3.14 e 3.15 podemos observar que quando a deposição é feita em fluxo, os filmes LbL apresentaram maior homogeneidade se comparados às deposições estáticas. Adicionalmente, os resultados demonstram que os filmes permaneceram no interior do microcanal mesmo após uma lavagem extensiva com água ultrapura. No caso dos filmes de PAH/CuTsPc depositados de forma estática, eles apresentaram maior uniformidade dos filmes após passarem pelo processo de lavagem.

Testes com filmes de PAH/PEDOT:PSS no interior do microcanal também foram realizados. A Figura 3.16 ilustra o resultado obtido da análise do filme de PAH/PEDOT:PSS no interior do microcanal depositado estaticamente e com tempo de deposição de 15 min para as soluções de polieletrólitos.

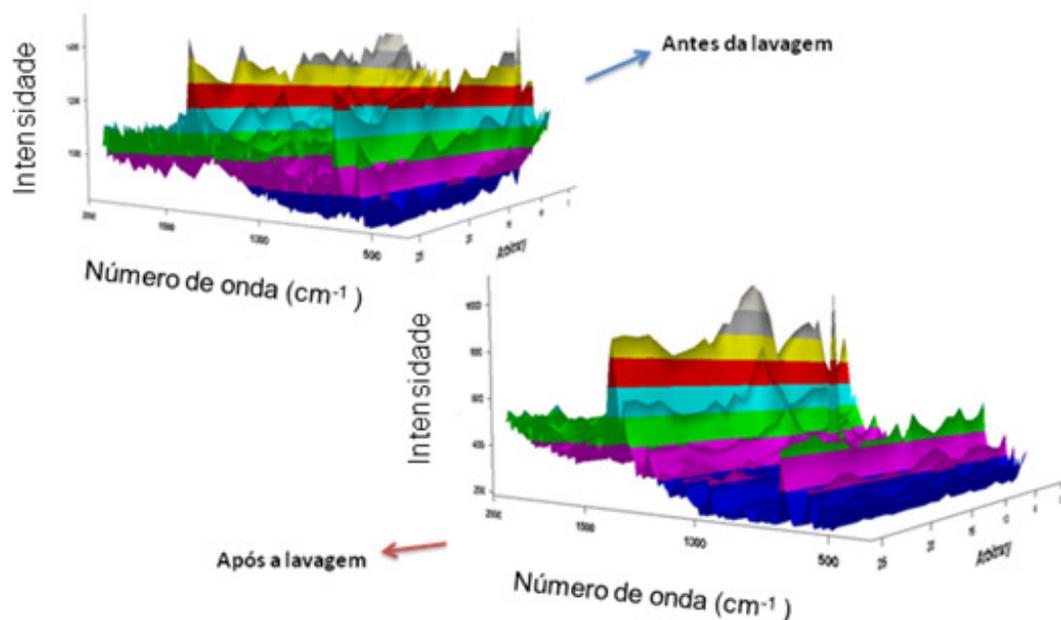


Figura 3.16 Mapeamento 3D antes e pós lavagem do filme PAH/PEDOT:PSS depositado com uma vazão de 0 $\mu\text{L}/\text{h}$ em um tempo de 15 minutos.

A análise do filme de PAH/PEDOT:PSS depositado no interior do microcanal com uma taxa de vazão de 1500 $\mu\text{L}/\text{h}$ e tempo de 15 min para as soluções de poliion esta ilustrada na Figura 3.17. Infelizmente para este chip, os dados após a lavagem não foram salvos.

