

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAFAEL RODRIGUES

ESFERAS DE CARBONO DISPERSAS EM MATRIZ DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO E
APLICAÇÃO EM SENSORES DE PRESSÃO.

CURITIBA
2014

RAFAEL RODRIGUES

ESFERAS DE CARBONO DISPERSAS EM MATRIZ DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO E
APLICAÇÃO EM SENSORES DE PRESSÃO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito à obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador:
Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen.

CURITIBA
2014

R696e

Rodrigues, Rafael

Esferas de carbono dispersas em matriz de álcool polivinílico e aplicação em sensores de pressão / Rafael Rodrigues. – Curitiba, 2014.
71f. : il. color. ; 30 cm.

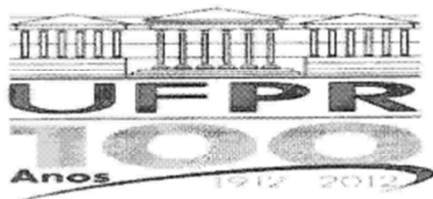
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2014.

Orientador: Ivo Alexandre Hümmelgen.

Bibliografia: p. 68-71.

1. Eletrônica. 2. Química orgânica. 3. Pressão hidrostática. I. Universidade Federal do Paraná. II. Hümmelgen, Ivo Alexandre. III. Título.

CDD: 620.10640287



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

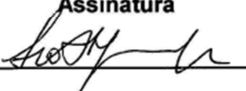
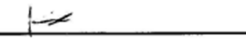

DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

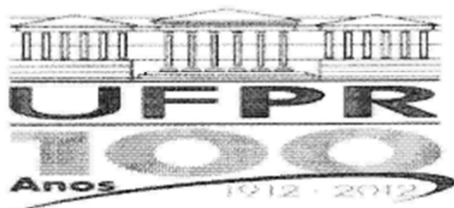
ESFERAS DE CARBONO DISPERSAS EM MATRIZ DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO E APLICAÇÃO EM SENSORES DE PRESSÃO.

ALUNO

RAFAEL RODRIGUES

Em sessão pública iniciada às 14 horas do dia 25 de fevereiro de 2014, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Kleber Daum Machado (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Rodrigo Gribel Lacerda (UFMG)		<u>A</u>



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno RAFAEL RODRIGUES, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: ESFERAS DE CARBONO DISPERSAS EM MATRIZ DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO E APLICAÇÃO EM SENSORES DE PRESSÃO.

Curitiba, 25 de fevereiro de 2014.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen
(UFPR)

Prof. Dr. Kleber Daum Machado
(UFPR)

Prof. Dr. Rodrigo Gribel Lacerda
(UFMG)

Assinatura

O cientista não estuda a natureza por sua utilidade, ele a estuda por prazer, que advém do fato da natureza ser bela. Se ela não fosse bela, não valeria a pena conhecê-la, e se não valesse a pena conhecê-la, não valeria a pena viver.

Henri Poincaré.

"It's as large as life and
twice as natural"
—Lewis Carroll, "Through
the Looking Glass"

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela dádiva da vida e pela saúde que tem me proporcionado.

Ao professor *Ivo Alexandre Hümmelgen* por ter aceitado este desafio de me orientar por estes dois anos.

À minha família, por todo apoio e dedicação concedidos, em especial ao meu pai *Marcelo Rodrigues*, minha mãe *Rosi Maria Walczuk Rodrigues* e meus irmãos, *Leonardo Rodrigues* e *Fernanda Rodrigues*.

À minha querida namorada *Elisa Aparecida Gonçalves Cordeiro*, por toda paciência, incentivo e carinho proporcionados.

Aos meus amigos do *grupo de dispositivos optoeletrônicos orgânicos da UFPR (GOOD)* por todas as discussões acaloradas, por toda a experiência compartilhada e por toda a ajuda concedida (em especial a *Ana, Fareed e Isidro*). Agradeço novamente ao Dr. *Isidro Cruz-Cruz*, pelas imagens de AFM.

À professora *Michelle Sostag Meruvia*, pela amizade, por toda ajuda dada nestes dois anos e principalmente por acreditar no meu potencial.

Aos professores da pós-graduação em Física da UFPR e a *Leila Navarro* da secretária da pós-graduação em Física.

Ao técnico *Rodrigo Metz do laboratório de superfícies e interfaces* pelas imagens de microscopia confocal. À *Ella C. Linganiso* pela colaboração no trabalho de sensores de pressão feitos com nitreto de Gálio.

Agradeço a banca de pré-defesa: Dr. *Ismael Leandro Graff* e Dr. *Celso Araújo Duarte* e a banca de defesa: Dr. *Rodrigo Gribel Lacerda* e ao Dr. *Kleber Daum Machado* por aceitarem a ler o trabalho e por contribuírem diretamente para a construção do meu aprendizado.

A CAPES/REUNI pelo auxílio concedido durante o tempo de mestrado.

Agradeço também a todos que não comentei aqui, mas que de alguma forma contribuíram, direta ou indiretamente para a construção deste trabalho ou desta pessoa que me tornei.

Muito obrigado.

Rafael Rodrigues.

Resumo

Em geral, nanopartículas de carbono mostram uma baixa dispersão em solução aquosa, por causa da hidrofobicidade. Esta característica gera algumas dificuldades para a produção de distribuições homogêneas de partículas em matrizes poliméricas. Uma dispersão não homogênea de partículas em uma matriz polimérica leva à formação de um filme com diferenças nas características físicas no âmbito microscópico. Isto impõe sérias limitações, causando uma ampla dispersão nos desempenhos de dispositivos equivalentes produzidos nas mesmas condições, diminuindo a reprodutibilidade. No presente trabalho obteve-se uma dispersão mais homogênea de esferas de carbono não dopadas, esferas de carbono dopadas com nitrogênio e esferas de carbono dopadas com boro, usando brometo de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como surfactante. Esta dispersão foi utilizada em um compósito, o qual foi aplicado a um sensor de pressão hidrostática, obtendo um dispositivo simples de alto desempenho e mostrando-se promissor devido ao baixo custo de fabricação, boa reprodutibilidade e sensibilidade, por intervalo de variação de pressão de até $0,068 \text{ kPa}^{-1}$ no caso de esferas de carbono não dopadas. Neste trabalho, foi realizado uma comparação entre o desempenho de três diferentes concentrações de esferas de carbono obtendo-se o melhor desempenho para 15 mg/mL de esferas de carbono não dopadas. E na última parte desta dissertação, fez-se uma curta análise da dependência do sensor com a humidade do ambiente e propôs-se uma maneira para melhorar o dispositivo.

Palavras-chave: eletrônica orgânica, sensor de pressão, dispersão, alta sensibilidade.

Abstract

In general, carbon nanoparticles show a poor dispersion in aqueous solution, due to the hydrophobicity. This characteristic imposes some difficulties for the production of homogeneous distributions of carbon nanoparticles in polymer matrixes. An inhomogeneous dispersion of particles in a polymeric matrix leads to an inhomogeneity of the film and different physical characteristics at the microscopic level. It imposes serious constraints causing a broad dispersion of performances of equivalent devices produced in the same condition, decreasing the reproducibility. In the present work, we obtained a homogeneous dispersion of undoped carbon spheres, nitrogen doped carbon spheres and boron doped carbon spheres using hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) as surfactant. This dispersion was used in a composite that was applied in a hydrostatic pressure sensor, to obtain a high performance simple device potentially promising due to the low cost of fabrication, good reproducibility and relative variation of the conductance with respect to pressure of until 0.068 kPa^{-1} in the case of undoped carbon spheres. In the present work, we did a comparison of the performance of three different concentrations of carbon spheres, obtaining a better performance for the 15 mg/mL undoped carbon spheres. In the last part of this thesis, we did a short analysis of the dependence of the sensor with the ambient humidity and propose a way to improve this device.

Keywords: organic electronic, pressure sensor, dispersion, high sensitivity.

Lista de figuras

Fig. 2.1 - Representação gráfica do tempo de resposta e recuperação de um sensor.	6
Fig. 2.2 - Esquema de um FET planar.	7
Fig. 2.3 - Esquema de funcionamento dos sensores piezoresistivo.	9
Fig. 2.4 – Estrutura do sensor de pressão sensível ao toque.	10
Fig. 2.5 - Distribuição de cargas num condutor e a criação do campo elétrico. Figura retirada de [4].	11
Fig. 2.6 - Esquema de funcionamento do sensor constituído de um eletrodo fixo e um móvel no diafragma flexível.	12
Fig. 2.7 - Esquema de funcionamento do sensor de pressão comercializado pela SMAR. Figura adaptada de [23].	12
Fig. 2.8 - Esquema de aproximação e afastamento das nanopartículas condutoras, sendo P_e a pressão externa e P_a a pressão atmosférica.	14
Fig. 3.1 – Representação esquemática de um a) surfactante e a estrutura do b) brometo de hexadeciltrimetilamonio.	16
Fig. 3.2. – Interface água/ar onde a camada de surfactante é formada em solução aquosa.	16
Fig. 3.3 – Representação de uma micela esférica.	17
Fig. 3.4 – Diagrama de fase para surfactantes.	18
Fig. 3.5 - Ilustração da formação do cristal hidratado de CTAB, adaptada de [29].	19
Fig. 3.6 – Ilustração de uma solução contendo depletante e colóide e representação da pressão osmótica que o depletante exerce sobre o colóide.	20
Fig. 3.7 - Ilustração da formação de uma região proibida para as partículas menores, pois $h < 2R_p$.	20
Fig. 3.8 – Ilustração das partículas coloidais maiores separadamente e sobreposição dos potenciais de esfera rígida, após o encontro destas.	21
Fig. 3.9 – Estrutura das moléculas de a) metano, b) etano e c) etino, representando as hibridizações sp , sp^2 e sp^3 , respectivamente.	23
Fig. 3.10 – Imagens de TEM das (a) U-CS, (b) N-CS e (c) B-CS [33].	24
Fig. 3.11 – Diagrama de bandas para condutores, semicondutores e isolantes.	26
Fig. 3.12 – Estrutura do álcool polivinílico parcialmente hidrolisado e hidrólise [43].	27

Fig. 3.13 – Estrutura do polietileno.	28
Fig. 3.14 – (a) Foto do eletrodo interdigitado e (b) ilustração do eletrodo com suas respectivas medidas, adaptado de [46].	29
Fig. 3.15 – Solução de U-CS em água (a) com e (b) sem a adição de surfactante.	31
Fig. 3.16 – Soluções de (a) N-CS, (b) B-CS e (c) U-CS em concentração de 15 mg/mL, depois de esperar o excesso de CTAB decantar.	32
Fig. 3.17 – Imagem de microscopia óptica dos cristais de CTAB.	32
Fig. 3.18 – Foto dos filmes depositados nos eletrodos interdigitados. Os filmes são de (a) N-CS, (b) U-CS e (c) B-CS, na concentração inicial de 15 mg/mL.	33
Fig. 3.19 – Diagrama de impedâncias.	34
Fig. 3.20 – (a) Foto e (b) esquematização do cilindro com embolo móvel.	36
Fig. 3.21 – Esquema do método de medida vista em perfil.	37
Fig. 3.22 – Representação da ponteira do perfilômetro a perda de informação.	37
Fig. 4.1 – Imagens de AFM para (a) CTAB abaixo da T_k e (b) CTAB acima da T_k .	38
Fig. 4.2 – Varredura de frequência para sensores feitos com (a) U-CS, (b) N-CS e (c) B-CS.	40
Fig. 4.3 – Acompanhamento durante 5 dias consecutivos para dispositivos com concentração inicial de 15 mg/mL de N-CS.	42
Fig. 4.4 – Variação da condutância em relação ao tempo para valores de pressão (a) abaixo da pressão atmosférica para o sensor feito com 10 mg/mL de B-CS.	43
Fig. 4.5 – Gráfico $\Delta G/G_0 \times t$ para a pressão de 135 kPa, onde t_m é o tempo para atingir 90% do sinal e t_r é o tempo para retornar para 90% da linha de base.	44
Fig. 4.6 – Gráfico $G \times t$ onde variou-se a pressão de 101 kPa para 135 kPa 10 vezes consecutivas.	45
Fig. 4.7 - Gráfico $\Delta G/G_0 \times p$, para sensores feitos com uma concentração inicial de 10 mg/mL de U-CS de (a) 80 kPa até 180 kPa e (b) ajuste linear da região entre 90 – 135 kPa.	46
Fig. 4.8 - Gráfico $\Delta G/G_0 \times p$, para sensores feitos com uma concentração inicial de 15 mg/mL de U-CS de (a) 80 kPa até 180 kPa e (b) ajuste linear da região entre 90 – 135 kPa.	47
Fig. 4.9 - Gráfico $\Delta G/G_0 \times p$, para sensores feitos com uma concentração inicial de 10 mg/mL de N-CS de (a) 80 kPa até 180 kPa e (b) ajuste linear da região entre 90 – 135 kPa.	48

Fig. 4.10 - Gráfico $\Delta G/G_0 \times p$, para sensores feitos com uma concentração inicial de 15 mg/mL de N-CS de (a) 80 kPa até 180 kPa e (b) ajuste linear da região entre 90 – 135 kPa.	49
Fig. 4.11 - Gráfico $\Delta G/G_0 \times p$, para sensores feitos com uma concentração inicial de 10 mg/mL de B-CS de (a) 80 kPa até 180 kPa e (b) ajuste linear da região entre 90 – 135 kPa.	50
Fig. 4.12 - Gráfico $\Delta G/G_0 \times p$, para sensores feitos com uma concentração inicial de 15 mg/mL de B-CS de (a) 80 kPa até 180 kPa e (b) ajuste linear da região entre 90 – 135 kPa.	51
Fig. 4.13 – Imagens de microscopia confocal para filme (a) sem surfactante e (b) U-CS com adição de surfactante.	51
Fig. 4.14 – Histograma do número de agregados x área, para filmes (a) sem surfactante e (b) com surfactante.	52
Fig. 4.15 – Medida de perfilometria do filme de LDPE.	55
Fig. 4.16 – Gráfico de $\Delta G/G_0 \times p$ para dispositivos sem LDPE e com LDPE.	56
Fig. 4.17 - Gráfico de $\Delta G/G_0 \times p$, para dispositivos sem LDPE e com LDPE para diferentes valores de umidade relativa.	57
Fig. 5.1 – (a) TEM das nanoestruturas de GaN e (b) histograma do diâmetro das partículas.	59
Fig. 5.2 – Foto do eletrodo interdigitado.	60
Fig. 5.3 – Análise do tempo de resposta e tempo de retorno do sensor para a concentração de 2 mg/mL de GaN.	61
Fig. 5.4 – Gráfico $\Delta G/G_0 \times t$ para diferentes valores de pressão.	61
Fig. 5.5 – Gráfico $\Delta G/G_0 \times p/p_0$ para as concentrações de (a) 2, (b) 5 e (c) 10 mg/mL.	62
Fig. 5.6 – Imagem do software mostrando o arquivo original e o arquivo binário.	64
Fig. 5.7 – Imagem do software selecionando os aglomerados e mostrando as áreas.	65

Lista de tabelas

Tabela 1 – Valores de sensibilidade para sensores de pressão utilizando U-CS, N-CS e B-CS com concentrações iniciais de 10 mg/mL, 15 mg/mL e 10 mg/mL não dispersa por surfactante [53], respectivamente. 53

