

---

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS AUTOMONTADOS VIA  
ADSORÇÃO FÍSICA EM MICROCANAIS**

Relatório Final

---

F 590 – Iniciação Científica I

Renata Possobon RA 147804  
*re.possobon(arroba)gmail.com*



Orientadores:

Prof. Dr. Antonio Riul Junior  
*riul(arroba)ifi.unicamp.br*  
DFA – GFNMN

Prof. Dr. Varlei Rodrigues  
*varlei(arroba)ifi.unicamp.br*  
DFA – GFNMN

Coordenador:

Prof. Dr. José J. Lunazzi  
*lunazzi(arroba)ifi.unicamp.br*  
DFMC

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, os filmes ultrafinos têm sido objeto de estudo de grande interesse no meio científico por apresentam elevada organização molecular e propriedades distintas dos materiais volumétricos, permitindo aplicações diversas. O desenvolvimento dessas nanoestruturas permitiu o avanço tecnológico em dispositivos eletrônicos e ópticos, conversão de energia, membranas, biomedicina e sensoriamento.<sup>[1]</sup>

Por volta de 1910 Inving Langmuir desenvolveu uma metodologia para o estudo de moléculas anfifílicas (moléculas que possuem uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica), depositando-as sobre a água, para produção de filmes ultrafinos com moléculas orgânicas. Utilizou duas barreiras móveis, comprimindo-as para formar uma monocamada na interface ar/água. Mais tarde, Katerine Blodgett deu um passo adiante no sentido de transferir essas moléculas organizadas na interface ar/água para um substrato sólido, permitindo a formação de filmes orgânicos na forma de multicamadas com controle de espessura nanométrico.<sup>[2]</sup>

Em 1991, Gero Decher e colaboradores propuseram a formação de filmes ultrafinos baseados na adsorção espontânea de moléculas sobre substratos sólidos por meio de interações físicas como atração eletrostática, ligações de hidrogênio e força de van der Waals.<sup>[2]</sup> A técnica é comumente conhecida como LbL (do inglês, *Layer-by-Layer*), e apresenta vantagens como baixo custo e simplicidade do equipamento experimental, além de utilizar uma gama extensa de materiais (polímeros, nanopartículas, argilas, semicondutores orgânicos, entre outros). Os filmes LbL podem ser fabricados por imersão, spin, *spray*, atração eletromagnética e montagem fluídica, com estudos comprovando que o método de montagem não apenas determina as propriedades do processo, mas também afeta diretamente as propriedades físico-químicas dos filmes (tais como a espessura, homogeneidade e a interação entre camadas) e desempenho específico em determinada aplicação.<sup>[3]</sup>

Neste trabalho explora-se a tecnologia de fabricação de filmes LbL com montagem fluídica em microcanais, abrindo possibilidades de novos desenvolvimentos em microfluídica.

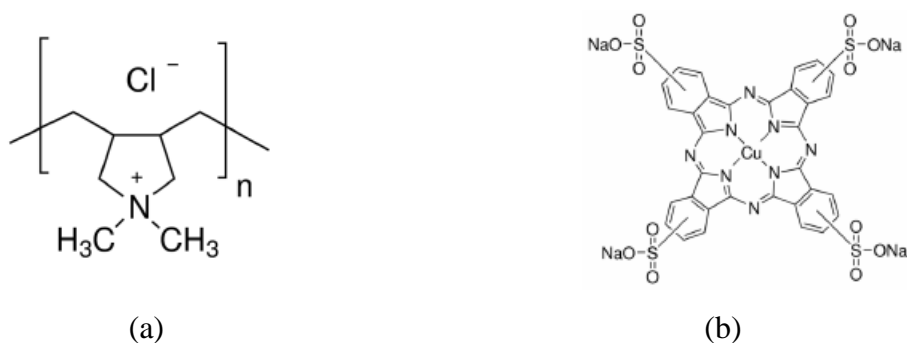
## 2. DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Polieletrólitos

O processo de automontagem de filmes ultrafinos por adsorção física consiste essencialmente na exposição sequencial de um substrato a dois tipos de polieletrólitos. Brevemente, polieletrólitos são compostos macromoleculares que quando dissolvidos em um solvente polar adquirem carga espontaneamente.<sup>[6]</sup> A classificação dos polieletrólitos pode ser

feita quanto à carga adquirida, sendo denominados de polications (positivamente carregados) e poliânions (negativamente carregados). Os polieletrólitos ainda podem ser classificados quanto à natureza eletroquímica dos grupos ionizáveis em: poliácidos, que possuem a característica de se dissociar em poliânions e prótons, polibases, que podem se ligar a um próton gerando polications, e polianfóteros, que possuem grupos ácidos e básicos que apresentam caráter predominantemente catiônico ou aniônico dependendo do pH da solução (catiônico para ácido e aniônico para básico). Além disso, os polieletrólitos podem ser classificados como fortes se seu grau de ionização não depende do pH da solução, ou fracos, se depender do pH da solução.<sup>[2]</sup>