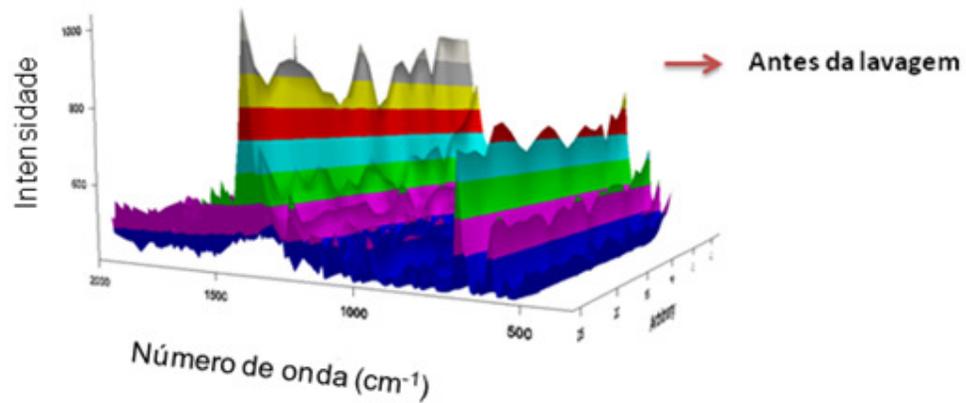


Figura 3.17 Mapeamento 3D antes da lavagem do filme PAH/PEDOT:PSS depositado com uma vazão de 1500 $\mu\text{L/h}$ em um tempo de 15 minutos.

Alguns testes de verificação de vazamento foram realizados através do mapeamento linear na borda do microcanal. A Figura 3.18 ilustra o mapeamento realizado antes e após a lavagem do microcanal contendo o filme automontado PAH/CuTSPc, demonstrando que não houve vazamento. A análise foi realizada no chip com filme de PAH/PEDOT:PSS, confirmando novamente a boa selagem dos dispositivos, demonstrando a eficácia da selagem via plasma.

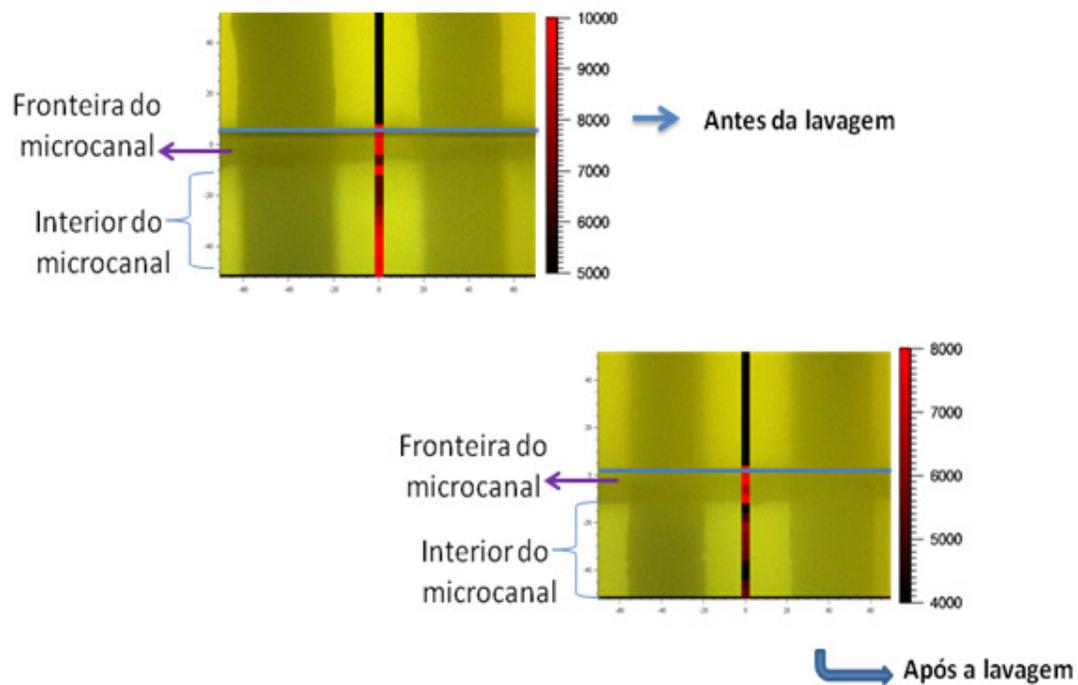


Figura 3.18 Mapeamento linear da borda do microcanal com filme de PAH/CuTsPc depositado com vazão de $500 \mu\text{L/h}$ em um tempo de 8 minutos, para verificação de vazamento ou não.