Tabela 2 - Valores de sensibilidade para sensores de pressão utilizando U-CS disperso via surfactante, sensor sensível ao toque, sensor piezoresistivo de silício (Si), e sensores de pressão utilizando nanotubos de carbono com múltiplas camadas (MWCNT), respectivamente. 54

Tabela 3 – Valores de sensibilidade, tempo de resposta e tempo de recuperação para sensores de pressão utilizando GaN com concentrações iniciais de 2 mg/mL, 5 mg/mL, 10 mg/mL e 15 mg/mL. 64

Lista de abreviaturas

- AFM – microscopia de força atômica
B-CSs – esferas de carbono dopadas com boro
C – capacitância
CSs – esferas de carbono
CTAB – brometo de hexadeciltrimetilamonio
F – farad
FET – transistor de efeito de campo
G – condutância
GaN – nitreto de Gálio
 ΔH – variação de entalpia
I – corrente
LDPE – polietileno de baixa densidade
MWCNT – nanotubos de carbono de múltiplas paredes
N-CSs – esferas de carbono dopadas com nitrogênio
PVA – álcool polivinílico
S – entropia
Si – Silício
T - temperatura
TEM – microscopia eletrônica de transmissão
U-CSs – esferas de carbono não dopadas
V – volts
 ΔG_i – Energia livre de Gibbs
 $\Delta G/G_0$ – variação relativa da condutância

Sumário

1. Apresentação e motivação	1
2. Introdução	4
2.1. Introdução a sensores	4
2.2. Sensores de pressão – Design e arquiteturas	6
2.2.1 Sensores piezoresistivos	8
2.2.2. Sensores de pressão sensível ao toque	9
2.2.3. Sensores capacitivos	10
2.2.4. Sensores resistivos	13
3. Métodos experimentais	15
3.1. Materiais	15
3.1.1 Surfactantes	15
3.1.1.1 Força de depleção	20
3.1.2 Carbono	22
3.1.2.1 Nanoestruturas de carbono	24
3.2. Dielétricos	26
3.2.1. Álcool polivinílico	28
3.2.2. Polietileno de baixa densidade	29
3.3. Preparação de amostras e construção dos dispositivos	30
3.3.1 Limpeza dos eletrodos interdigitados	30
3.3.2. Preparação do dispositivo	31
3.3.3. Evaporação	34
3.4. Processos de medidas	35
3.4.1. Espectroscopia de impedância	35
3.4.2. Cilindro com êmbolo móvel	37
3.4.3. Medidas de espessura	38
4. Resultados e discussões	40
4.1. Região livre de micelas	41
4.2. Varredura de frequências	42
4.3 Medidas de condutância – espectroscopia de impedância	44

4.4. Comparação de eficiência entre dispositivos compostos de U-CSs	48
4.5. Comparação de eficiência entre dispositivos compostos de N-CSs	49
4.6. Comparação de eficiência entre dispositivos compostos de B-CSs	51
4.7. Discussão	52
4.8. Análise da dependência com a umidade	55
5. Conclusão e trabalhos futuros	59
6. Apêndice A – Sensor de pressão feito a partir do compósito de nanoestruturas de nitreto de gálio (GAN) e álcool polivinílico (PVA)	60
6. Apêndice B – Software ImageJ	65
7. Trabalhos realizados durante o mestrado	67
8. Bibliografia	68

1. Apresentação e motivação

Atualmente, as necessidades do ser humano evoluíram a tal ponto que se tornou necessária uma gama de equipamentos para realizar as mais variadas tarefas, como armazenar o grande número de informações que surgem diariamente ou medir os mais variados tipos de grandezas. Os equipamentos que realizam estas tarefas são constituídos por dispositivos eletrônicos como, por exemplo: transistores, *leds*, memórias ou sensores, que podem ser feitos de materiais orgânicos ou inorgânicos.

Os materiais orgânicos são aqueles que têm sua estrutura baseada em átomos de carbono. Foram utilizados na eletrônica até 1976 apenas como camadas dielétricas por apresentarem, como uma de suas características, uma alta resistividade. Mas, a partir de 1977, ao serem descobertos os primeiros polímeros condutores por *Yung-Woo Park* [1], aluno de *Shirakawa* (prêmio Nobel de Química em 2000), abriu-se a possibilidade de utilizar materiais orgânicos para uma infinidade de aplicações, tanto como isolantes, semicondutores ou condutores.

Houve um grande empenho da comunidade científica para a aplicação e realização de dispositivos com materiais orgânicos, por estes apresentarem diversas qualidades, podendo ser utilizados como condutores baratos e de fácil processamento. Mas tal empenho inicialmente falhou, pois estes materiais costumam degradar em determinadas circunstâncias e sofrem de instabilidades a fatores ambientais, como a temperatura e a umidade. Com os últimos desenvolvimentos científicos muito se aprendeu sobre os materiais orgânicos, sendo que os dispositivos orgânicos já são processados com grande reprodutibilidade, existindo até alguns produtos comercializados no mercado.

Os materiais orgânicos apresentam um futuro promissor, por possuírem várias qualidades, como a facilidade de fabricação de filmes finos uniformes por processos simples como a centrifugação ou a impressão por jato de tinta. Possuem características que agregam a estes à possibilidade de serem aplicados em dispositivos eletrônicos biodegradáveis, flexíveis, transparentes e de baixo custo de processamento, mostrando-se boas alternativas para um futuro próximo.

Paralelamente ao crescimento da eletrônica orgânica, houve também o aumento no estudo sobre o carbono em si e suas formas alotrópicas, como fulerenos e nanotubos de carbono, descobertos por lijima em 1991 [2], assim como outras nanopartículas de carbono, as quais despertaram o interesse da comunidade científica por apresentarem boas propriedades ópticas, mecânicas e de transporte, sendo interessantes para a utilização na eletrônica. Sabe-se que estas nanopartículas de carbono, em geral, possuem características hidrofóbicas, ou seja, mostram uma baixa solubilidade e dispersão em água, formando aglomerados ou feixes e impondo limitações na produção de filmes homogêneos.

A aplicação de compósitos constituídos de aglomerados de partículas distribuídos não homogeneamente em filmes de matrizes poliméricas traz como consequência uma mudança no transporte eletrônico de dispositivo para dispositivo em nível microscópico, como por exemplo, mudanças na condutividade elétrica, gerando assim, uma baixa reprodutibilidade. Esta baixa reprodutibilidade interfere drasticamente na aplicabilidade destas estruturas, além de ir contra a utilização de materiais orgânicos e a tentativa de miniaturização que a eletrônica vem sofrendo nas últimas décadas. A miniaturização é parte das novas necessidades e tendências do homem, do aumento diário e acelerado de informações e do controle de novos métodos de produção e fabricação. Estes fatores nos levam à necessidade crescente de equipamentos menores e mais eficazes, que façam as mais diversificadas tarefas de forma rápida e fácil. Neste sentido, existe então a necessidade de um melhor controle na produção dos filmes, e conseqüentemente na dispersão destas nanopartículas.

O presente trabalho tem como motivação e objetivo a utilização de um método que vise melhorar a dispersão de uma nanoestrutura de carbono específica, a esfera de carbono, em meio aquoso, assim como aplicá-la em dispositivos eletrônicos simples capazes de detectar variações de pressão hidrostática. Estes dispositivos, denominados sensores de pressão, são submetidos a diferentes pressões hidrostáticas enquanto se mede a condutância correspondente naquele instante.

Os sensores de pressão movimentam uma boa parte do mercado de sensores e apresentam diversas aplicações, que vão desde o monitoramento de

unidades hidráulicas e pneumáticas, como no controle de prensas e carros. Há também outras possíveis aplicações para tais dispositivos, sendo estas no ramo da medicina, para a realização de micro cirurgias, em aparelhos que sejam sensíveis ao toque, ou na robótica.

Também será tratado brevemente o problema do funcionamento do dispositivo com a variação da umidade e as tentativas e materiais utilizados para diminuir ou tentar eliminar esta dependência.

2. Introdução

Este capítulo apresentará os princípios de funcionamento dos sensores, assim como uma breve revisão histórica do tema, abordando os diferentes tipos de sensores de pressão estudados.

2.1. Introdução a sensores

Sensores são dispositivos que respondem a um estímulo físico (como calor, luz, som, pressão, campo magnético, ou um movimento particular) e transmitem um sinal elétrico resultante [3]. Entende-se por estímulo, uma condição externa que fará com que o sensor mude uma ou mais propriedades, gerando um sinal mensurável. O sinal de resposta do sensor é usualmente transmitido pelo transporte de elétrons ou fônons.

As informações vindas do estímulo em forma de um sinal elétrico são utilizadas em conjunto a um circuito eletrônico, o qual é capaz de computar e armazenar dados, gerando informações.

Os sensores podem ser classificados, primeiramente, em dois tipos distintos, os passivos e os ativos. Os passivos não precisam de uma fonte de energia para gerar um sinal elétrico a ser modificado com um estímulo externo, enquanto que os ativos necessitam de uma fonte de energia para serem modificados pelo estímulo [4].

Ao definir o termo sensor é preciso tomar cuidado em diferenciar este do termo transdutor, pois um transdutor transforma um tipo de energia em outro qualquer, enquanto o sensor transforma, necessariamente, um tipo de energia em energia elétrica [5].

Em geral, os sensores apresentam uma relação característica que

correlaciona o estímulo (sinal de entrada) e a resposta (sinal de saída), ou seja, qualquer sensor apresenta uma relação teórica que, matematicamente, pode ser representada por uma relação linear, exponencial, de alta ordem ou uma equação matemática qualquer [3, 5].

Esta equação matemática relaciona o sinal elétrico de saída como uma função do estímulo aplicado, como por exemplo, no caso mais simples e comum em que há uma relação linear, descrita na equação (1).

$$y = a \cdot x + b \quad (1)$$

Sendo b o coeficiente linear (o valor do sinal de saída quando o estímulo é zero), a é o coeficiente angular, também nomeado de sensibilidade, x é o estímulo e y é o sinal de saída. A sensibilidade do sensor é definida como a taxa de variação de y com respeito ao estímulo aplicado ($a = dy/dx$), sendo constante para o sensor regido pela equação (1). Quando esta função do sensor não é linear, a sensibilidade não é constante e dependerá do valor do estímulo aplicado [3, 5].

Um sensor ideal é aquele com alta sensibilidade e reversibilidade após a aplicação do estímulo, repetitividade e reprodutibilidade. Deve também apresentar baixos tempos de resposta e recuperação, baixo custo de processamento e compatibilidade com circuitos eletrônicos.

O tempo de resposta de um sensor pode ser definido como o tempo que o sensor demora a atingir 90% do sinal induzido pelo estímulo. De forma análoga, pode-se definir o tempo de recuperação como o tempo necessário para o sinal retornar para 10% do valor máximo do sinal. Pode-se observar o tempo de resposta e recuperação na Fig. 2.1.

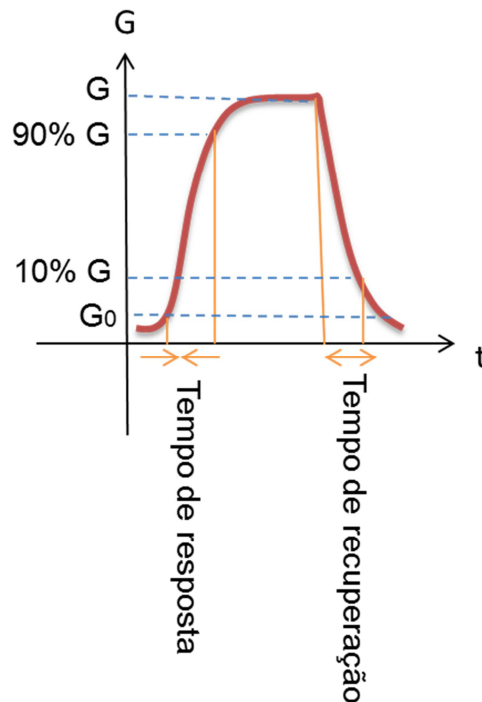


Fig. 2.1 – Representação gráfica do tempo de resposta e recuperação de um sensor.

2.2. Sensores de pressão – *Design* e arquiteturas

Há, em geral, diferentes tipos de sensores de pressão, os quais são feitos com diferentes materiais ou arquiteturas dependendo da aplicação. Os sensores de pressão podem ser feitos em silício, o qual apresenta certas vantagens, como boa condutividade térmica e facilidade na processabilidade, podendo ser fabricados em grandes lotes e terem uma boa sensibilidade [6, 7].

Alguns grupos vêm investigando e propondo esquemas para fabricação de sensores de pressão ultrasensíveis com diferentes tipos de materiais e arquiteturas, além de uma rápida resposta à aplicação da pressão [8].

Uma das arquiteturas possíveis para tais dispositivos é a de um transistor de efeito de campo (FET) planar sensível à pressão externa. Um FET é um dispositivo que possui três terminais, o eletrodo fonte, o dreno e a porta, conforme a Fig. 2.2.

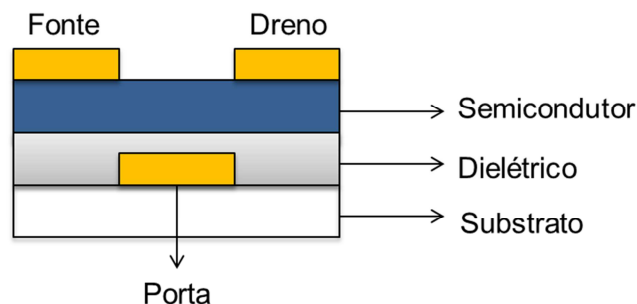


Fig. 2. 2 – Esquema de um FET planar.

No FET planar o fluxo da corrente é aplicado entre a fonte e dreno sendo modulada pelo efeito do campo elétrico gerado pela tensão aplicada no terminal da porta. Ao se aplicar uma tensão na porta há a formação de um canal entre fonte e dreno. Um FET-sensor é um transistor de efeito de campo que possui nanopartículas situadas onde haverá a formação do canal. Nele há uma ampliação do sinal de saída com a aplicação de uma pressão externa, pois ocorre uma aproximação das nanopartículas condutoras, modificando o transporte eletrônico [9].

Os sensores podem ser compostos de camada única, onde um compósito orgânico com nanopartículas condutoras é depositado entre os eletrodos. Diferentes tipos de nanoestruturas de carbono podem ser utilizados nesta camada como, por exemplo, as nanofitas de carbono. Diversos grupos estudam a capacidade de defletir estas tiras com a variação da pressão (piezoresistividade), alterando o transporte eletrônico [10, 11, 12].

Pode-se utilizar eletrodos interdigitados, como é o caso neste trabalho que tem como vantagem a redução de custos, uma vez que estes eletrodos amplificam o sinal de saída, possuem um método de fabricação barato e similar ao utilizado em circuitos integrados.

Podem-se dividir os sensores de pressão em várias subcategorias dependendo do princípio físico associado para um mesmo estímulo, como por exemplo, o sensor piezoresistivo, sensor de pressão sensível ao toque (contato direto), capacitivo ou resistivo, os quais serão descritos abaixo.

2.2.1 Sensores piezoresistivos

O efeito piezoresistivo foi primeiramente descrito por Lord Kelvin, o qual reportou, em 1856, a mudança na resistência em metais ao se alongar fios de ferro e cobre [13]. Esta variação decorre da relação entre a resistência e os parâmetros geométricos do material (equação (2)).

$$R = \frac{\rho \cdot L}{A} \quad (2)$$

Sendo R a resistência à corrente, ρ a resistividade do material, L o comprimento e A a área da seção reta.