Para fabricação dos filmes LbL utilizou-se como polication o poli(dialildimetilamônio) (PDDA) e como poliânion a ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc). O PDDA, cuja estrutura molecular é ilustrada na Figura 1(a), é um polieletrólito com baixa massa molar ( $100.000 \text{ g/mol} < M_w < 200.000 \text{ g/mol}$ ) e fortemente carregado, com fórmula molecular  $(C_8H_{16}ClN)_n$ . Por ser fortemente carregado, na formação do filme LbL ocorre alta repulsão entre as camadas, gerando camadas extremamente finas, de aproximadamente 1 nm.<sup>[9]</sup> As ftalocianinas são macromoléculas formadas por um macrociclo simétrico composto por quatro unidades isoindol  $C_8H_7N$  ligados por quatro pontes tipo aza ( $=N-$ ). As ftalocianinas em geral possuem dois átomos de hidrogênio centrais que podem ser substituídos por íons metálicos, como utilizado neste trabalho, onde o íon metálico escolhido foi o  $Cu^{2+}$ , e, ainda, como as ftalocianinas não são solúveis em água, são adicionados grupos sulfônicos  $SO_3^-$  aos anéis benzênicos para possibilitar seu processamento em água, obtendo-se a ftalocianina tetrasulfonada de cobre, cuja estrutura molecular é ilustrada na Figura 1(b).



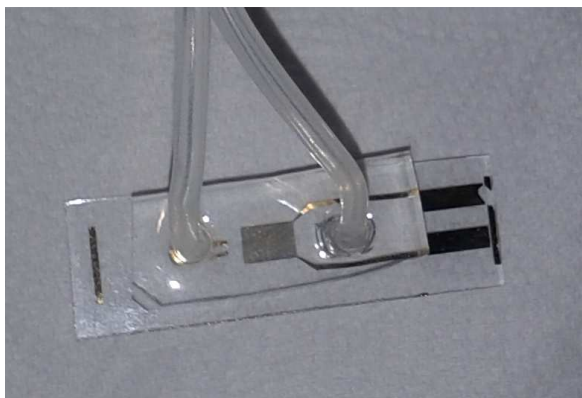
**Figura 1** – Estrutura molecular do (a) polication PDDA e (b) poliânion CuTsPc.

As soluções de polieletrólitos utilizadas para a produção dos filmes foram preparadas da seguinte forma: utilizou-se 0,5mg de CuTsPc para cada ml de água ultrapura para a solução do poliânion e 5µl de PDDA para cada ml de água ultrapura para a solução do

policación. O pH das soluções foi ajustado em 8 utilizando um pHmetro modelo PG 1800 da marca *GEHAKA* e, de acordo com o necessário, uma solução de HCl (ácido clorídrico) ou NaOH (hidróxido de sódio).

## 2.2 Produção dos filmes

Na montagem microfluídica, que é objeto de estudo deste trabalho, os filmes são produzidos a partir de um fluxo laminar contínuo com vazão controlada das soluções dos polieletrólitos em um microcanal de modo que o tempo de exposição das soluções ao substrato seja controlado. O filme LbL foi produzido dentro de um microcanal como o ilustrado na Figura 2, que já possui eletrodos interdigitados de ouro (IDEs, do inglês *interdigitated electrodes*), que são estruturas planares bastante utilizadas para o estudo das propriedades elétricas de materiais e aplicações sensoriais. Para inserir as soluções dos polieletrólitos no microcanal, utilizou-se uma bomba de seringa microfluídica *NE-4002X New Era Pump Systems*, mostrada na Figura 3, com fluxo controlado de 1000 $\mu$ l/h.



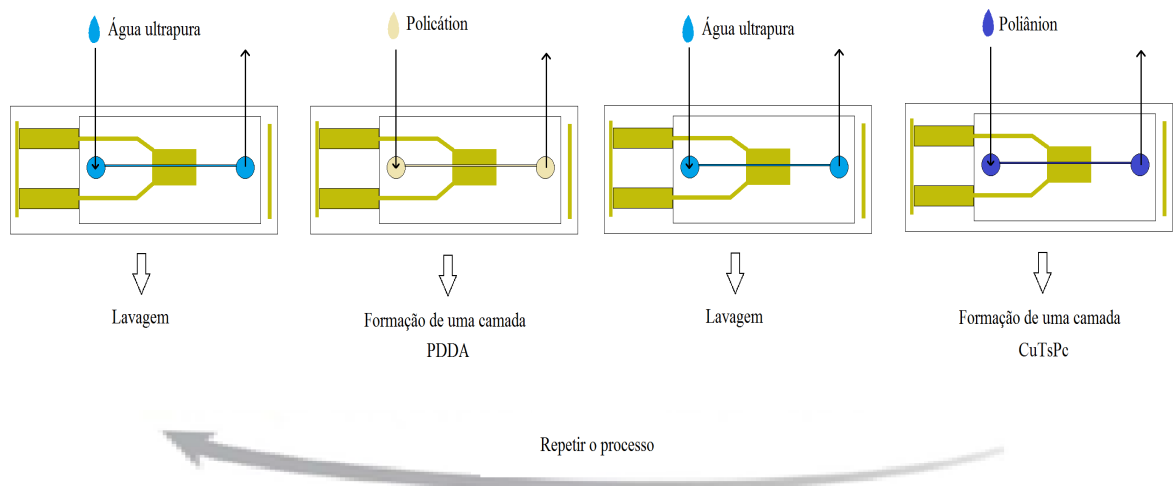
**Figura 2** – Microcanal com eletrodos interdigitados utilizado.