Os resultados obtidos com as três técnicas de caracterização utilizadas, nos mostram que há a nanoestruturação de filmes ultrafinos no interior dos microcanais, e o crescimento atrelado aos parâmetros estudados como fluxo e tempo de permanência do polieletrólito no microcanal, depende fortemente das características dos materiais escolhidos, que influenciarão fortemente no equilíbrio termodinâmico envolvido na nanoestruturação observada com microfluídica.

4.0 – Conclusões

Podemos concluir através deste trabalho que o primeiro passo é executar uma boa fabricação e selagem dos chips para garantir a integridade dos resultados. Através dos resultados obtidos podemos garantir que a técnica LbL dinâmico foi bem sucedida nas deposições de filmes ultrafinos de PAH/PEDOT:PSS e PAH/CuTsPc em uma configuração que pode ser utilizada como “*língua eletrônica*”. A espectroscopia de impedância pode ser uma ferramenta útil no acompanhamento das variações elétricas que ocorrem a cada monocamada depositada, indicando que os materiais escolhidos estavam sendo adsorvidos sobre os eletrodos interdigitados. Os filmes de PAH/PEDOT:PSS apresentaram variação elétrica maior no modo estático de deposição, já os filmes de PAH/CuTsPc tiveram uma maior variação na deposição em fluxo. De qualquer forma, a análise feita através da espectroscopia UV-vis do chip com filmes de PAH/PEDOT:PSS depositado em fluxo revela que há um crescimento linear do filme LbL no interior do microcanal. As análises com espectroscopia Raman confirmaram a presença de filmes no interior dos dispositivos e nos revelou que filmes depositados em fluxo são mais homogêneos do que os depositados estaticamente. Após o teste de lavagem de filmes no interior do microcanal, a espectroscopia Raman confirma que os filmes ainda permanecem no interior do mesmo, sendo um dado importante para as futuras aplicações do dispositivo.

5.0 – Perspectivas Futuras

Com os dados animadores obtidos ao longo deste trabalho, o próximo passo é o estudo de deposições simultâneas de diferentes filmes ultrafinos no interior de um mesmo microcanal. Através dos melhores parâmetros obtidos neste trabalho, iniciamos estudos neste novo desafio. Alguns testes já foram realizados e felizmente conseguimos obter o fluxo laminar com duas substâncias diferentes (CuTsPc e KMnO_4), demonstrado na Figura 5.1. Há muito que estudar sobre esta nova empreitada, e este desafio será desenvolvido em um projeto de doutorado.

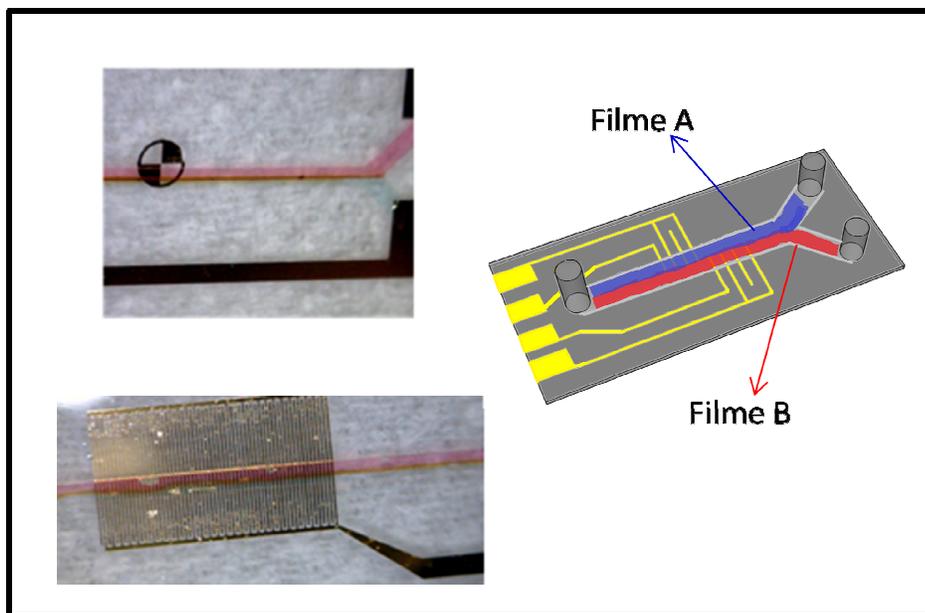


Figura 5.1 Fluxo laminar de CuTsPc e KMnO_4 no interior do microcanal.