Então, ao se aplicar uma pressão externa, há uma deformação do material, alterando a área A e, conseqüentemente, alterando o valor da resistência R . Este efeito é pequeno e resulta em uma variação de resistência pequena.

Em 1954 Smith [14] mostrou a piezoresistividade em dispositivos usando semicondutores como silício e germânio. A piezoresistividade em semicondutores não é devida a fatores geométricos como nos metais, mas sim, à mudança na mobilidade dos portadores de carga, podendo ser da ordem de 100 vezes maior que nos metais.

Assim, materiais piezoresistivos são aqueles que apresentam variação da resistência ou variação da resistividade com a aplicação da pressão externa, amplificando a resposta à pressão externa [13].

Sensores piezoresistivos são geralmente feitos de silício, sendo constituídos de um conjunto de piezoresistores em um diafragma. Ao se aplicar uma pressão diferente da atmosférica, o diafragma sofre uma deflexão, que é transmitida aos piezoresistores de silício, os quais sofrem uma alteração no valor da resistência [15], conforme mostra a Fig. 2.3.

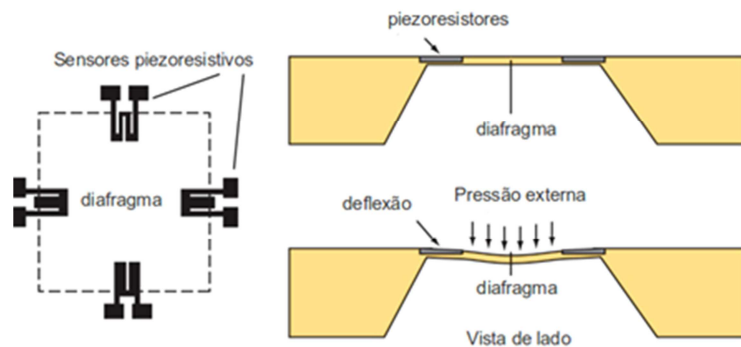


Fig. 2. 3 – Esquema de funcionamento dos sensores piezoresistivos.

Estes sensores possuem como vantagem uma grande linearidade na resposta a altas pressões, além de boa reprodutibilidade e sensibilidade [13, 15]. Na literatura têm-se valores de sensibilidade que variam desde 0,013% [16], passando por 0,8% [17] e indo até 2% [18].

Desde a sua descoberta, estes sensores vêm movimentando o mercado e são cada vez mais estudados, tendo sido introduzidos comercialmente pela primeira vez em 1958 [13].

2.2.2. Sensores de pressão sensível ao toque

Os sensores de pressão sensíveis ao toque são fabricados com o propósito de contato direto entre o dispositivo e o objeto que aplica a pressão. Podem ser utilizados como botões por conter um estado desligado de alta resistência e um estado ligado de baixa resistência [19, 20]. Geralmente são constituídos de um substrato, eletrodos, um elemento sensível e uma camada protetora para o toque direto. A camada protetora é constituída de um material flexível, mas é muito espessa, fazendo com que o dispositivo perca sensibilidade. Um esquema da estrutura de sensores sensível ao toque pode ser visto na Fig. 2.4.

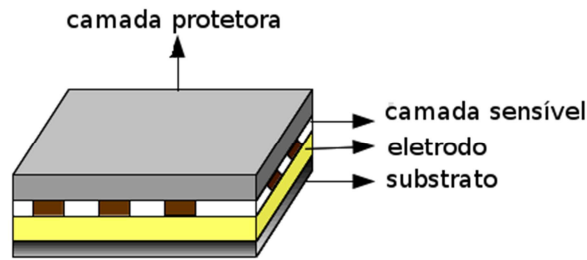


Fig. 2. 4 – Estrutura do sensor de pressão sensível ao toque.

Para estes sensores o valor da sensibilidade varia entre 1% e 3% do sinal de entrada [21]. Na literatura encontram-se sensores de toque com sensibilidade de até 55%, mas com um intervalo de funcionamento muito restrito, sendo inferior a 1 kPa [22].

Há diversos relatos da utilização de diferentes polímeros na camada sensível, os quais possuem grande variação na resistência na presença de pressão externa, assim como polímeros que são química e mecanicamente compatíveis com substratos flexíveis [19, 20], aumentando assim a gama de aplicações para este dispositivo.

2.2.3. Sensores capacitivos

Tendo uma configuração de muitos eletrodos condutores separados por um meio isolante, a capacitância entre cada par destes eletrodos será dada pela equação (3).

$$C_{ij} = \frac{Q_{ij}}{(V_i - V_j)} \quad (3)$$

Em que C_{ij} é a capacitância entre os eletrodos i e j , e Q_{ij} é o módulo da carga em i (ou em j) induzida pela fonte de tensão que estabelece uma diferença de potencial $(V_i - V_j)$.

A capacitância corresponde à relação entre a quantidade de carga que pode ser acumulada nas placas e a diferença de potencial aplicada [4] e ocorre, pois ao se ligar um capacitor a um circuito fechado, tem-se a polarização dos eletrodos condutores. Estes eletrodos carregam-se com cargas iguais e de polaridades opostas [4]. As cargas distribuem-se uniformemente pela área do eletrodo condutor criando um campo elétrico partindo das cargas positivas e terminando nas cargas negativas, conforme a Fig. 2.5.

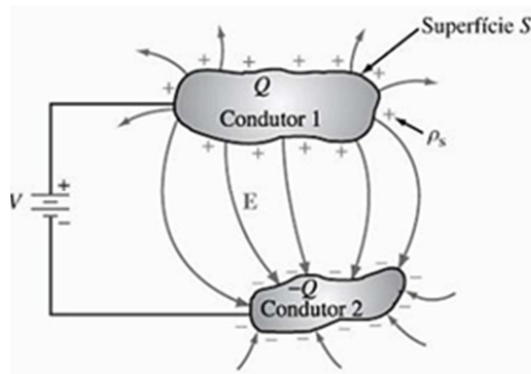


Fig. 2. 5 – Distribuição de cargas num condutor e a criação do campo elétrico. Figura retirada de [4].

Um capacitor pode ser usado como um sensor, desde que o estímulo aplicado modifique a distância entre os condutores ou até mesmo a constante dielétrica de forma que seja mensurável [4].

Os sensores capacitivos são muito utilizados comercialmente como, por exemplo, para medir pressão do óleo em carros. Este tipo de sensor em específico é constituído de uma câmara com dois eletrodos, sendo um deles móvel (diafragma) e o outro fixo, separados por um material dielétrico [3, 5]. Conforme o óleo entra na câmara, os eletrodos se aproximam, mudando a capacitância medida entre eles, conforme mostra a Fig. 2.6. Este tipo de sensor apresenta boa repetitividade e boas variações no sinal de saída para diferentes pressões [3].

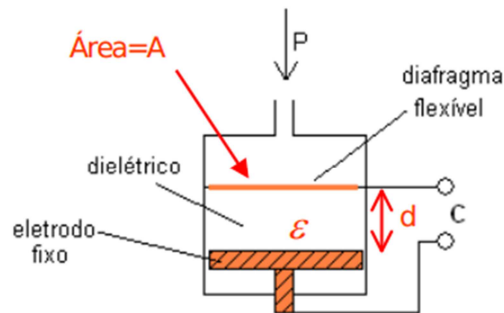


Fig. 2. 6 – Esquema de funcionamento do sensor constituído de um eletrodo fixo e um móvel no diafragma flexível.

Outro tipo de sensor capacitivo comercializado é desenvolvido pela SMAR [3, 5] e funciona de modo que há um eletrodo móvel, separando duas câmaras contendo eletrodos fixos, formando dois capacitores C_H e C_L , como mostra a Fig. 2.7.

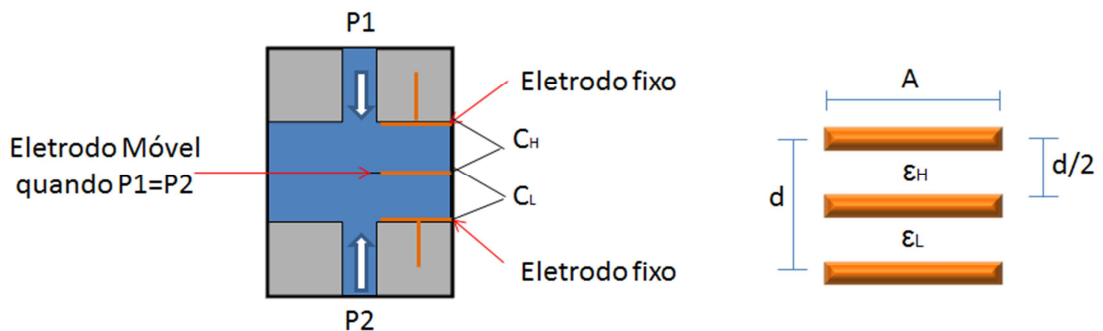


Fig. 2. 7 – Esquema de funcionamento do sensor de pressão comercializado pela SMAR.

Figura adaptada de [23].

C_H e C_L são capacitores de placas paralelas de mesma área A , com distância entre os eletrodos fixos d e constantes dielétricas ϵ_H e ϵ_L respectivamente. Então quando $P_1 > P_2$, tem-se a equação (4a) e (4b):

$$C_H = \epsilon_H \cdot \frac{A}{\left(\frac{d}{2}\right) + \Delta d} \quad (4a) \quad C_L = \epsilon_L \cdot \frac{A}{\left(\frac{d}{2}\right) - \Delta d} \quad (4b)$$

Onde Δd é a deflexão do eletrodo móvel. Isolando a área na equação (4a) e substituindo na (4b), chega-se na equação (5):

$$C_L = \frac{\varepsilon_L \cdot C_H \cdot [(d/2) + \Delta d]}{\varepsilon_H \cdot [(d/2) - \Delta d]} \quad (5)$$

Isola-se Δd e admite-se que $\Delta d \propto \Delta P$ obtendo a equação (6):

$$\Delta P = \frac{d}{2} \cdot \frac{[C_L \cdot \varepsilon_H - C_H \cdot \varepsilon_L]}{[C_L \cdot \varepsilon_H + C_H \cdot \varepsilon_L]} \quad (6)$$

Como $d/2$ e ε_H e ε_L são constantes, ao saber a pressão quando $\Delta d = 0$ (medida de referência) e as capacitâncias C_H e C_L no momento em que $\Delta d \neq 0$, consegue-se saber a pressão na câmara [23].

2.2.4. Sensores resistivos

Dentre as diferentes arquiteturas para sensores resistivos, a que será utilizada nesta dissertação é uma feita em eletrodos interdigitados, os quais aumentam a linearidade e amplificam o sinal de resposta [24], como comentado anteriormente, possuindo uma camada única, diminuindo assim, o custo e facilitando o processo de fabricação.

Este sensor é feito de um compósito polimérico constituído de um material dielétrico e nanopartículas depositados sobre os eletrodos interdigitados. As nanopartículas têm o papel de controlar as características elétricas do filme.

O funcionamento deste tipo de dispositivo consiste na deformação do compósito de dielétrico/nanoestruturas na presença de uma pressão maior que a pressão ambiente. A pressão externa irá comprimir o filme, aproximando assim as partículas condutoras presentes neste compósito, deixando uma maior densidade de partículas entre os eletrodos. Isto faz com que o filme diminua sua resistência à passagem de corrente criando, assim, caminhos condutores que facilitam o transporte de carga neste sistema. Para pressões menores que a pressão atmosférica, o filme irá expandir, distanciando as nanopartículas e aumentando a

resistência do filme. Então, pode-se estabelecer uma relação entre pressão externa aplicada e a variação na resistência do sensor [25].

Portanto, se faz necessário que a matriz polimérica utilizada tenha uma boa elasticidade, para sofrer a deformação na presença de uma pressão externa e retornar à forma original em pressão ambiente. A Fig. 2.8 mostra uma esquematização do funcionamento do sensor resistivo.

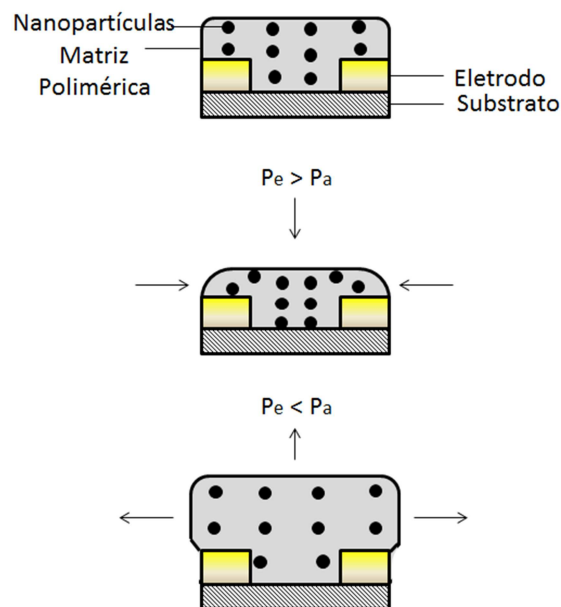


Fig. 2. 8 – Esquema da aproximação e distanciamento das nanoestruturas condutoras, sendo P_e a pressão externa e P_a a pressão atmosférica.

Um ponto negativo para este tipo de sensor é que o comportamento de transporte eletrônico é, em geral, complexo por depender de diversos fatores, como tamanho e distribuição das partículas colocadas, além da temperatura de funcionamento e umidade do ambiente, refletindo na reprodutibilidade dos dispositivos.

3. Métodos experimentais

Este capítulo está organizado de tal forma que, primeiramente, abordam-se os materiais que foram utilizados, os procedimentos e os parâmetros para a limpeza do substrato e para a preparação da solução, além dos passos necessários para a construção do dispositivo e as técnicas de medida utilizadas.

3.1. Materiais

3.1.1 Surfactantes

Surfactantes são moléculas que possuem, ao mesmo tempo, uma região com caráter hidrofílico (afinidade com H_2O) e uma região com caráter hidrofóbico (repulsão por H_2O). Existem muitas aplicações para tais compostos, devido à sua característica de mudar algumas propriedades de superfície das soluções, como a tensão superficial e a condutividade elétrica [26, 27]. As moléculas hidrofílicas geralmente são polares, enquanto que as hidrofóbicas são geralmente hidrocarbonetos [26].

As regiões hidrofílicas e hidrofóbicas do surfactante são chamadas cabeça e cauda, respectivamente. A cauda corresponde a uma cadeia longa formada por carbonos ligados por ligações simples ou duplas. Os carbonos ligam-se também a átomos de hidrogênio, que completam suas valências. Esta cadeia de hidrocarbonetos liga-se a cabeça hidrofílica, como mostra a Fig. 3.1 (a).

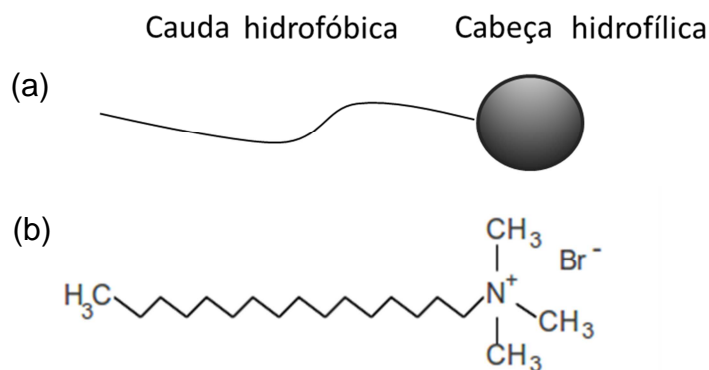


Fig. 3. 1– Representação esquemática de um (a) surfactante e a (b) estrutura do surfactante brometo de hexadeciltrimetilamonio.