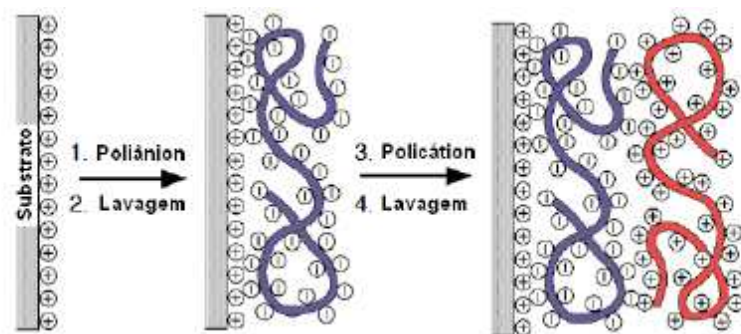
**Figura 3** - Bomba de seringa microfluídica *NE-4002X New Era Pump Systems*

Como a formação dos filmes por meio da técnica LbL ocorre sobretudo por interações eletrostáticas, é necessário que as interações entre o substrato e as moléculas que irão compor a primeira camada do filme e entre moléculas de camadas adjacentes sejam favoráveis. Para que a adsorção espontânea da primeira camada ocorra, o substrato é submetido a um processo de limpeza de sua superfície (hidrofilização) para remoção de contaminantes orgânicos. Na sequência, para a adsorção da primeira camada, o microcanal é inundado com a solução de PDDA, que possui carga oposta a do substrato. Devido ao processo de adsorção ser guiado pelo equilíbrio de forças intermoleculares, ocorre a redução do processo de adsorção com a diminuição de cargas disponíveis na superfície do substrato. Isto permite que a espessura do

filme seja controlada em escala nanométrica e quando este equilíbrio é atingido, a solução é totalmente drenada do microcanal, sendo realizado um processo de lavagem antes de inundar o microcanal com a solução do outro polieletrólito. A lavagem entre exposições remove o excesso de material que fica fracamente adsorvido, proporcionando a formação de camadas subsequentes mais uniformes.<sup>[4]</sup> Após a formação da primeira camada ocorre a reversão da carga superficial, permitindo a adsorção de uma nova camada com material de carga oposta. Sendo assim, ao repetir o processo, mas agora com a solução de CuTsPc, que possui carga oposta à da primeira camada, a carga superficial inicial é restabelecida. Portanto, para a formação de uma estrutura multicamadas, o procedimento se repete de maneira cíclica até obter o número de camadas desejado. A Figura 4 ilustra o processo de montagem de camadas no método dinâmico utilizado e a Figura 5 ilustra as camadas formadas sobre o substrato durante esse processo.