6.0 - Referências Bibliográficas

ABGRALL, P.; GUÉ, A.-M. Lab-on-chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem—a review. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, Reino Unido, v. 17, n. 5, p. R15–R49, 1 maio. 2007.

ALCAÑIZ, M. et al. Design of an electronic system and its application to electronic tongues using variable amplitude pulse voltammetry and impedance spectroscopy. **Journal of Food Engineering**, Inglaterra, v. 111, n. 1, p. 122–128, jul. 2012.

AURA, S. et al. Novel hybrid material for microfluidic devices. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Inglaterra, v. 132, n. 2, p. 397–403, 16 jun. 2008.

BALCIUNAS, E. et al. Lithographic microfabrication of biocompatible polymers for tissue engineering and lab-on-a-chip applications. In: POPP, J. et al. (Eds.). **Biophotonics: Photonic Solutions for Better Health Care Iii**. Bellingham: Spie-Int Soc Optical Engineering, 2012. v. 8427.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. [S.l.] John Wiley & Sons, 2005.

BURDALLO, I. et al. Integration of microelectronic chips in microfluidic systems on printed circuit board. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, Reino Unido e Estados Unidos, v. 22, n. 10, p. 105022, 1 out. 2012.

CAMPOS, I. et al. A voltammetric electronic tongue as tool for water quality monitoring in wastewater treatment plants. **Water Research**, Inglaterra, v. 46, n. 8, p. 2605–2614, 15 maio. 2012.

ÇEKEN, B.; KANDAZ, M.; KOCA, A. Electrochemical metal-ion sensors based on a novel manganese phthalocyanine complex. **Synthetic Metals**, Inglaterra, v. 162, n. 17–18, p. 1524–1530, out. 2012.

CHAURE, S. et al. Spectroscopic investigation of sulfonate phthalocyanine to probe enzyme reactions for heavy metals detection. **Journal of Hazardous Materials**, Inglaterra, v. 173, n. 1–3, p. 253–257, 15 jan. 2010.

CHENG, S.; WU, Z. Microfluidic electronics. **Lab on a Chip**, Cambridge, v. 12, n. 16, p. 2782, 2012.

CHINAGLIA, D. L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 4504.1–4504.9, 2008.

CHOW, A. W. Lab-on-a-chip: Opportunities for chemical engineering. **AIChE Journal**, Estados Unidos, v. 48, n. 8, p. 1590–1595, 2002.

CLAESSENS, C. G.; HAHN, U.; TORRES, T. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. **The Chemical Record**, Japão, v. 8, n. 2, p. 75–97, 2008.

CLARK, S. L.; HAMMOND, P. T. Engineering the Microfabrication of Layer-by-Layer Thin Films. **Advanced Materials**, Alemanha, v. 10, n. 18, p. 1515–1519, 1998.

COLTRO, W. K. T. et al. Microsistemas de análises químicas: introdução, tecnologias de fabricação, instrumentação e aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, p. 1986–2000, 2007.

DA SILVA, J. et al. Study on the flavour of soybean cultivars by sensory analysis and electronic tongue. **International Journal of Food Science & Technology**, Reino Unido, v. 47, n. 8, p. 1630–1638, 2012.

DANTAS, C.A.R. **Fabricação de microcanais para integração de uma “língua eletrônica” em um sistema Lab-on-a-chip**. Presidente Prudente, 2009. 60 f. Dissertação de Mestrado - Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2009.

DE FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONCALVES, N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 3, p. 319, 1997.

DECHER, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. **Science**, Londres, v. 277, n. 5330, p. 1232–1237, 29 ago. 1997.

DEL VALLE, M. Electronic Tongues Employing Electrochemical Sensors. **Electroanalysis**, Alemanha, v. 277, n. 5330, p. 1539-1555, 7 jul. 2010.

DEROCHER, J. P. et al. Layer-by-Layer Assembly of Polyelectrolytes in Nanofluidic Devices. **Macromolecules**, Estados Unidos, v. 43, n. 5, p. 2430–2437, 9 mar. 2010.