Os surfactantes são classificados de acordo com sua região hidrofílica, podendo ser divididos em iônicos (catiônicos ou aniônicos) ou não iônicos. Ao serem colocados em uma solução aquosa tendem a se localizar preferencialmente na região superficial (interface água/ar), devido ao caráter hidrofílico/hidrofóbico, formando uma fina camada, como esquematizado na Fig. 3.2.

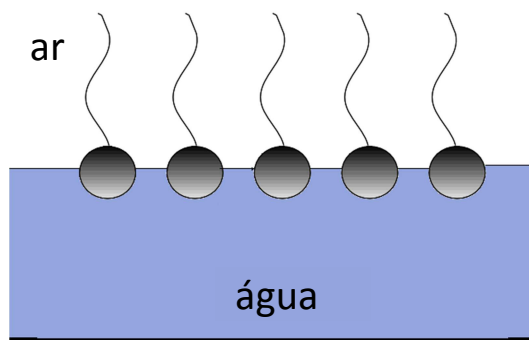


Fig. 3. 2 – Interface água/ar onde a camada de surfactante é formada em solução aquosa.

Ao aumentar a concentração de surfactante, a interface do sistema começa a saturar e a estabilização do sistema continua por outros mecanismos, onde as moléculas de surfactante se deslocam para o interior da solução, se rearranjando de forma a adquirirem uma conformação mais estável [28]. Ao se rearranjarem, tendem a criar uma diminuição da área de contato da região hidrofóbica do surfactante com as moléculas de água. A formação de estruturas ocorre devido à natureza dual (hidrofóbico/hidrofílica) do surfactante onde a parte hidrofóbica tende a se afastar da

água enquanto a parte hidrofílica interage fortemente com a água, havendo um favorecimento energético para a formação de alguns tipos de arranjo. Estes arranjos de moléculas são denominados micelas [27].

Micelas são definidas como agregados coloidais, podendo ser esféricos, como representado na Fig. 3.3, ou terem outras geometrias, dependendo de fatores como concentração e temperatura. A concentração em que se começa a observar a formação deste tipo de estrutura (micelização) é denominada concentração micelar crítica (CMC) [20, 26, 28]. A CMC depende de diversos fatores. Um deles é o tamanho do grupo hidrofóbico, sendo que cada surfactante tem sua CMC característica, dada em determinada concentração e temperatura.

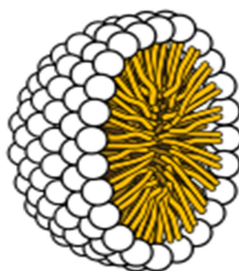


Fig. 3. 3 – Representação de uma micela esférica.

A micelização é um processo espontâneo, onde a variação de entalpia ΔH do sistema é em geral negativa (processo exotérmico) e a variação na entropia é positiva. Observando a equação (7) tem-se.

$$\Delta G_i = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (7)$$

A variação da entropia positiva no sistema contribui para a formação das micelas ($\Delta G < 0$), de forma que, diz-se que a micelização é um processo entropicamente dirigido. Variações positivas na entropia indicam uma maior desordem no sistema. A causa para a variação de entropia ser positiva ainda não é inteiramente compreendida, mas um fato importante está em se olhar para o sistema como um todo (surfactante e moléculas de água).

Segundo alguns pesquisadores [29], quando se há apenas o surfactante livre em solução, algumas moléculas de surfactante que se encontrassem no interior da solução e não na interface entre ar e água, teriam a sua parte hidrofóbica envolvida por moléculas de água extremamente organizadas fazendo ligações de hidrogênio entre elas, formando uma gaiola (*water cage*). Então ao se aumentar a concentração de surfactante, haveria a formação de micelas e as moléculas de água que estavam organizadas formando a gaiola seriam liberadas e ficariam desordenadas na solução aumentando assim a entropia do sistema. Outra provável causa do aumento da entropia está relacionada com a configuração das cadeias hidrofóbicas, que provavelmente tenham uma maior liberdade de movimento no interior da micela do que em contato com o meio aquoso [30].

Para a formação de micelas precisa-se saber de outro fenômeno não usual, onde para baixas temperaturas a solubilidade do surfactante é muito pequena, e não há a formação de micelas. A partir de uma determinada temperatura há um aumento rápido na solubilidade, esta temperatura é denominada temperatura de Krafft (T_k) [31]. Acima da temperatura de Krafft o surfactante pode se rearranjar na forma de micela.

O processo de micelização é reversível, de modo que ao se resfriar a solução de surfactante, a uma concentração acima da CMC, para $T < T_k$, as micelas são suprimidas e o excesso de surfactante decantará na forma de cristais hidratados, ficando estável em solução, somente uma quantidade mínima de surfactante (abaixo da CMC).

O comportamento das moléculas de surfactante dependendo da concentração e temperatura pode ser observada no diagrama de fase da Fig. 3.4.

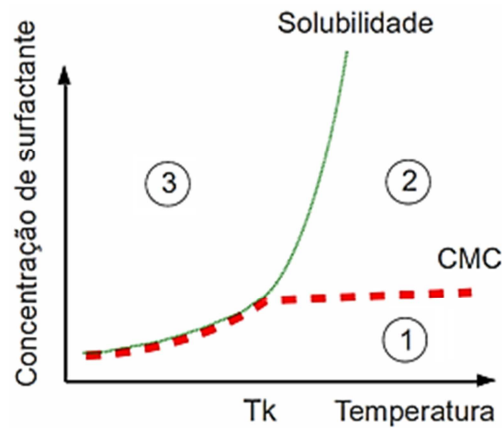


Fig. 3. 4– Diagrama de fase para surfactantes.

Na região 1 do diagrama de fase há o domínio do surfactante livre, onde grande parte das moléculas de surfactante se encontram na interface entre água e ar, enquanto que na região 2 há uma alta concentração e temperatura, sendo uma região onde há o aparecimento de micelas e na região 3 há surfactante livre e o excesso de surfactante irá decantar na forma de cristais hidratados até a concentração em solução alcançar a CMC (linha tracejada).

Cristais hidratados ocorrem quando existem moléculas de água presas dentro de uma estrutura cristalina de algum composto, geralmente iônico. Para haver a precipitação de cristais hidratados deve-se ter um excesso de surfactante na solução a temperaturas mais baixas que a temperatura de Krafft [28]. Surfactantes podem formar uma variedade de fases cristalinas em água. Nesta dissertação foi utilizado o brometo de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), ilustrado na Fig. 3.1 (b), como surfactante, tendo uma temperatura de Krafft de aproximadamente 25 °C, que facilita a passagem pelas diferentes regiões do diagrama de fase da Fig. 3.4.

Uma estrutura típica de cristais para o surfactante CTAB é a lamelar, com folhas alongadas separadas por finas camadas de água. Na Fig. 3.5 há uma ilustração da formação dos cristais hidratados.

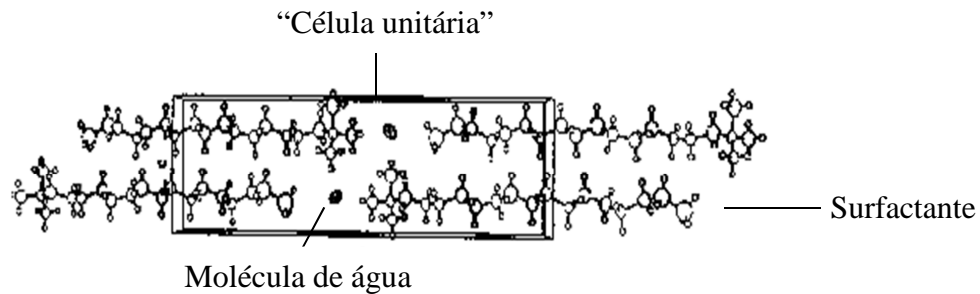


Fig. 3. 5 – Ilustração da formação do cristal hidratado de CTAB, adaptada de [32].

O excesso que decanta na forma de cristais hidratados pode ser removido facilmente, retirando-se a parte sobrenadante da solução.

3.1.1.1 Força de depleção

Foi primeiramente reportada por Asakura e Oosawa em 1958, onde foi mostrado teoricamente, a partir de um modelo de esferas rígidas, que ao colocar partículas esféricas de dois tamanhos distintos em solução, as partículas maiores irão sentir uma força atrativa, que induzirá a formação de agregados.

As esferas grandes recebem uma pressão isotrópica devido às esferas pequenas de raio R_p que as circundam, conforme a Fig. 3.6. Esta pressão é denominada pressão osmótica.

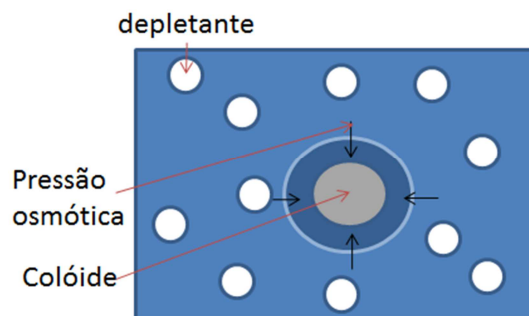


Fig. 3. 6 – Ilustração de uma solução contendo depletante e colóide e representação da pressão osmótica que o depletante exerce sobre o colóide.

Quando a distância h entre esferas grandes for menor que $2 R_p$, não haverá esferas pequenas entre elas. Isto causará uma anisotropia na pressão local exercida pelas esferas pequenas, gerando uma força atrativa nas esferas grandes, conforme a Fig. 3.7.

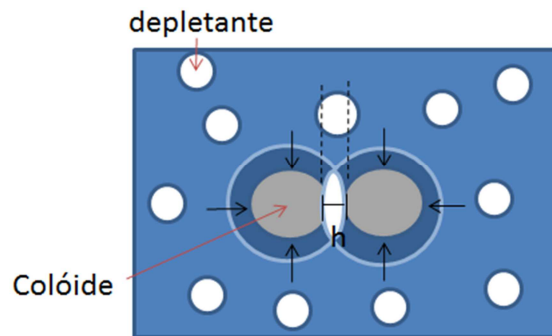


Fig. 3. 7 – Ilustração da formação de uma região proibida para as partículas menores, pois $h < 2R_p$.

A origem Física para a força de depleção consiste na consideração de que há um volume entorno de cada esfera maior (átomo ou molécula) que é inacessível às esferas pequenas. Este volume repele as esferas e deve ser considerado, pois existem forças de interação entre átomos ou moléculas e são perceptíveis somente quando há a aproximação e sobreposição das nuvens eletrônicas. Estas forças de repulsão são de curto alcance e são denominadas de potencial de esfera rígida. Então no momento em que $h < 2 R_p$, pode-se observar (Fig. 3.8) que há uma sobreposição dos potenciais de esfera rígida. Esta sobreposição irá aumentar o volume acessível para as esferas pequenas.

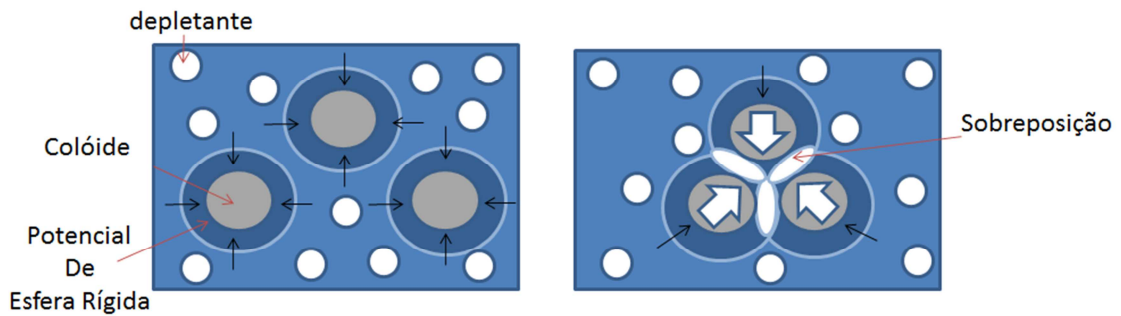


Fig. 3. 8 – Ilustração das partículas coloidais maiores separadamente e sobreposição dos potenciais de esfera rígida, após o encontro destas.

Como consequência a entropia das esferas menores irá aumentar, e considerando que este processo é atérmico, a entalpia é zero, diz-se que a força de depleção é entropicamente dirigida. Tendo a energia livre de Gibbs dada pela equação (8):

$$\Delta G_i = -T \cdot \Delta S \quad (8)$$

Como a entropia aumenta ($\Delta S > 0$) e $\Delta G < 0$ temos que este é um processo espontâneo. Esse processo de agregação não ocorre devido às forças de Van der Waals mas sim pela tendência dos sistemas de aumentar a sua entropia, seguindo a segunda lei da termodinâmica.

Esta força pode ser observada ao se analisar sistemas micelares, onde a micela de surfactante age como agente depletante e partículas de tamanho coloidal (100 nm – 1 μ m) são adicionadas ao sistema. A força de depleção depende da concentração das partículas depletantes.

3.1.2 Carbono

O átomo de carbono pode ser encontrado na natureza em diferentes formas alotrópicas, como o diamante, a grafite, os fulerenos e os nanotubos. Possui número atômico seis, tendo seis elétrons, dos quais quatro estão distribuídos na camada de

valência (camada mais distante do núcleo), de acordo com o diagrama de Linus Pauling ($1s^2$, $2s^2$, $2p^2$ para o estado fundamental), podendo, assim, fazer apenas quatro ligações com átomos vizinhos [33, 34].

O carbono tem afinidade para formar ligações covalentes com outros elementos, assim como com ele mesmo, sendo as ligações carbono-carbono muito fortes e estáveis. Tais ligações ocorrem pela sobreposição dos orbitais atômicos semipreenchidos.

Pode-se haver a excitação do átomo de carbono e conseqüente promoção de um elétron do orbital $2s$ para um orbital $2p$, deixando o átomo em condição de decair para estados com hibridizações diferentes. Hibridização é o processo onde os orbitais atômicos semipreenchidos se interpenetram dando origem a orbitais híbridos. As hibridizações influenciam nas formas e arranjos dos átomos de carbono [33, 34].

Se a estrutura contém apenas átomos de carbono com ligações simples, a hibridização formada é sp^3 , e o composto forma um arranjo tetragonal e contendo apenas ligações σ (sigma). A ligação sigma ocorre quando os orbitais atômicos se encontram no mesmo eixo. É uma ligação forte, difícil de ser quebrada.

Se a estrutura está hibridizada na forma sp^2 (uma ligação dupla e duas simples), o arranjo é triangular plana com ângulos de aproximadamente 120° entre ligações [33, 34], há o aparecimento de uma ligação σ e uma ligação π (pi). A ligação π ocorre quando os orbitais atômicos são paralelos. São ligações químicas mais fracas.

Existe também a hibridização sp , a qual há duas ligações duplas ou uma tripla, sendo muito forte e deixando a estrutura linear com ângulos de 180° entre ligações, conforme pode ser observado na Fig. 3.9.