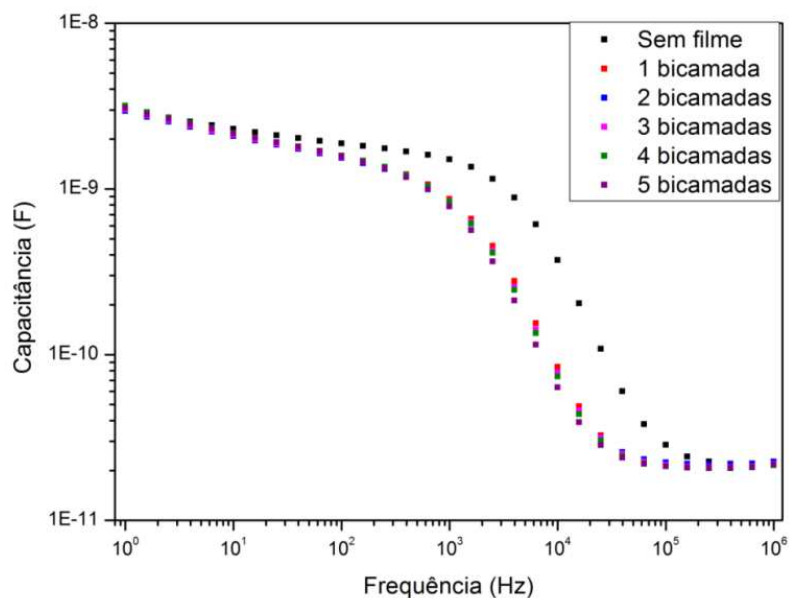


**Figura 4** – Ilustração do processo de fabricação de filmes LbL com montagem fluídica em microcanais.



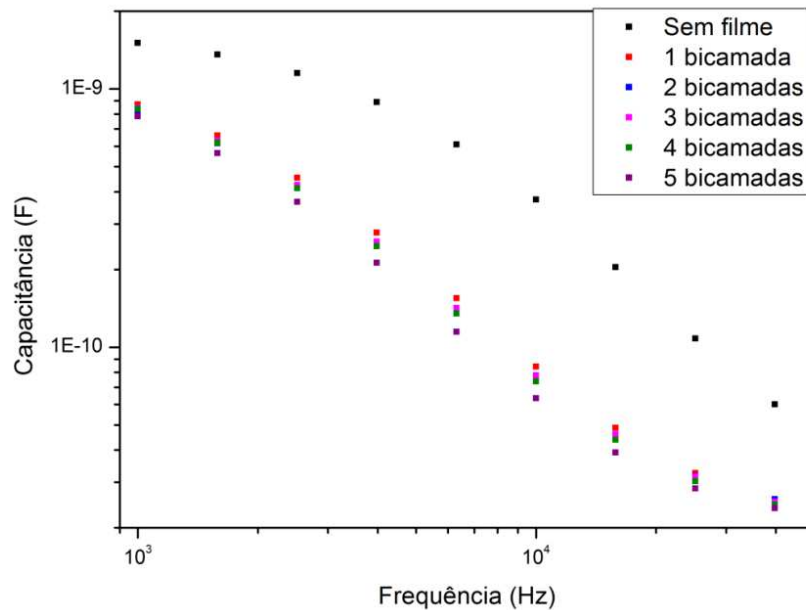
**Figura 5** – Ilustração da adsorção das camadas do polianion e do polycátion no substrato. O substrato encontra-se inicialmente carregado positivamente; após a adsorção de uma camada do polianion ocorre a reversão da carga; restabelecimento da carga inicial após a adsorção de uma camada do polycátion. Adaptado de [10].

Realizando esse procedimento de inundar alternadamente o microcanal com a solução de PDDA por 10 minutos e posteriormente com a solução CuTsPc por 8 minutos, ocorre a formação do filme LbL sobre os IDEs, que pode ser constatada neste trabalho através da medida da capacitância dos eletrodos interdigitados. Para isso, utilizou-se o analisador de impedância *Solartron* modelo 1296, medindo a capacitância real do eletrodo interdigitado em uma faixa de frequência de 1Hz a  $10^6$ Hz, como o canal inundado de água sem a filme e com a formação de cada bicamada (PDDA/CuTsPc). A Figura 6 ilustra as medidas realizadas para um filme (PDDA/CuTsPc) com 10 camadas depositadas sobre os IDEs.



**Figura 6** – Capacitância em função da frequência de acordo com o número de bicamadas de filme formadas no microcanal.

Nota-se o efeito dos filmes LbL sobre os IDEs pelo deslocamento observado nas medidas ilustradas na Figura 6. Resumidamente, a região de baixas frequências (<100 Hz) é dominada por efeitos da formação de dupla-camada elétrica devido à adsorção espontânea de íons para manter a neutralidade elétrica da interface polieletrólito/IDEs. A região de frequências intermediárias está mais relacionada com interações entre o filme LbL formado sobre os IDEs com o meio líquido em que está imerso, e a região de altas frequências (>100 kHz) é praticamente dominada pela geometria dos IDEs.<sup>[11]</sup> Na Figura 7 a região de kHz foi ampliada, permitindo observar a diminuição da capacitância conforme há crescimento do filme LbL sobre os eletrodos interdigitados. É válido ressaltar que para um pequeno número de camadas, como neste caso, é comum haver flutuações nos valores de capacitância observados.



**Figura 7** – Ampliação da Figura 6 na região de frequências entre 1kHz e 50kHz.

Uma das dificuldades na produção dos filmes com a bomba de seringa microfluídica é que é necessário a cada troca de solução ou lavagem, desconectar o microcanal da seringa, trocar a seringa da bomba, ajustá-la e conectar novamente o microcanal, processo este que exige observação integral do usuário. Além disso, esses equipamentos comerciais apresentam custo elevado. Devido a isso, procurou-se desenvolver um sistema que permita a fabricação dos filmes sob parâmetros previamente ajustáveis, sem a necessidade de controle manual.