DITTRICH, P. S.; MANZ, A. Lab-on-a-chip: microfluidics in drug discovery. **Nature Reviews Drug Discovery**, Londres, v. 5, n. 3, p. 210–218, mar. 2006.

DURKIN, A. J.; EDIGER, M. N.; PETTIT, G. H. Quantification of polydimethylsiloxane concentration in turbid samples using raman spectroscopy and the method of partial least squares. **Lasers in medical science**, Londres, v. 13, n. 1, p. 32–41, 1998.

ERBAHAR, D. D. et al. Pesticide sensing in water with phthalocyanine based QCM sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Inglaterra, v. 173, n. 0, p. 562–568, out. 2012.

FARAH, A. A. et al. Conductivity enhancement of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) films post-spincasting. **Journal of Applied Physics**, Estados Unidos, v. 112, n. 11, p. 113709–113709–8, 7 dez. 2012.

FERREIRA, Q. et al. Long-Term Stability at High Temperatures for Birefringence in PAZO/PAH Layer-by-Layer Films. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Estados Unidos, v. 4, n. 3, p. 1470–1477, 28 mar. 2012.

GARREAU, S. et al. In Situ Spectroelectrochemical Raman Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT). **Macromolecules**, Estados Unidos, v. 32, n. 20, p. 6807–6812, out. 1999.

GHOSH, A. et al. Estimation of theaflavin content in black tea using electronic tongue. **Journal of Food Engineering**, Inglaterra, v. 110, n. 1, p. 71–79, maio. 2012.

GRAUBNER, V.-M. et al. Incubation and ablation behavior of poly(dimethylsiloxane) for 266 nm irradiation. **Applied Surface Science**, Inglaterra, v. 197–198, p. 786–790, 30 set. 2002.

GUHMANN, M. et al. Development of oral taste masked diclofenac formulations using a taste sensing system. **International Journal of Pharmaceutics**, Inglaterra, v. 438, n. 1–2, p. 81–90, 15 nov. 2012.

HOFFMAN, C. J. Semiconductivity of the phthalocyanines. **Quarterly Reviews, Chemical Society**, Cambridge, v. 18, n. 2, p. 113–121, 1 jan. 1964.

HOLLER, F. J. et al. Princípios de análise instrumental. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

JAYES, L. et al. Vibrational spectroscopic analysis of silicones: A Fourier transform-Raman and inelastic neutron scattering investigation. **Analytical chemistry**, Estados Unidos, v. 75, n. 4, p. 742–746, 2003.

JOKERST, J. C. et al. Advances in microfluidics for environmental analysis. **The Analyst**, Cambridge, v. 137, n. 1, p. 24, 2012.

JONAS, F. et al. Conductive modifications of polymers with polypyrroles and polythiophenes. **Synthetic Metals**, Inglaterra, v. 41, n. 3, p. 831–836, 6 maio. 1991.

JÚNIOR, A. R. A Ciência Imitando o Corpo Humano. **Physicæ**, Campinas, v. 3, n. 3, p. 37–43, 2003.

KHANDURINA, J.; GUTTMAN, A. Bioanalysis in microfluidic devices. **Journal of Chromatography A**, Inglaterra, v. 943, n. 2, p. 159–183, 18 jan. 2002.

LAVALLE, P. et al. Dynamic aspects of films prepared by a sequential deposition of species: perspectives for smart and responsive materials. **Advanced Materials**, Alemanha, v. 23, n. 10, p. 1191–1221, 2011.

LEE, Y. S. **Self-Assembly and Nanotechnology: A Force Balance Approach**. 1 ed., New Jersey, Wiley, 2008.

LEFAUX, C. J et al. **Build-up of multilayered thin lines using sequential adsorption of polymers in microfluidic channels**. Mat.Res.Symp.Proc. vol EXS-2, material Research society, 2004.

LEGIN, A. et al. Tasting of beverages using an electronic tongue. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Inglaterra, v. 44, n. 1, p. 291–296, 1997.