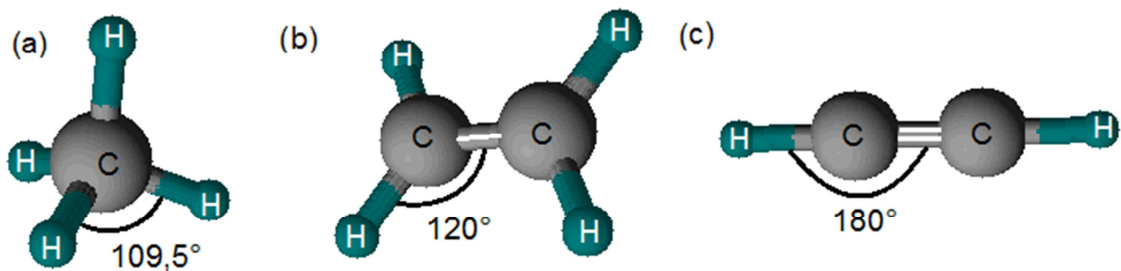


Fig. 3. 9 – estrutura das moléculas de (a) metano, (b) eteno e c) etino, representando as hibridizações sp , sp^2 e sp^3 , respectivamente.

Estas diferentes conformações interferem diretamente nas características do material, deixando-o com propriedades completamente diferentes. Por exemplo, a grafite é preta, opaca e mole tendo hibridização sp^2 , com alta condutividade elétrica, enquanto o diamante é transparente, translúcido, duro e com baixa condutividade elétrica e possui hibridização sp^3 [33].

3.1.2.1 Nanoestruturas de carbono

Nas últimas décadas, cientistas do mundo todo têm sido atraídos pelo estudo de nanoestruturas derivadas do carbono, devido à grande possibilidade de aplicação. Parte deste interesse veio da descoberta dos fulerenos (C_{60}) e dos nanotubos de carbono por Iijima em 1991 [2]. Mas há também pontos negativos em se trabalhar com nanoestruturas de carbono, como nanotubos e esferas de carbono, pois tais estruturas têm uma forte atração de van der Waals entre elas, a qual causa uma tendência de agregação, ou seja, estas estruturas possuem baixa solubilidade.

Nesta dissertação será abordada uma estrutura específica derivada do carbono, a esfera de carbono. As esferas de carbono utilizadas nesta dissertação foram sintetizadas pelo Doutor Messai Adenew Mamo no “*Centre of Excellence in Strong Materials University of the Witwatersrand, Johannesburg*”, na África do Sul, utilizando o método reportado por Jin *et. al.* [35]. Este método consiste na passagem de um fluxo contínuo de acetileno em gás (30 mL/min), que será a fonte de

hidrocarbonetos, e argônio (240 mL/min) durante 10 minutos a 900 °C por um tubo de quartzo verticalmente colocado num forno de modo que o material é coletado em um balão de fundo redondo ligado ao fundo do tubo de quartzo, originando as esferas de carbono não dopadas (U-CS). As esferas de carbono dopadas com nitrogênio (N-CS) e dopadas com boro (B-CS) foram sintetizadas utilizando a passagem do gás (acetileno/argônio) por acetonitrila aquecida a 80 °C que servirá como fonte de nitrogênio ou 10% de ácido bórico em 100 mL de etanol a temperatura ambiente que servirá de fonte de boro, resultando N-CS e B-CS respectivamente. As nanopartículas são purificadas e secas em vácuo por 48 h. a temperatura ambiente.

Tais esferas já foram aplicadas na fabricação de dispositivos orgânicos como memórias WORM (write once read many times) [36] e sensores de pressão [37]. O diâmetro médio das nanopartículas utilizadas é de 124 ± 13 nm para as U-CS, 264 ± 16 nm para as B-CS e 181 ± 13 nm para as N-CS. A dopagem de nanoestruturas de carbono (processo onde se inclui heteroátomos na rede) tem como finalidade introduzir mudanças nas características da estrutura eletrônica e transporte de carga [38].

Na figura 3.10 são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão dessas esferas obtidas pelo Dr. Messai Mamo [36].

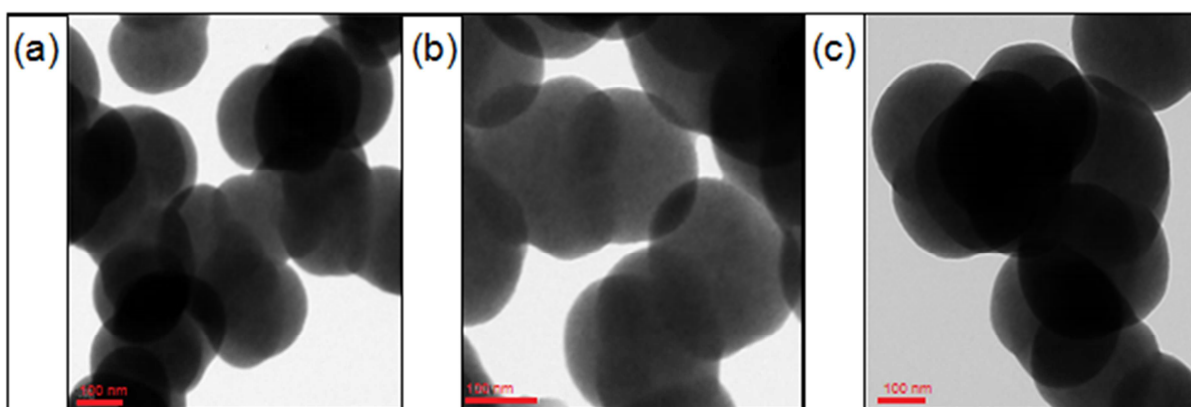


Fig. 3. 10 – Imagens de TEM das (a) U-CS, (b) N-CS e (c) B-CS [33].

Mesmo com muitas aplicações na eletrônica por apresentar boas propriedades de transporte, estas nanoestruturas têm certas desvantagens que

limitam sua aplicação. Como dito anteriormente, uma das desvantagens é a forte atração de van der Waals entre elas, havendo uma tendência de formação de agregados com baixa solubilidade em água [38].

Ultimamente um grande investimento tem sido feito na busca de métodos para desagregar e colocar as nanopartículas em solução e filmes de forma mais controlada. Os métodos atualmente conhecidos dividem-se em modificações covalentes onde grupos químicos são adicionados covalentemente nas nanopartículas de carbono (funcionalização) [39]; e modificações não covalentes, que possuem a vantagem de não quebrar ligações das nanopartículas como ocorre na funcionalização. As modificações não covalentes se caracterizam pela presença de moléculas com regiões hidrofóbicas com grande afinidade química às nanopartículas e regiões hidrofílicas com afinidade com as moléculas de água, forçando uma desagregação [40]. Esta técnica será utilizada neste trabalho, onde a molécula com região hidrofóbica utilizada é o brometo de hexadeciltrimetilamonio (CTAB).

3.2. Dielétricos

3.2.1 Caracterização de um material isolante

Átomos isolados apresentam níveis de energia discretos, os quais podem ser ocupados por elétrons. Quando não estão excitados, os elétrons ocupam os níveis de menor energia. Em um sólido, há um número muito grande de átomos agrupados muito densamente e com isso um número muito grande de níveis de energia, que dão origem a bandas com níveis contínuos. Ao se fornecer energia aos elétrons que se encontram na banda de valência, estes transitam para outra banda, denominada banda de condução, onde participarão do processo de transporte eletrônico. Há uma região entre bandas, denominada *gap*, ou região de energias

proibidas, sendo que o elétron precisa de uma energia maior que a energia de *gap* para ser promovido para a banda de condução.

Um material condutor possui os elétrons das camadas externas ligados fracamente aos núcleos atômicos, não havendo um *gap* entre os estados eletronicamente preenchidos e os estados vazios, havendo assim a existência de elétrons livres responsáveis pela alta condutividade destes materiais.

Um material semiconductor apresenta um *gap* de energia reduzido (aproximadamente 2 eV) em comparação aos isolantes. A 0 K, possui a banda de valência totalmente preenchida, não conseguindo promover elétrons para a banda de condução apenas com a aplicação de um campo elétrico, comportando-se como isolantes a baixas temperaturas. Aumentando a temperatura, promove-se (devido a pequena região proibida) alguns elétrons se tornarão livres para participar da condução no sólido.

Materiais isolantes são aqueles que apresentam uma banda de valência totalmente preenchida, e um *gap* de energia acima de 6 eV, de modo que os elétrons não são facilmente promovidos (Fig. 3.11).

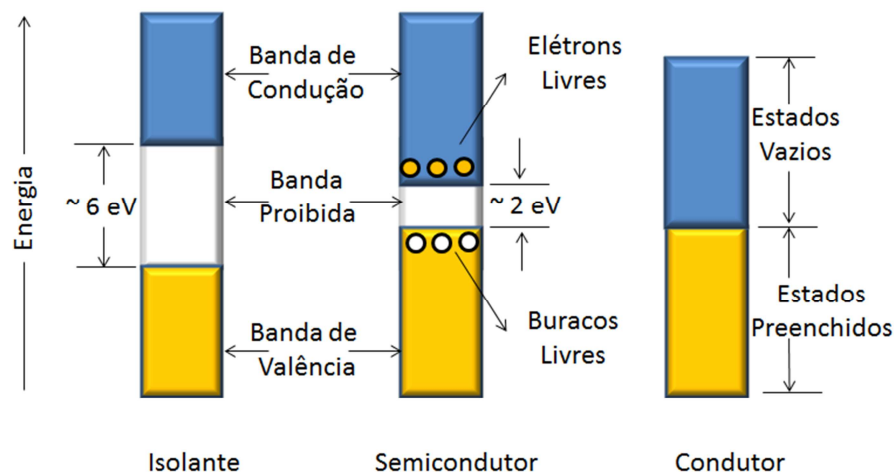


Fig. 3. 11 – Diagrama de bandas para condutores, semicondutores e isolantes.

Os materiais isolantes possuem como característica uma alta resistividade, sendo geralmente utilizados na eletrônica como isolantes elétricos, elementos capacitivos ou camadas encapsuladoras (protetoras).

3.2.1. Álcool polivinílico

O álcool polivinílico (PVA) é um dos mais importantes plásticos solúveis em água em uso atualmente [41]. É um polímero e apresenta diversas aplicações, como, por exemplo, aditivo em construções e em alguns produtos detergentes [42]. Foi primeiramente preparado por Hermann e Haehnel na Alemanha em 1924, mostrando grande potencial por apresentar boas propriedades na formação de filmes, flexibilidade e alta transparência.

Atualmente buscam-se materiais com um “ciclo de vida menor”, sendo menos prejudiciais ao meio ambiente. Por causa disso, o PVA é uma boa alternativa, já que este é biodegradável, tendo em foco um futuro limpo e sustentável.

Algumas propriedades do PVA dependem do grau de polimerização e hidrólise, podendo ser separado em duas classes: completamente hidrolisado e parcialmente hidrolisado (Fig. 3.12). O PVA completamente hidrolisado tem um número elevado de hidroxilas (-OH), as quais realizam pontes de hidrogênio intramoleculares, cristalizando o PVA, necessitando assim, de uma alta temperatura (~90 °C) para dissolução da fase cristalina, e solubilização em água. O PVA parcialmente hidrolisado possui alguns grupos acetato ($C_2H_3O_2^-$), os quais enfraquecem as ligações de hidrogênio que ocorrem entre as moléculas de PVA, aumentando assim a solubilidade. O PVA parcialmente hidrolisado pode ser solubilizado em água a temperatura ambiente. [41, 42].

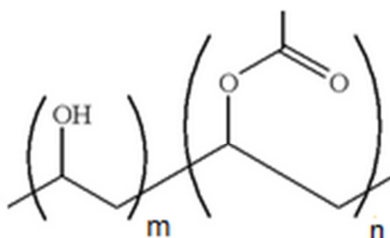


Fig. 3. 12 – Estrutura do álcool polivinílico parcialmente hidrolisado [43,44].

Neste trabalho foi utilizado o PVA parcialmente hidrolisado adquirido da Sigma – Aldrich, visando facilitar a dissolução em água a temperatura ambiente.

O PVA apresenta como característica uma alta higroscopicidade, ou seja, quando exposto em condições ambientes, absorve moléculas de água. Utilizou-se PVA como matriz polimérica, por propriedades interessantes para o sensor, como elasticidade, resistência à compressão e/ou tração e facilidade de processamento de filme, por ser solúvel em água.

3.2.2. Polietileno de baixa densidade

O polietileno é o plástico mais comum utilizado atualmente. Usado geralmente em garrafas, bolsas plásticas, potes, etc. A sua unidade constitucional repetitiva é constituída de dois átomos de carbono, realizando ligações simples entre eles, conforme mostrado na Fig. 3.13.

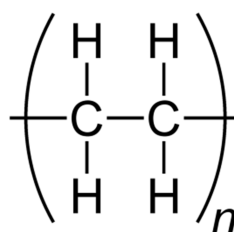


Fig. 3. 13 – Estrutura do polietileno.

É definido como Polietileno de baixa densidade o que apresenta densidade entre 0,910–0,940 g/cm³. O polietileno de baixa densidade (LDPE) é um material que tem como características o baixo custo, muito usado como isolante elétrico [45]. É um material não higroscópico, ou seja, não absorve água, podendo ser utilizado como material encapsulador [46].

3.3. Preparação de amostras e construção dos dispositivos

3.3.1 Limpeza dos eletrodos interdigitados

Os eletrodos interdigitados utilizados neste trabalho foram adquiridos da Micropress S.A. Os eletrodos são de estanho com comprimento de 10 mm e 9 mm de largura totalizando uma área ativa de 90 mm² sobre uma base de fibra de vidro. Os eletrodos estão dispostos em 9 pares com uma distância de 300 µm entre eles. Os substratos em fibra de vidro foram escolhidos por serem simples, terem um baixo custo de fabricação e serem normalmente utilizados em placas de circuitos impressos, além de amplificarem o sinal de saída, devido aos seus pares de eletrodos. A Fig. 3.14 mostra uma foto do eletrodo interdigitado e uma ilustração com as respectivas dimensões.

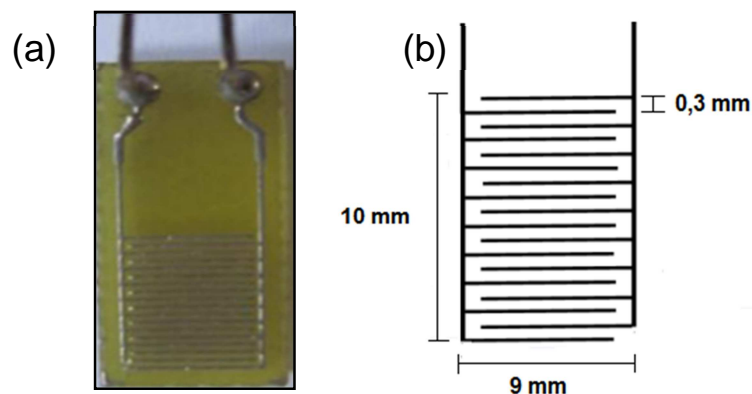


Fig. 3. 14 – (a) foto do eletrodo interdigitado e (b) ilustração do eletrodo com suas respectivas medidas, adaptado de [47].

Inicialmente, para a preparação do sensor de pressão, os eletrodos interdigitados foram limpos, retirando as impurezas que podem conter. Para a

limpeza, os eletrodos são colocados primeiramente em solução de acetona por 20 minutos em um equipamento de ultrassom para a remoção das impurezas e gorduras que possam estar presentes. Depois, colocam-se os eletrodos em uma solução de álcool isopropílico por 20 minutos no ultrassom para a remoção de resíduos de acetona, e por último são colocados em água deionizada pelo mesmo tempo para retirar-se os resíduos de álcool isopropílico que possam restar.