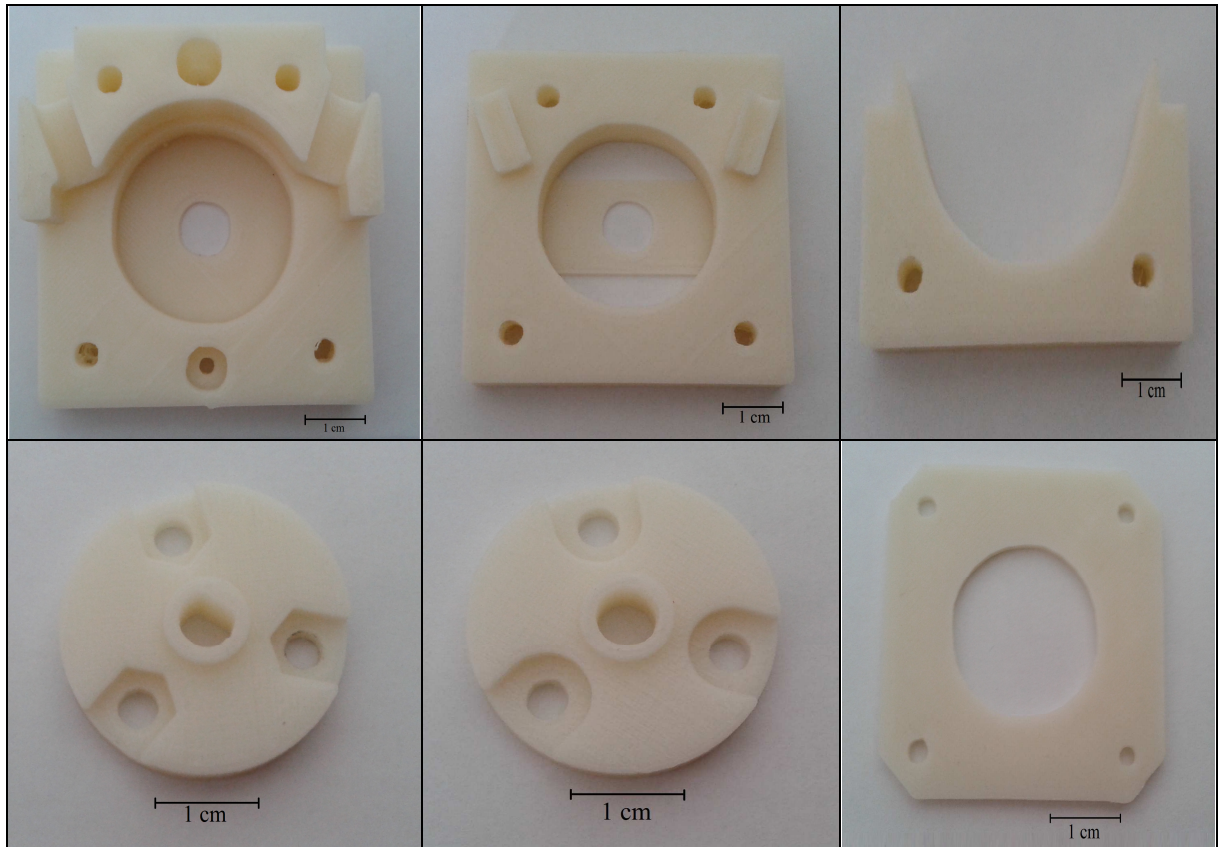
### 2.3 Proposta de um novo sistema de fabricação

Em busca de um novo sistema de produção dos filmes desenvolveu-se um sistema com três bombas peristálticas que permitem a introdução e a retirada do material dos microcanais. As bombas peristálticas foram escolhidas porque estas se baseiam na alternância de compressões e relaxamentos de uma mangueira, permitindo a movimentação de dosagens precisas do fluido no microcanal,<sup>[5]</sup> de acordo com a necessidade requerida na fabricação dos filmes.

Primeiramente, utilizando a tecnologia de impressão 3D, foram fabricadas as peças necessárias para a montagem das três bombas com o polímero ABS puro, obtendo-se peças como as mostradas na Figura 8. Os modelos de tais peças fazem parte de um projeto *open hardware* e encontram-se disponíveis no repositório *thingiverse*.<sup>[7,8]</sup> Após a impressão das peças, as bombas foram montadas, utilizando, além das peças impressas, nove rolamentos (13x4x5), porcas, parafusos e arruelas, motores de passo e tubos de silicone de 4 mm. Inicialmente, os rolamentos foram fixados entre os rotores superior e inferior, como ilustrado



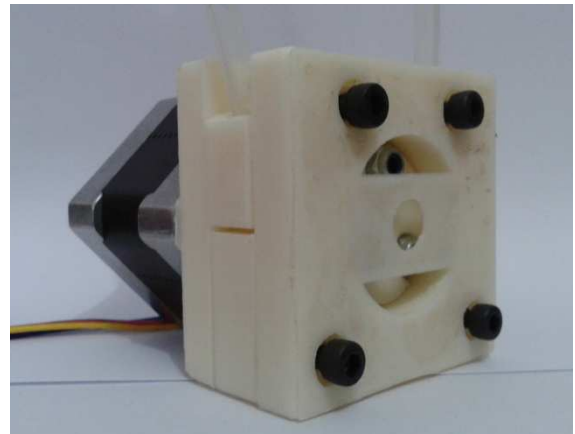
na Figura 9. Separadamente, a base da bomba foi fixada no motor, colocando entre eles o espaçador, e o conjunto formado pelos rotores e rolamentos foi encaixado no eixo do motor. A placa de pressão da mangueira foi encaixada na base e a mangueira foi posicionada de maneira adequada entre o rotor e a placa de pressão. Por fim, foi fixada neste sistema a parte superior da bomba, obtendo o resultado ilustrado na Figura 10.