LIANG, R.-P. et al. Surface modification of poly(dimethylsiloxane) microfluidic devices and its application in simultaneous analysis of uric acid and ascorbic acid in human urine. **Journal of Separation Science**, Alemanha, v. 31, n. 15, p. 2860–2867, ago. 2008.

LIN, J.; MA, D. Realization of negative differential resistance and switching devices based on copper phthalocyanine by the control of evaporation rate. **Organic Electronics**, Inglaterra, v. 10, n. 2, p. 275–279, abr. 2009.

LIU, M. et al. Electronic Tongue Coupled with Physicochemical Analysis for the Recognition of Orange Beverages. **Journal of Food Quality**, Alemanha, v. 35, n. 6, p. 429–441, 2012.

LOUWET, F. et al. PEDOT/PSS: synthesis, characterization, properties and applications. **Synthetic Metals**, Inglaterra, v. 135–136, n. 0, p. 115–117, 4 abr. 2003.

MAHAJAN, A. et al. Structural, optical and electrical characterization of water soluble Copper phthalocyanine based films. **Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications**, v. 6, n. 7-8, p. 755–760, ago. 2012.

MANZ, A.; GRABER, N.; WIDMER, H. M. Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Inglaterra, v. 1, n. 1–6, p. 244–248, jan. 1990.

MARLE, L.; GREENWAY, G. M. Microfluidic devices for environmental monitoring. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Inglaterra, v. 24, n. 9, p. 795–802, out. 2005.

MORAES, M. L. et al. Strategies to Optimize Biosensors Based on Impedance Spectroscopy to Detect Phytic Acid Using Layer-by-Layer Films. **Analytical Chemistry**, Estados Unidos, v. 82, n. 8, p. 3239–3246, 15 abr. 2010.

NICHOLS, J. et al. Optical sensing for on-chip digital microfluidics. In: BECKER, H.; GRAY, B. L. (Eds.). **Microfluidics, Biomems, and Medical Microsystems X**. Bellingham: Spie-Int Soc Optical Engineering, 2012. v. 8251.

NIKOLOU, M.; MALLIARAS, G. G. Applications of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) doped with poly (styrene sulfonic acid) transistors in chemical and biological sensors.

The Chemical Record, Alemanha, v. 8, n. 1, p. 13–22, 2008.

OUYANG, J. et al. High-Conductivity Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): Poly (styrene sulfonate) Film and Its Application in Polymer Optoelectronic Devices.

Advanced Functional Materials, Alemanha, v. 15, n. 2, p. 203–208, 2005.

PARTON, J. et al. Sex identification of ancient DNA samples using a microfluidic device. **Journal of Archaeological Science**, Inglaterra, v. 40, n. 1, p. 705–711, jan. 2013.

PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA JR, O. N. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 228–235, 2001.

PIRUSKA, A. et al. Nanofluidics in chemical analysis. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 39, n. 3, p. 1060–1072, 24 fev. 2010.

POLSHIN, E. et al. Electronic tongue as a screening tool for rapid analysis of beer. **Talanta**, Inglaterra, v. 81, n. 1-2, p. 88–94, 15 abr. 2010.

PRAKASH, S.; PINTI, M.; BHUSHAN, B. Theory, fabrication and applications of microfluidic and nanofluidic biosensors. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, França, v. 370, n. 1967, p. 2269–2303, 28 maio. 2012.

RIOS, A.; ZOUGAGH, M.; AVILA, M. Miniaturization through lab-on-a-chip: Utopia or reality for routine laboratories? A review. **Analytica Chimica Acta**, Inglaterra, v. 740, p. 1–11, 31 ago. 2012.

RIUL et al. Artificial Taste Sensor: Efficient Combination of Sensors Made from Langmuir–Blodgett Films of Conducting Polymers and a Ruthenium Complex and Self-Assembled Films of an Azobenzene-Containing Polymer. **Langmuir**, Estados Unidos, v. 18, n. 1, p. 239–245, 1 jan. 2002.

RIUL, A. et al. An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline. **Synthetic Metals**, Inglaterra, v. 132, n. 2, p. 109–116, 2003.

RIUL, A. et al. Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Inglaterra, v. 98, n. 1, p. 77–82, mar. 2004.