3.3.2. Preparação do dispositivo

Primeiramente prepara-se a dispersão de CS em água, para isso, pesou-se 10 mg do surfactante CTAB e misturou-se em 1 mL de água ultra pura, correspondendo a uma relação em massa de 0,9%, conforme a equação (9).

$$\frac{CTAB (g)}{(CTAB (g) + H_2O (g))} = 0,9\% \quad (9)$$

Esta relação em massa é muito acima da CMC do CTAB que é de 0,036% [28].

O surfactante CTAB apresenta uma vantagem com relação aos surfactantes mais usuais por apresentar temperatura de Krafft em torno de 25°C [28], o que facilita a realização do experimento na região de alta concentração e baixa temperatura onde o excesso de surfactante decanta na forma de cristais hidratados.

Em seguida, colocou-se a solução no ultrassom por 15 minutos para que o surfactante se dispersasse na água. Após isso, pesou-se as CSs e elas foram colocadas na solução de surfactante e água. Para a caracterização dos sensores utilizou-se as concentrações de 10 mg/mL e 15 mg/mL de U-CS, N-Cs e B-CS.

Colocou-se a solução no ultrassom por 60 minutos à temperatura de 30°C para aumentar a solubilidade do surfactante. Neste ponto pode-se notar a diferença entre uma solução com a adição do surfactante e uma sem, conforme a Fig. 3.15. Na solução sem surfactante, a maior parte das esferas de carbono se concentra em agregados na superfície, enquanto a solução com surfactante mostra-se mais dispersa.

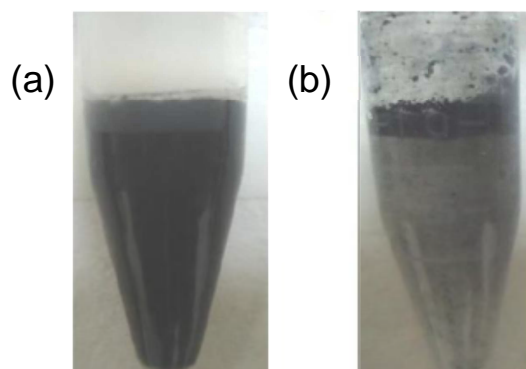


Fig. 3. 15 – Solução de U-CS em água (a) com e (b) sem a adição de surfactante.

Depois disso, colocou-se a solução no ultrassom por mais 60 minutos a aproximadamente 0°C, para que o excesso de CTAB na solução comece a decantar na forma de cristais hidratados.

A região do diagrama de fase que foi trabalhada tem predominantemente cristais, os quais decantam, e surfactante livre sem a formação das micelas. O surfactante livre pode interagir com as nanopartículas devido a sua parte hidrofóbica. Optou-se por trabalhar na região livre de micelas de surfactante, pois as micelas não contribuem para quebra dos agregados de nanopartículas de carbono, mas induzem agregados via força de depleção (ver seção 3.1.1.1) [48].

Após deixar 60 minutos no ultrassom, a dispersão é guardada num recipiente a uma temperatura inferior a temperatura de Krafft por cerca de 4 dias, tempo suficiente para que todo o excesso de surfactante decante em forma de cristais, ficando na solução apenas a concentração de surfactante na CMC.

Após decantar, nota-se que o excesso de surfactante foi para o fundo do recipiente com uma coloração cinza escuro, indicando que grande parte das esferas decantou junto aos cristais de surfactante, conforme a Fig. 3.16.

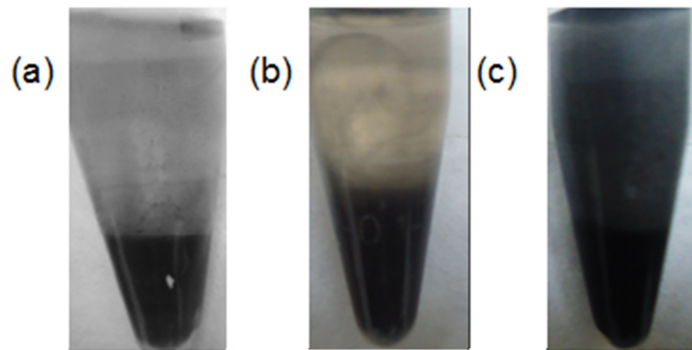


Fig. 3. 16 – Soluções de (a) N-CS, (b) B-CS e (c) U-CS em concentração de 15 mg/mL, depois de esperar o excesso de CTAB decantar.

Esta etapa é fundamental para uma boa dispersão das nanoestruturas, pois, segundo Dölle [49], junto aos cristais de surfactante, decantam também os maiores agregados de nanoesferas, os quais o banho ultrassônico não conseguiu quebrar. Nota-se que, para as N-CS e B-CS, a solução fica mais clara, mostrando que estas decantam em maior número, quando comparado com as U-CS. Isto pode ocorrer devido ao tamanho destas partículas e, conseqüentemente, da massa das esferas dopadas, que são maiores comparadas com as esferas não dopadas, decantando com uma maior facilidade.

Retirou-se a parte sobrenadante da solução, cerca de 500 μ L, descartando a parte com os cristais, pois estes prejudicam o filme, pois possuem uma área média de 0,01 mm², sendo que os maiores cristais possuem um tamanho de 200 μ m x 150 μ m como pode ser observado na Fig 3.17.

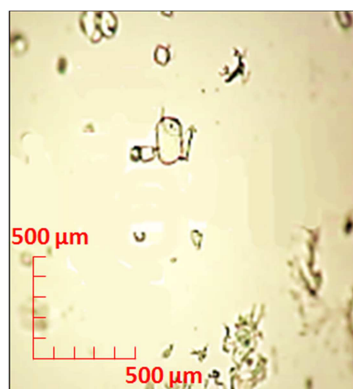


Fig. 3. 17 – Imagem de microscopia óptica dos cristais de CTAB.

Colocou-se a parte sobrenadante da dispersão (livre de cristais) em 10 mg de PVA, que foi utilizado como matriz polimérica do sensor. Esta dispersão foi colocada em um agitador magnético por 6 horas em temperatura ambiente para dissolver completamente o PVA. Escolheu-se PVA como matriz polimérica pois este material possui boa elasticidade, contribuindo para o funcionamento do sensor de pressão.

Depositou-se 60 μL desta dispersão com uma micropipeta sobre a área ativa dos eletrodos interdigitados. O filme foi formado assim que o solvente secou, que neste caso, demorou cerca de 6 horas. O resultado final pode ser observado na Fig. 3.18.

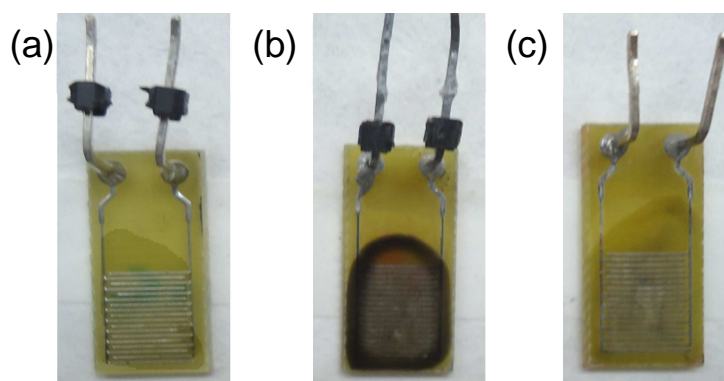


Fig. 3. 18 – Foto dos filmes depositados nos eletrodos interdigitados. Os filmes são de (a) N-CS, (b) U-CS e (c) B-CS, na concentração inicial de 15 mg/mL.

3.3.3. Evaporação

Esta etapa foi utilizada somente nas medidas apresentadas na seção 4.8, onde se faz alguns testes preliminares sobre a influência da umidade no funcionamento do dispositivo. Após a secagem do filme, evaporou-se sobre os eletrodos uma fina camada de polietileno de baixa densidade a pressão de 4×10^{-5} torr com o intuito de proteger o dispositivo contra a umidade do ambiente, sabendo que o PVA é altamente higroscópico.

3.4. Processos de medidas

Nesta seção serão abordadas as técnicas e processos de medida realizados neste trabalho.

3.4.1. Espectroscopia de impedância

A impedância é uma grandeza complexa e é caracterizada pela resistência total ao fluxo de corrente AC que um material pode apresentar sendo análoga à resistência elétrica em circuitos DC.

É conhecido que a impedância de um elemento resistivo é igual à sua resistência (R) e o ângulo de fase entre tensão e corrente é igual à zero. Isto deriva do fato de que um resistor ideal não defasa o sinal de corrente em relação ao sinal de tensão aplicado. Já para um elemento capacitivo, é conhecido que há um atraso na tensão em relação à tensão aplicada, sendo o valor do ângulo de fase de 90° , enquanto que para um elemento indutivo a tensão é adiantada em 90° [50].

Conhecida as impedâncias dos elementos básicos de circuitos elétricos é comum a representação do diagrama de impedâncias, mostrado na Fig. 3.19.

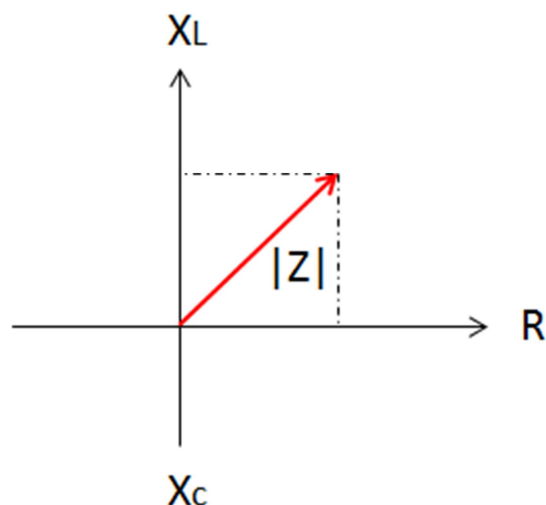


Fig. 3. 19 – Diagrama de impedâncias.

A equação (10) representa matematicamente o fasor Z (impedância).

$$Z = Z \cdot e^{i \cdot \phi} = Z \cdot \cos \phi + Z \cdot i \cdot \sin \phi \quad (10)$$

Sendo ϕ o ângulo entre a impedância e o eixo real do plano complexo. Transformando para coordenadas cartesianas tem-se a equação (11):

$$Z = R + i \cdot X \quad (11)$$

A parte real é a resistência R, e a parte imaginária é a reatância X [50]. Para as medidas de espectroscopia de impedância, utilizou-se um *LCR meter 4284A* da *Agilent*, o qual mede o fasor impedância e o ângulo de fase entre tensão aplicada e a corrente medida. O LCR decompõe o fasor complexo impedância em duas componentes, a componente em fase ($\Phi = 0$) que dará a resposta resistiva e a componente fora de fase que dará a resposta capacitiva ou indutiva [51]. Da componente resistiva, tira-se o recíproco que é a condutância G. A componente fora de fase (reatância) é constituída de duas componentes, conforme a equação (12):

$$X = X_L - X_C \quad (12)$$

Para a realização das medidas utilizou-se frequências abaixo de 100 MHz para evitar sinais indutivos, podendo-se considerar que a reatância utilizada é capacitiva. A partir da reatância capacitiva pode-se calcular a capacitância C, conforme a equação (13):

$$X_C = \frac{1}{(2 \cdot \pi \cdot f \cdot C)} \quad (13)$$

A partir disto, o equipamento mostra a condutância ou capacitância em relação ao tempo, para um determinado valor de frequência f.

3.4.2. Cilindro com êmbolo móvel

Para a mudança na pressão hidrostática, utilizou-se um cilindro com êmbolo móvel. O aparato consiste em um cilindro, no qual se pode colocar o sensor dentro e aplicar uma pressão hidrostática através do êmbolo móvel, conforme a Fig. 3.16 (a). O equipamento tem um indicador de pressão e funciona numa faixa que varia entre 70 kPa até 203 kPa com valores predeterminados entre estes intervalos. O pistão começa no valor intermediário da escala do aparelho, onde se pode pressionar até 203 kPa, ou puxar o pistão para cima diminuindo a pressão no cilindro, conforme a esquematização na Fig. 3.20 (b).

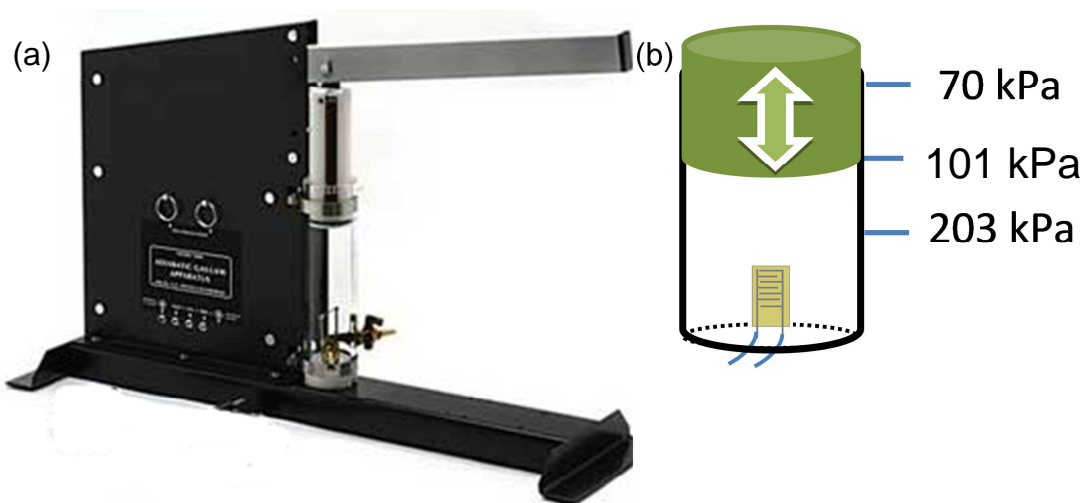


Fig. 3.20 – (a) Foto e (b) esquematização do cilindro com êmbolo móvel.

O cilindro com o sensor fica acoplado ao *LCR meter* no momento em que se realizam as medidas de condutância x tempo e condutância x frequência.

3.4.3. Medidas de espessura

Para se conhecer a espessura dos filmes, a técnica utilizada foi a perfilometria de ponteira. O perfilômetro é um equipamento constituído por uma ponteira de diamante, a qual realiza uma varredura na amostra, movendo-se na horizontal. Quando ocorrer um pequeno deslocamento vertical, devido ao relevo da amostra, a ponteira transmite esta informação a um dispositivo que produz um sinal elétrico proporcional a este deslocamento, mostrando em um monitor o perfil da amostra [52].

Para se realizar a medida, risca-se uma linha reta no filme, utilizando uma ponta fina, até que o substrato fique aparente, tomando-se cuidado para não o danificar. Qualquer dano feito ao substrato fica evidente ao se realizar a medida de perfilometria. A medida então é feita como a diferença entre o substrato e a linha média da superfície do filme, como mostra a Fig. 3.21.

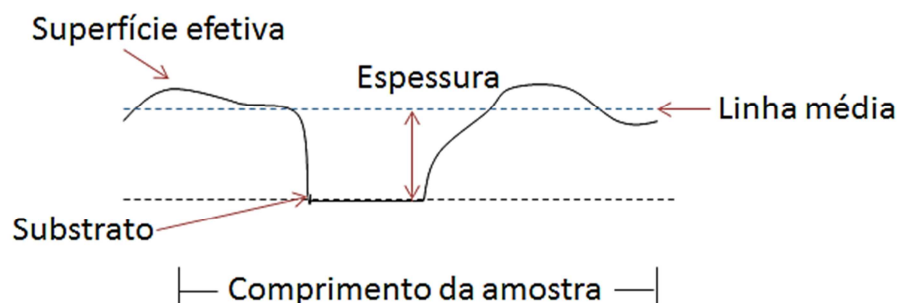


Fig. 3. 21– Esquema do método de medida vista em perfil.