**Figura 8** – Peças de uma das bombas peristálticas, impressas em ABS puro. As peças correspondem a: base da bomba, parte superior da bomba, placa de pressão da mangueira, rotor inferior, rotor superior e espaçador do motor, respectivamente.



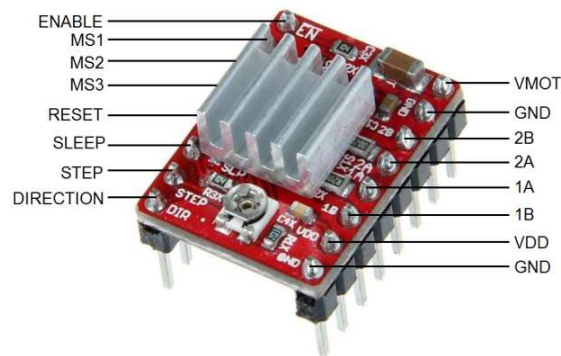
**Figura 9** – Conjunto formado pelas peças rotor superior e rotor inferior com os rolamentos.



**Figura 10** – Bomba peristáltica



A eletrônica necessária para o controle das bombas foi desenvolvida utilizando o sistema Arduino, que é uma plataforma de desenvolvimento de código aberto com base em uma placa microcontroladora, e o A4988, ilustrado da Figura 11, que é um *driver* que permite o controle de pequenos passos (*microstepping*) e de direção do motor de passo bipolar, utilizando uma interface simples.



**Figura 11** – *Driver* A4988.

Este dispositivo requer uma tensão de alimentação lógica, conectada através dos pinos VDD e GND, que pode variar entre 3 V e 5,5 V e uma tensão de alimentação do motor, conectada através de VMOT e GND, que pode variar entre 8 V e 35 V, com capacidade de condução de saída de 2 A. No caso, a fonte de alimentação lógica utilizada foi o próprio Arduino, que alimenta o *driver* com uma tensão de 5 V e a alimentação do motor foi realizada por uma fonte externa, com saída de 15 V e 0,4 A. As entradas 1A e 1B do *driver* alimentam uma bobina do motor enquanto as entradas 2A e 2B alimentam a outra bobina do motor.

As entradas RESET, SLEEP e ENABLE são utilizadas para controlar os diferentes estados de energia do *driver*: RESET define o *driver* para um estado pré-definido, SLEEP coloca a placa no “modo de espera” para minimizar o consumo de energia quando o motor não está em uso e o pino ENABLE é utilizado para ligar ou desligar o motor de passo. O *jumper* utilizado entre as entradas SLEEP e RESET leva a entrada RESET para um estado ligado (*High*) e habilita a placa.

A entrada STEP recebe os pulsos que corresponderão aos passos do motor, enquanto a entrada DIRECTION determina o sentido de rotação do motor (“*High*” para sentido anti-horário e “*Low*” para sentido horário). A definição desses parâmetros é feita no Arduino.