RIUL JR., A. et al. Recent advances in electronic tongues. **The Analyst**, Cambridge, v. 135, n. 10, p. 2481, 2010.

RIVET, C. et al. Microfluidics for medical diagnostics and biosensors. **Chemical Engineering Science**, Inglaterra, v. 66, n. 7, p. 1490–1507, 1 abr. 2011.

SANTOS, A. C. et al. Electroactive LbL films of metallic phthalocyanines and poly(0-methoxyaniline) for sensing. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Estados Unidos, v. 11, n. 11, p. 1505–1510, 1 nov. 2007.

SINGH, A. et al. Flexible cobalt-phthalocyanine thin films with high charge carrier mobility. **Applied Physics Letters**, Estados Unidos, v. 101, n. 22, p. 222102–222102–5, 26 nov. 2012.

SIPOS, L. et al. Discrimination of mineral waters by electronic tongue, sensory evaluation and chemical analysis. **Food Chemistry**, Inglaterra, v. 135, n. 4, p. 2947–2953, 15 dez. 2012.

SMITH, R. R. et al. Layer-by-layer assembly of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate). **Macromolecules**, Estados Unidos, v. 39, n. 18, p. 6071–6074, 5 set. 2006.

SOE, A. K.; NAHAVANDI, S.; KHOSHMANESH, K. Neuroscience goes on a chip. **Biosensors and Bioelectronics**, Inglaterra, v. 35, n. 1, p. 1–13, maio. 2012.

STANIS, R. J.; LAMBERT, T. N.; YAKLIN, M. A. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(pedot)-modified anodes: reduced methanol crossover in direct methanol fuel cells. **Energy & Fuels**, Estados Unidos, v. 24, n. 5, p. 3125–3129, 2010.

STORTI, F.C. **Estudo da Arquitetura Molecular de filmes Layer-by-Layer de Ftalocianina Tetrasulfonada de Cobre**. 2008. 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências e Tecnologia - FCT, Universidade Estadual Paulista, Bauru/Presidente Prudente, 2008.

SUN, Y.; KWOK, Y. C. Polymeric microfluidic system for DNA analysis. **Analytica chimica acta**, Inglaterra, v. 556, n. 1, p. 80–96, 2006.

SUN, Z. Enhanced photovoltaic performance of copper phthalocyanine by incorporation of polyoxometalate. **Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry**, Inglaterra, v. 252, p. 25–30, 2013.

TAN, S. H. et al. Oxygen plasma treatment for reducing hydrophobicity of a sealed polydimethylsiloxane microchannel. **Biomicrofluidics**, Estados Unidos, v. 4, n. 3, 2010.

TAYLOR, D. M.; MACDONALD, A. G. AC admittance of the metal/insulator/electrolyte interface. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Reino Unido, v. 20, n. 10, p. 1277, 2000.

VALLI, L. Phthalocyanine-based Langmuir–Blodgett films as chemical sensors. **Advances in Colloid and Interface Science**, Inglaterra, v. 116, n. 1–3, p. 13–44, 30 nov. 2005.

WANG, K.; XU, J.-J.; CHEN, H.-Y. A novel glucose biosensor based on the nanoscaled cobalt phthalocyanine–glucose oxidase biocomposite. **Biosensors and Bioelectronics**, Inglaterra, v. 20, n. 7, p. 1388–1396, 15 jan. 2005.

WANG, Y. et al. Coupling Electrodeposition with Layer-by-Layer Assembly to Address Proteins within Microfluidic Channels. **Advanced Materials**, Alemanha, v. 23, n. 48, p. 5817–5821, 22 dez. 2011.

WHITESIDES, G. M. The origins and the future of microfluidics. **Nature**, Londres, v. 442, n. 7101, p. 368–373, 27 jul. 2006.

YOSHIDA, K. et al. Layer-by-layer films composed of poly(allylamine) and insulin for pH-triggered release of insulin. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Inglaterra, v. 91, n. 0, p. 274–279, 1 mar. 2012.

ZHOU, J.; ELLIS, A. V.; VOELCKER, N. H. Recent developments in PDMS surface modification for microfluidic devices. **ELECTROPHORESIS**, Alemanha, v. 31, n. 1, p. 2–16, 28 dez. 2009.