Ao se realizar uma medida com o perfilômetro, deve-se considerar que se tem a influência da geometria e espessura da ponteira, e a perda de parte da informação dependendo da velocidade com que é realizada a medida, conforme a Fig. 3.22. [53].

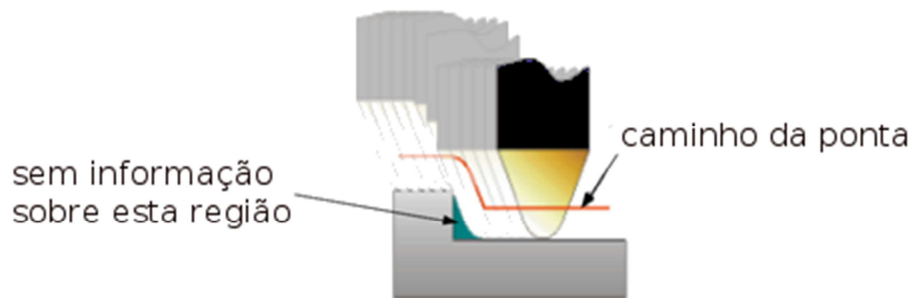


Fig. 3.22 – Representação da ponteira do perfilômetro a perda de informação.

As medidas de espessura dos filmes foram feitas utilizando um perfilômetro de ponteira Dektak XT, com ponta de diamante de 12,5 μm de raio, que mede uma espessura mínima de 50 nm com uma resolução de 0,1 nm.

4. Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados relacionados à melhor dispersão das nanoestruturas, assim como a aplicação em sensores de pressão.

Três diferentes concentrações de CS foram testadas, com o intuito de tentar entender a dependência da sensibilidade do sensor em relação à quantidade de partículas condutoras presentes no compósito. Além deste parâmetro, outro analisado foi a utilização das nanoesferas com diferentes dopagens (U-CSs, B-CSs, N-CSs), tentando compreender se há alguma influência do tipo de dopagem destas nanoestruturas nas características de transporte.

Os filmes foram feitos a partir da parte sobrenadante da solução, sendo que a concentração final das nanopartículas é diferente da concentração inicial. Tentou-se determinar esta concentração por meio de espalhamento de raios-X e espectrofotometria (UV-VIS), sem sucesso.

Os valores de condutância mostrados nesta dissertação são referentes a uma média aritmética feita com base em 6 sensores nominalmente iguais.

Com a finalidade de se tentar diminuir a influência da umidade no funcionamento do dispositivo, também foram realizados alguns testes preliminares. Para isto, evaporou-se, em cima da camada ativa do sensor, uma fina película de polietileno de baixa densidade (LDPE) e se fez um estudo inicial na resposta do dispositivo para uma determinada variação da umidade, com e sem a camada protetora de LDPE. Este aspecto será discutido na seção 4.8.

4.1. Região livre de micelas

Como comentado anteriormente, as micelas de surfactante não contribuem para a dispersão das nanopartículas. Para analisar se a região trabalhada estava realmente livre de micelas de CTAB, foi realizadas imagens de AFM para duas diferentes amostras, onde a primeira era composta de um filme contendo apenas CTAB, feito abaixo da temperatura de Krafft, e outra com a mesma concentração (10 mg/mL), acima da temperatura de Krafft (Fig. 4.1).

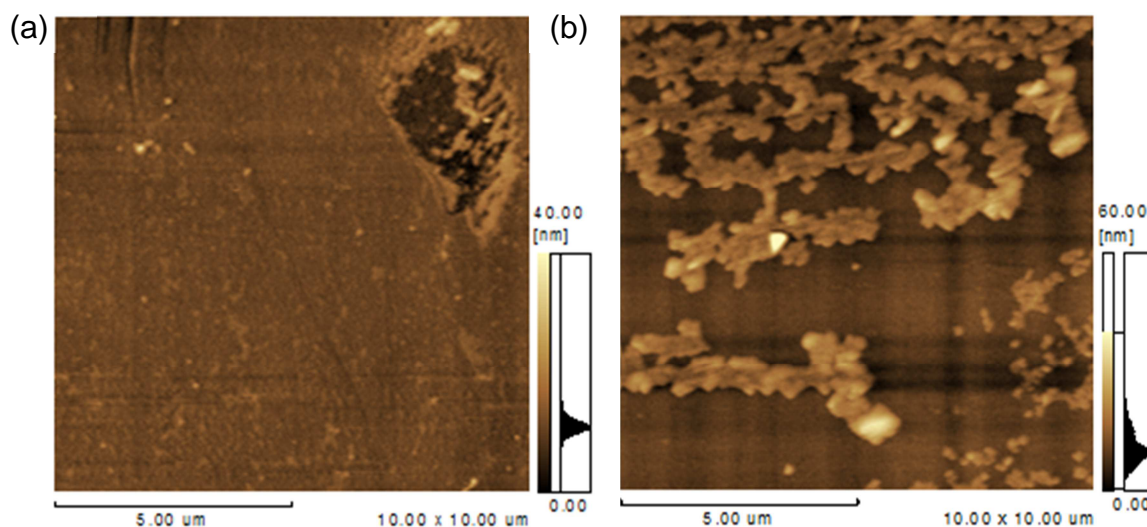


Fig. 4.1 – Imagens de AFM para (a) CTAB abaixo da T_K e (b) CTAB acima da T_K .

Na Fig. 4.1 (b), nota-se que há a formação de determinadas estruturas, que tem cerca de 10 nm de diâmetro. Estas estruturas estão de acordo com o que é encontrado na literatura para o surfactante acima da temperatura de Krafft. O surfactante CTAB tem a característica de formar micelas esféricas que podem se juntar em aglomerados ou formações alongadas com diferentes geometrias, conforme mostrado na imagem de AFM. Na Fig. 4.1 (a), nota-se que, ao reduzir a temperatura abaixo da T_K , há a supressão na formação de micelas, não sendo possível notar a presença de tais estruturas.

4.2. Varredura de frequências

Inicialmente, fez-se uma análise da frequência em que o dispositivo funcionaria, variando de $f = 1$ kHz a $f = 1$ MHz. Através da análise dos gráficos de varredura de frequências e a comparação com trabalhos anteriormente publicados pelo grupo, escolheu-se a frequência de $f = 27$ kHz. Pensando no ponto de vista dos custos, seria mais vantajoso e viável utilizar dispositivos que operassem com uma entrada AC modulados por uma frequência $f = 50$ Hz / 60 Hz, já que a entrada da rede elétrica utiliza estes padrões. Com isso não seria necessário outros dispositivos para modificar a frequência da rede. Mas não se optou por trabalhar nestas frequências, pois se notou um alto nível de ruído eletrônico ao se tentar realizar as medidas de condutância \times tempo na faixa entre 50 Hz $< f < 80$ Hz, como reportado anteriormente pelo grupo para dispositivos utilizando esta arquitetura de eletrodos [54]. Outra vantagem de utilizar esta frequência (27 kHz) é poder comparar este dispositivo com os que já foram desenvolvidos. A frequência de 27 kHz apresenta um baixo nível de ruído e um bom valor na variação na condutância ao aplicar a pressão externa, como mostra as Fig. 4.2 para os dispositivos com U-Cs, B-Cs e N-CS, respectivamente.

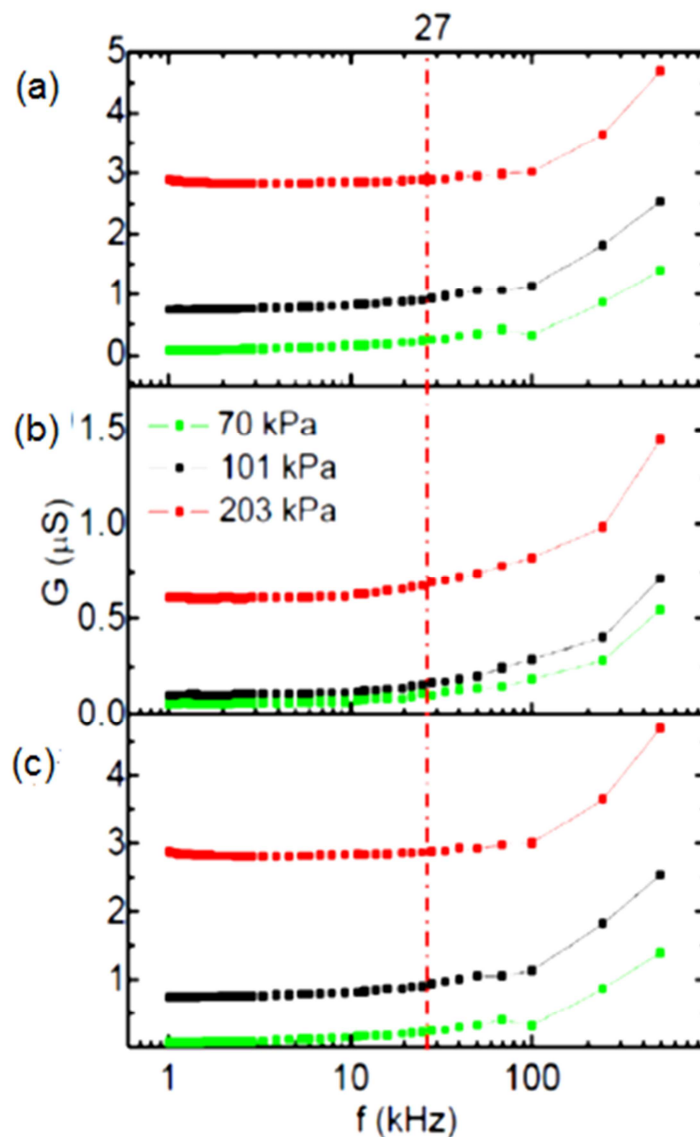


Fig. 4. 2 – Varredura de frequência para sensores feitos com (a) U-CS, (b) N-CS e (c) B-CS.

Há problemas em utilizar-se altas frequências ($\sim 1\text{MHz}$), como indutância parasita nos cabos, por isso, não se optou em trabalhar nestas frequências.

Analisou-se, também, através dos gráficos de varredura de frequência, o comportamento do sensor por 5 dias consecutivos, conforme mostra a Fig. 4.3.

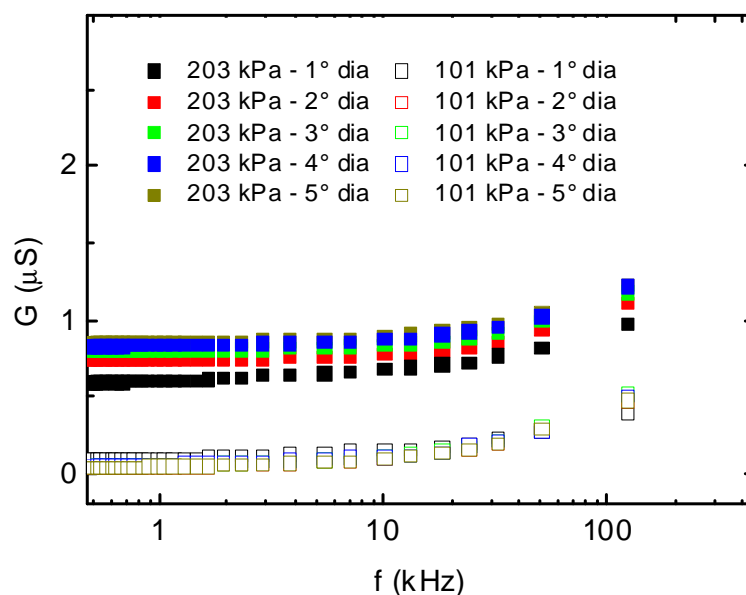


Fig. 4. 3 – Acompanhamento durante 5 dias consecutivos para dispositivos com concentração inicial de 15 mg/mL de N-CS.

Nota-se que, mesmo após 5 dias, o sensor continua funcionando, mas apresenta um pequeno deslocamento de condutância o que pode estar relacionado à absorção de moléculas de água pelas moléculas de PVA que são higroscópicas.

4.3 Medidas de condutância – espectroscopia de impedância

Variou-se a pressão hidrostática utilizando o pistão com êmbolo móvel, mudando, assim, a condutância do dispositivo. Esta variação na condutância ocorre devido à aproximação das esferas condutoras na matriz de PVA, facilitando assim o fluxo de portadores de carga pelo dispositivo, como já discutido neste trabalho. Com isso, tem-se a formação de picos de condutância referentes a diferentes pressões aplicadas, conforme a Fig. 4.4. (a) e (b). A medida foi realizada continuamente

variando-se a pressão aos valores referidos na Fig. 4.4 (a) e (b), esperado o tempo de saturação do da condutância e retornado a linha de base.

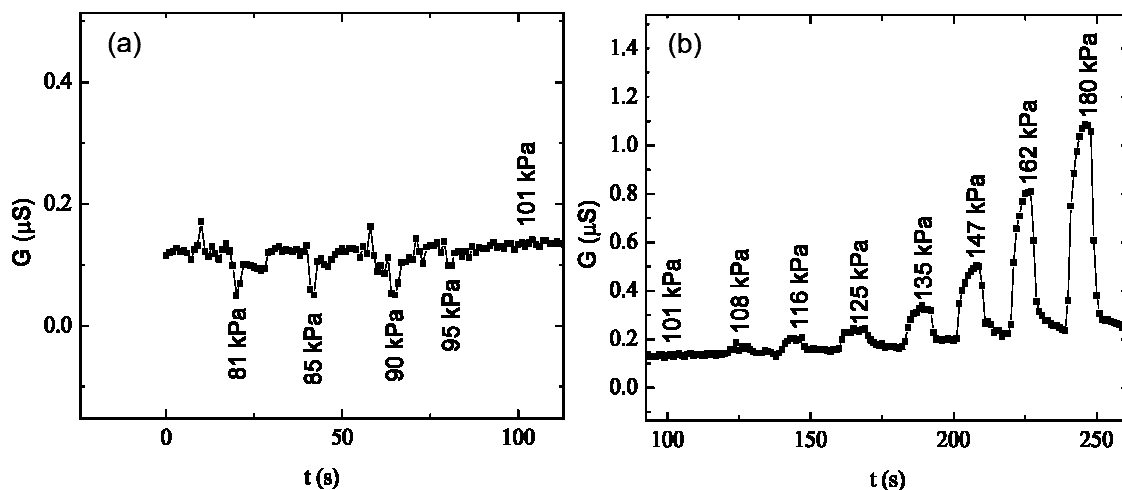


Fig. 4. 4 – Variação da condutância em relação ao tempo para valores de pressão (a) abaixo da pressão atmosférica e (b) para pressões acima da pressão atmosférica para o sensor feito com 10 mg/mL de B-CS.

Ao se analisar um pico específico, nota-se que há um aumento abrupto da condutância, descrito na Fig. 4.4, seguido de uma saturação do sinal da condutância. O tempo característico para se alcançar a região definida como saturação (cerca de 90% da variação do sinal da condutância) varia de acordo com a pressão aplicada, mas tem, como tempo médio, $t_m = 4 \text{ s}$. Um exemplo desse comportamento pode ser visto na Fig. 4.5. O tempo de retorno do sinal para a linha de base também depende da pressão aplicada, e, para as pressões analisadas, esse tempo é, em média $t_r = 2 \text{ s}$.