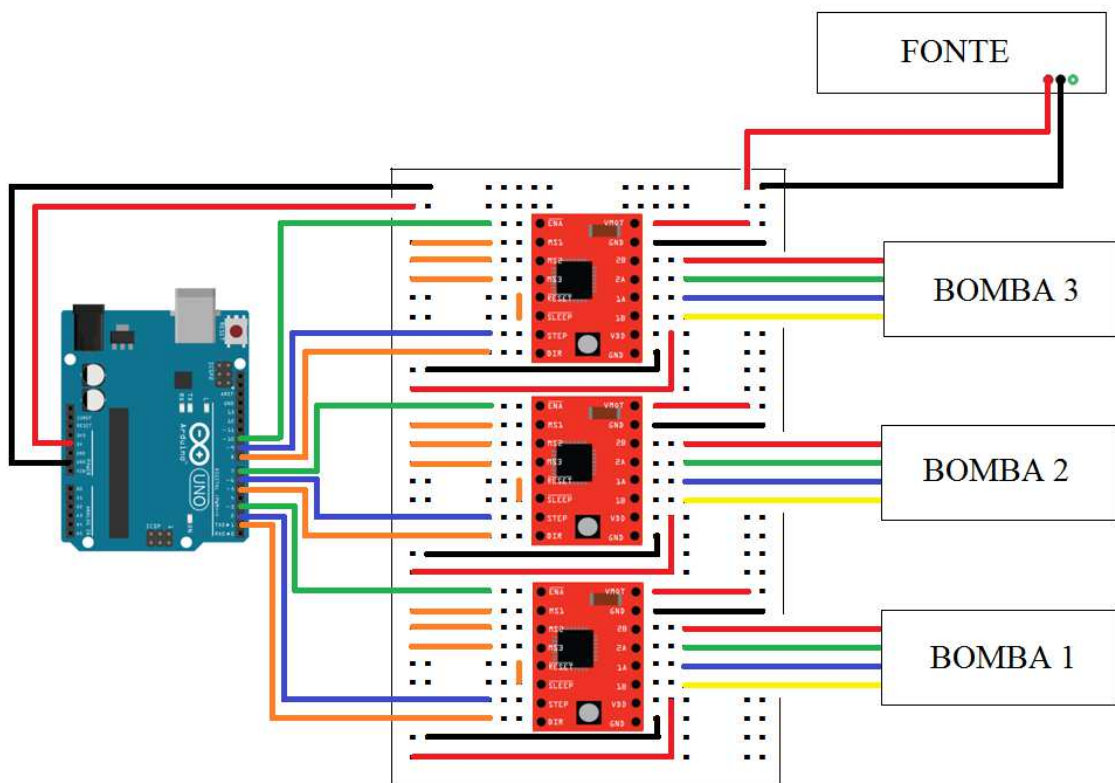
Os motores de passo têm tipicamente uma especificação de tamanho de passo que se aplica a passos completos. O A4988 proporciona resoluções mais altas, permitindo passos intermediários, que são conseguidas energizando as bobinas com níveis de corrente intermediários. As entradas do seletor de resolução MS1, MS2 e MS3 permitem a seleção de

cinco resoluções de passo dependendo de qual combinação das posições ligado (*High*) e desligado (*Low*) destas entradas é utilizada. A Tabela 1 ilustra as possíveis resoluções de passo que podem ser configuradas no A4988.

**Tabela 1** – Possíveis resoluções de passo intermediárias que podem ser configuradas ajustando as entradas MS1, MS2 e MS3 do *diver* A4988.

MS1	MS2	MS3	Resolução de passo
Low	Low	Low	Passo completo
High	Low	Low	$\frac{1}{2}$ passo
Low	High	Low	$\frac{1}{4}$ passo
High	High	Low	$\frac{1}{8}$ passo
High	High	High	$\frac{1}{16}$ passo

Para a produção dos filmes, utilizou-se a resolução de  $\frac{1}{16}$  passo, pois esta permite um ajuste mais preciso da vazão do fluido, que deve ser da ordem de  $1000\mu\text{l}/\text{h}$ . Sendo assim, utilizou-se as entradas MS1, MS2 e MS3 na posição “*High*”, ou seja, as entradas foram alimentada com a tensão de 5 V do Arduino. O esquema final da eletrônica utilizada para o controle das bombas peristálticas está ilustrado na Figura 12.



**Figura 12** – Esquema da eletrônica desenvolvida para o controle do sistema de produção de filmes.

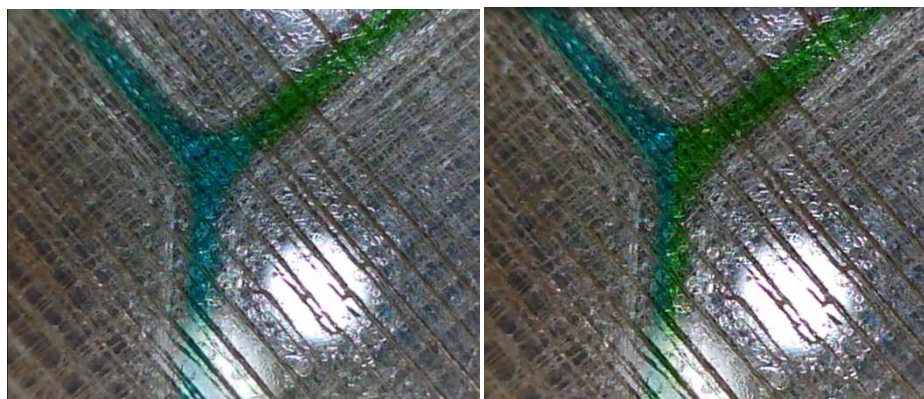
Juntamente com a eletrônica, foi desenvolvido o programa do Arduino, baseando-se em funções que realizam a movimentação independente de cada bomba com velocidade e tempo de funcionamento definidos previamente pelo usuário.

Além da elaboração do sistema de bombas, para que a produção de filmes ocorra sem intervenção manual há a necessidade de um microcanal que possua três entradas, e não apenas uma como o microcanal ilustrado na Figura 2. Antes disso, iniciou-se procedimentos de teste e calibração em um microcanal com entrada dupla, como ilustrado na Figura 13, que foi impresso utilizando tecnologia 3D, a fim de certificar a viabilidade do sistema projetado.