ZUCOLOTTO, V. et al. Unusual Interactions Binding Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine and Poly(allylamine hydrochloride) in Layer-by-Layer Films. **The Journal of Physical Chemistry B**, Estados Unidos, v. 107, n. 16, p. 3733–3737, 1 abr. 2003.

7.0 – APÊNDICE

7.1 Apêndice A - Impedância

A impedância elétrica (Z) nada mais é que a oposição à passagem da corrente elétrica em um circuito de corrente alternada. A equação (1) demonstra que a impedância pode ser definida através da razão entre a tensão elétrica alternada (V) e a corrente (I) aplicada no dispositivo, ou vice-versa.

$$Z(\omega) = \frac{V}{I} \quad (1)$$

Na equação (1), $\omega = 2\pi\nu$ é a frequência angular e ν é a frequência do sinal aplicado. Como a Impedância depende da relação da fase e da amplitude dos sinais aplicados, podemos tratá-la como uma grandeza complexa definida pela equação (2)

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (2)$$

sendo $j = \sqrt{-1}$ o operador imaginário, Z' e Z'' a impedância real e imaginária respectivamente. A Figura 2 ilustra a impedância em um plano complexo, de onde pode-se extrair as duas coordenadas retangulares da impedância demonstradas nas equações 3 e 4.

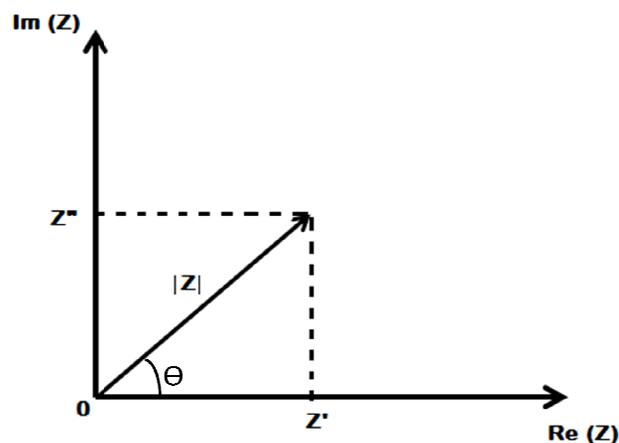


Figura A1 Representação da impedância elétrica no plano complexo adaptado do livro (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

$$Re(Z) \equiv Z' = |Z| \cos \theta \quad (3)$$

$$\text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin \theta \quad (4)$$

O ângulo θ e o módulo da impedância que aparecem nas equações 3 e 4, são descritas através da equação 5 e 6.

$$\theta = \arctg(Z''/Z') \quad (5)$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (6)$$

A partir das equações 3 e 4 e da relação de Euler, $e^{j\theta} = \cos \theta + j \sin \theta$, obtêm-se a impedância em coordenadas polares, representadas através das equações 7.

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' = |Z|(\cos \theta + j \sin \theta) \rightarrow Z(\omega) = |Z|e^{j\theta} \quad (7)$$

Em posse do valor da impedância, é possível determinar a capacitância realizando-se os seguintes cálculos:

As equações 8 e 9, expressam a admitância (Y), definida como o inverso da impedância, que pode ser escrita em termos da capacitância (C) e da condutância (G).

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{Z' + jZ''} = \frac{Z' - jZ''}{(Z'^2) + (Z''^2)} = \frac{Z'}{(Z'^2) + (Z''^2)} - j \frac{Z''}{(Z'^2) + (Z''^2)} \quad (8)$$

$$Y = G + j\omega C \quad (9)$$

Trabalhando com as equações (8) e (9), encontramos:

$$G = \frac{Z'}{(Z'^2) + (Z''^2)} \quad e \quad C = -\frac{1}{\omega} \frac{Z''}{(Z'^2) + (Z''^2)} \quad (10)$$

que resulta em

$$C = -\frac{1}{\omega} \frac{Z''}{(Z'^2) + (Z''^2)} = -\frac{1}{2\pi\nu} \frac{Z''}{(Z'^2) + (Z''^2)} \quad (11)$$