**Figura 13** – Microcanal com entrada dupla.

Utilizando o sistema de bombas da Figura 12 com apenas duas bombas em operação, inseriu-se no microcanal soluções com colorações diferentes para facilitar observações. Com o auxílio de um microscópio digital, observou-se o comportamento laminar esperado tanto ao aplicar a solução de apenas uma bomba, deixando o microcanal inundado sem contaminar a outra solução, quanto ao aplicar as duas soluções simultaneamente, onde foi observada a separação das soluções também laminarmente. A Figura 14 ilustra as situações observadas.



**Figura 14** – Imagens obtidas com o microscópio digital realizando aplicação de soluções com diferentes colorações em um microcanal de entrada dupla. À esquerda tem-se a situação onde apenas a solução azul era inserida no microcanal em à direita tem-se a situação onde as duas soluções eram inseridas simultaneamente no microcanal.

Deste modo, o sistema desenvolvido é viável para um microcanal com entrada tripla, entretanto, a fabricação dos microcanais não é um processo simples. Uma das maneiras de confeccioná-los é utilizando a técnica de impressão 3D, mais simples e barata que técnicas litográficas, entretanto, os microcanais impressos não são totalmente transparentes como é possível observar na Figura 14, o que inviabiliza a caracterização do filme através do espectro de absorção e, além disso, como o microcanal é fechado, não é possível acessar o filme formado em seu interior, logo não possível realizar a caracterização elétrica do filme.

### **3. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

No desenvolvimento deste projeto foi possível explorar vários aspectos da tecnologia de fabricação de filmes LbL com montagem fluídica em microcanais, que envolvem tanto aspectos teóricos quanto os aspectos experimentais. O novo sistema de fabricação proposto procura auxiliar nos procedimentos envolvidos, diminuindo o trabalho manual necessário e, conseqüentemente, otimizando o tempo de fabricação. O estudo para o desenvolvimento do microcanal com as características necessárias está em andamento e, em breve, espera-se implementar o sistema completo autônomo para a produção de filmes. Em relação à contribuição deste projeto para minha formação, destaca-se sua importância devido ao rico aprendizado e à experiência em laboratório proporcionada, além da possibilidade de aplicação e aprimoramento de conhecimentos e de proporcionar a interação com estudantes e especialistas de diferentes áreas de estudo que participam do grupo, que foi muito enriquecedora.

### **4. COMENTÁRIO DOS ORIENTADORES**

Meus orientadores concordam com o expressado neste relatório e deram a seguinte opinião: “Trabalho muito bem desenvolvido, com importante comprometimento e interação da aluna em todas etapas de sua realização. Destacamos também seu elevado interesse para estudos mais avançados e independência na execução das tarefas que lhe foram atribuídas. Uma das melhores estudantes que tivemos oportunidade de trabalhar até o presente momento.”

## REFERÊNCIAS

- [1] FARIA, A. C. R. **Preparação e Caracterização de Filmes Finos Automontados de Polieletrólitos/TiO<sub>2</sub>/CdSe Para Aplicação na Geração de Hidrogênio a Partir da Fotocatálise da Água.** Universidade de Caxias do Sul. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/1189/Tese%20Ana%20Claudia%20Rangel%20Faria.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>
- [2] MIYAZAKI, C. M. **Fabricação de filmes ultrafinos automontados para aplicações em células a combustível.** Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Disponível em: <<http://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/115936/000808691.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>
- [3] BJÖRNMALM, M. CARUSO, F. RICHARDSON, J. J. **Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms.** Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.aaa2491>>
- [4] MELLO, W. L. R. **Avaliação dos métodos de imersão, spray e dinâmico utilizados na fabricação de filmes nanoestruturados de nanofolhas de grafenopela técnica de automontagem.** Universidade Federal de São Carlos. Disponível em: <[https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/1186/MELLO\\_Waldomiro\\_2014.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/1186/MELLO_Waldomiro_2014.pdf?sequence=1&isAllowed=y)>
- [5] SPLABOR. **Bomba peristáltica.** Disponível em: <<http://www.splabor.com.br/blog/aprendendo-mais/aprendendo-mais-o-que-e-e-como-funciona-uma-bomba-peristaltica/>>
- [6] HESS, M. JONES, R. G *et al.* **Terminology Of Polymers Containing Ionizable Or Ionic Groups And Of Polymers Containing Ions.** *Pure and Applied Chemistry*, v. 78, n. 11, p.2067–2074, 2006.
- [7] Projeto das peças da bomba. <<http://www.thingiverse.com/thing:254956>>
- [8] Projeto das peças da bomba. <<http://www.thingiverse.com/thing:1134817>>
- [9] FERREIRA, R. C. H. **Estudo do crescimento de filmes nanoestruturados automontados por adsorção física utilizando medidas de capacitância** Universidade Estadual de Campinas, 2016.
- [10] DECHER, G. **Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites.** *Science*, 1991.
- [11] RIUL Jr., A. *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* 2002, 18, 239-245.