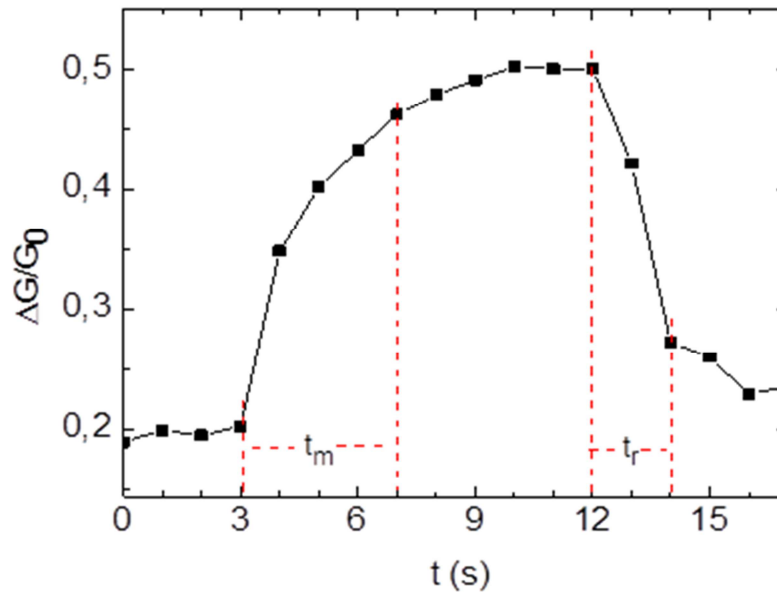


Fig. 4.5 – Gráfico $\Delta G/G_0$ x t, para a pressão de 135 kPa, onde t_m é o tempo para atingir 90% do sinal e t_r é o tempo para retornar para 90% da linha de base.

Este curto tempo para atingir a região de saturação parece ser característico das nanoestruturas de carbono, já que dispositivos reportados por Machado *et. al.* [37], que utilizavam as mesmas nanopartículas sem a utilização do surfactante, tinham tempos de resposta também de poucos segundos. Outro trabalho desenvolvido substituindo apenas as nanopartículas de carbono por nanopartículas de nitreto de Gálio (GaN) mostra um tempo de saturação médio cerca de 30% maior, e um tempo de recuperação cerca de 50% maior, para as mesmas condições [55]. Os dispositivos utilizando GaN são explanados no apêndice A. Optou-se por não trabalhar com as medidas de capacitância pois grande parte dos dispositivos apresentou uma resposta capacitiva muito baixa e ruidosa, não sendo possível analisar os picos, nem calcular a sensibilidade.

Para calcular a sensibilidade, utiliza-se a variação relativa da condutância ($\Delta G/G_0$) e não o valor da condutância, pois, após a secagem do filme feito por *casting*, não se tem um controle rigoroso na espessura (em média 6 μm), sendo que cada sensor apresenta um valor um pouco diferente de condutância, mas mantendo a mesma variação relativa da condutância e consequentemente a mesma sensibilidade. A sensibilidade é a taxa de variação de $\Delta G/G_0$ em relação à p

(pressão), e mostra o quanto meu sinal varia para cada valor de pressão aplicado, dado pela equação (14).

$$\alpha_G = \frac{\partial(\Delta G/G_0)}{\partial p} \quad (14)$$

Uma característica importante para sensores é a repetitividade das medidas. Ela mostra que o mesmo sensor pode ser utilizado várias vezes, mantendo uma resposta confiável à pressão aplicada. Na Fig.4.6 foi feita a medida de condutância variando a pressão de 101 kPa (pressão ambiente) para 135 kPa por 10 ciclos consecutivos.

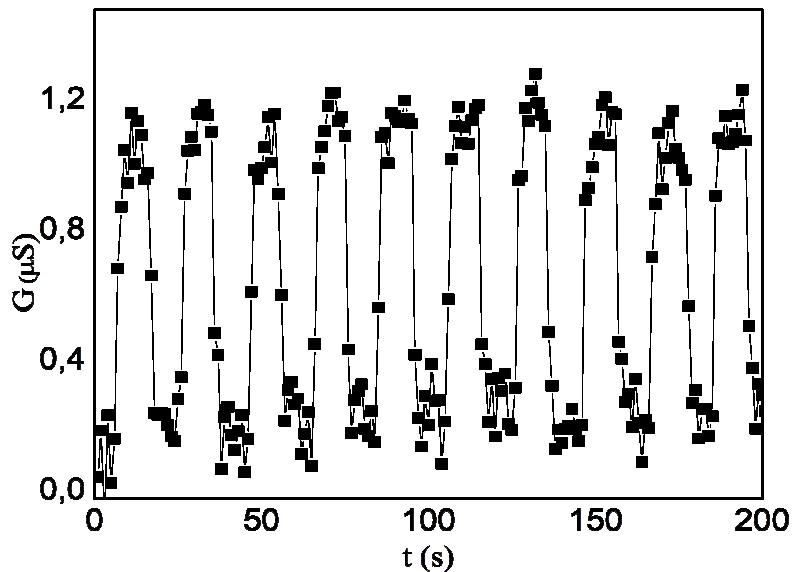


Fig. 4. 6 – Gráfico G x t, onde variou-se a pressão de 101 kPa para 135 kPa 10 vezes consecutivas.

Como vemos, os dispositivos apresentam boa repetitividade (retorno à linha de base), além de uma resposta rápida na mudança da condutância ao se aplicar uma pressão externa.

4.4. Comparação de eficiência entre dispositivos compostos de U-CSs

A Fig. 4.7 (a) mostra os valores de variação de condutância para os dispositivos feitos com concentração inicial de 10 mg/mL e na Fig. 4.7 (b) há o ajuste linear da região entre 90 kPa e 135 kPa. Os sensores em geral tem um comportamento quase linear para esta região de trabalho.

Sensores utilizando esta concentração apresentaram um valor na sensibilidade de $0,01 \text{ kPa}^{-1}$. O ajuste linear apresenta o fator R de 0,97. O fator R (coeficiente de correlação) mostra as quão correlacionadas estão as variáveis, sendo que o valor máximo é 1 (totalmente correlacionada).

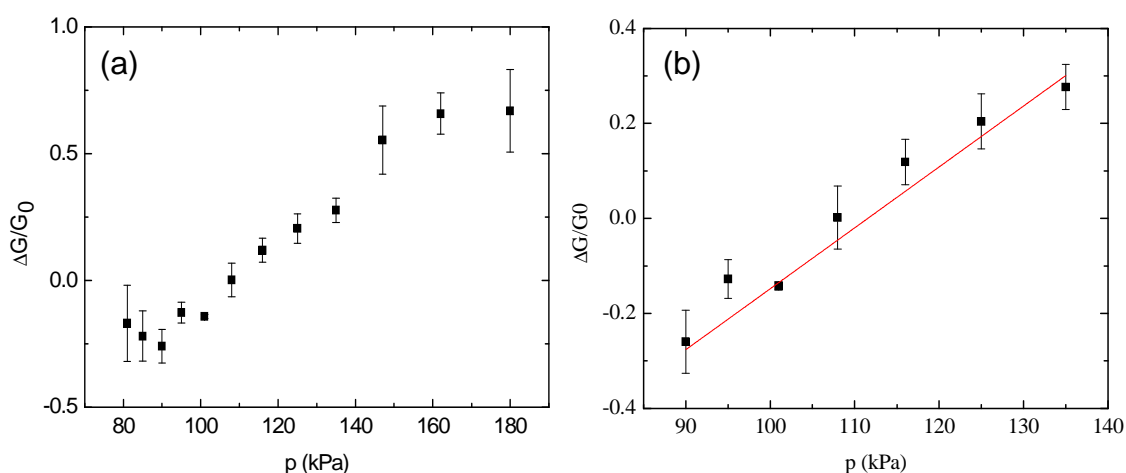


Fig. 4. 7 – Gráfico $\Delta G/G_0$ x p , para sensores feitos com uma concentração inicial de 10 mg/mL de U-CS de (a) 80 kPa até 180 kPa e (b) ajuste linear da região entre 90 – 135 kPa.

Os melhores resultados com os dispositivos feitos com U-CSs foram conseguidos para a concentração de 15 mg/mL, tendo um comportamento quase linear na região de trabalho ($R = 0,98$), com um alto valor na sensibilidade. Utilizando a concentração inicial de 15 mg/mL o valor de sensibilidade é de $\alpha_G = 0,068 \text{ kPa}^{-1}$. O aumento no valor da sensibilidade pode estar relacionado com o aumento do número de partículas condutoras para um mesmo volume. O resultado é apresentado na Fig. 4.8.

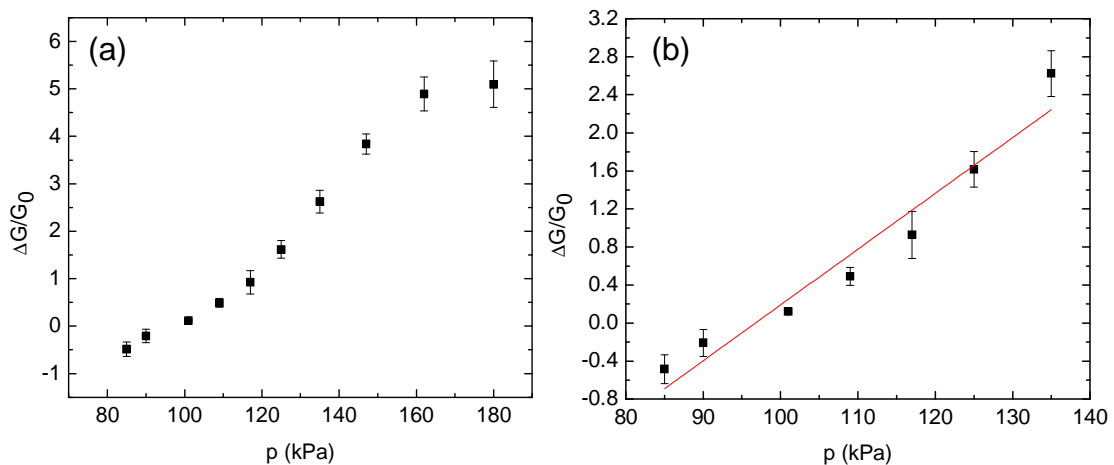


Fig. 4. 8 – Gráfico $\Delta G/G_0$ x p , para sensores feitos com uma concentração inicial de 15 mg/mL de U-CS de (a) 80 kPa até 180 kPa e (b) ajuste linear da região entre 90 – 135 kPa.

Fez-se também sensores utilizando concentrações inferiores a 10 mg/mL, os quais apresentaram respostas muito baixas, inferiores a $\alpha_G = 0,008 \text{ kPa}^{-1}$, além de um nível de ruído maior do que para os outras concentrações. Não realizou-se medidas para concentrações maiores que 15 mg/mL, pois, a quantidade de material utilizada seria muito grande e sendo complicado de estabilizar esta dispersão via surfactante.

4.5. Comparação de eficiência entre dispositivos compostos de N-CSs

A solução de N-CSs em surfactante após o 2º dia já mostra que uma quantidade maior do material foi sedimentada. Tal sensor, ainda assim, apresentou uma boa resposta na sensibilidade para uma concentração de 10 mg/mL que foi de $\alpha_G = 0,011 \text{ kPa}^{-1}$, e coeficiente de correlação $R = 0,99$. O resultado é mostrado na Fig. 4.9.

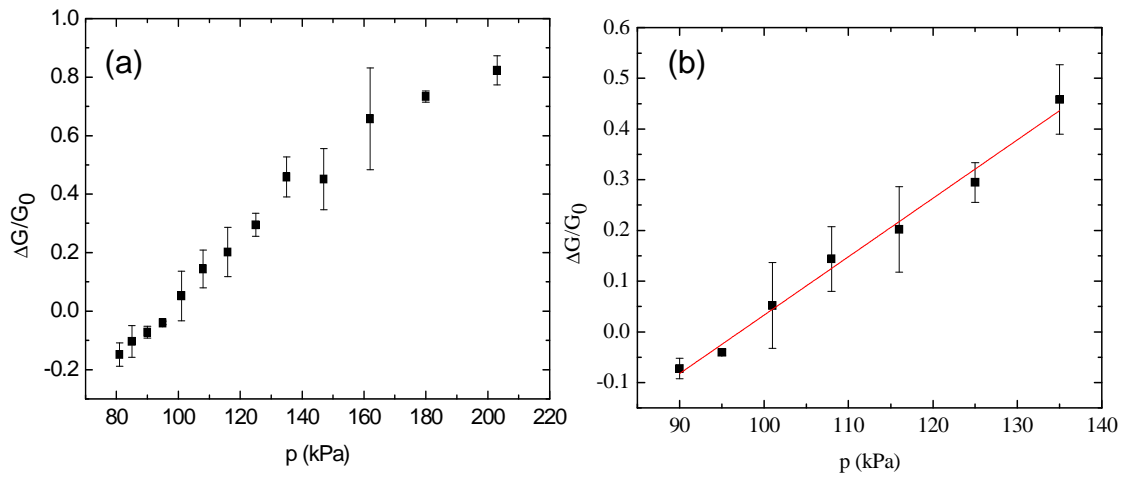


Fig. 4. 9 – Gráfico $\Delta G/G_0$ x p , para sensores feitos com uma concentração inicial de 10 mg/mL de N-CS de (a) 80 kPa até 180 kPa e (b) ajuste linear da região entre 90 – 135 kPa.

Ao se aumentar a concentração de N-CSs para 15 mg/mL, tem-se um menor número de partículas decantadas, pois mais moléculas de surfactante irão interagir com as nanopartículas, aumentando assim a sensibilidade, conforme a Fig. 4.10 para $\alpha_g = 0,020 \text{ kPa}^{-1}$ e coeficiente de correlação $R = 0,98$.

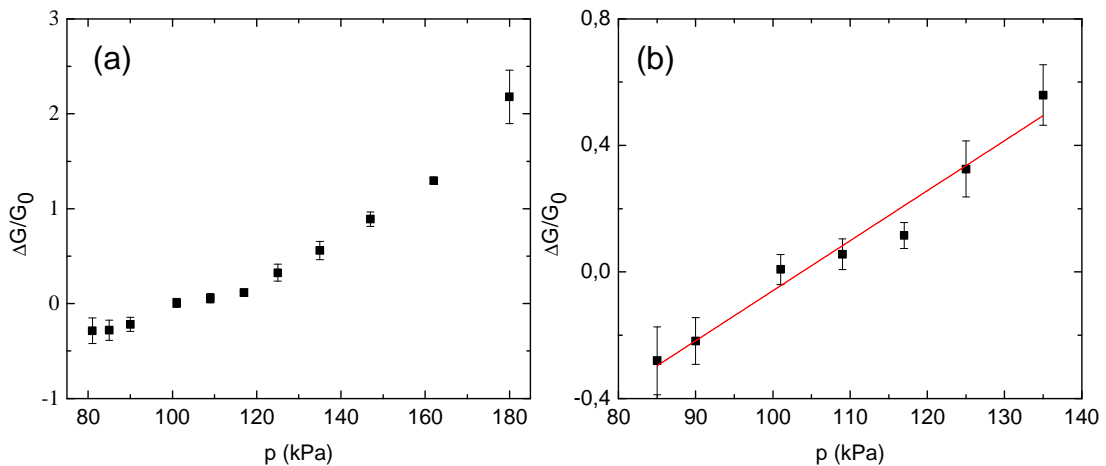
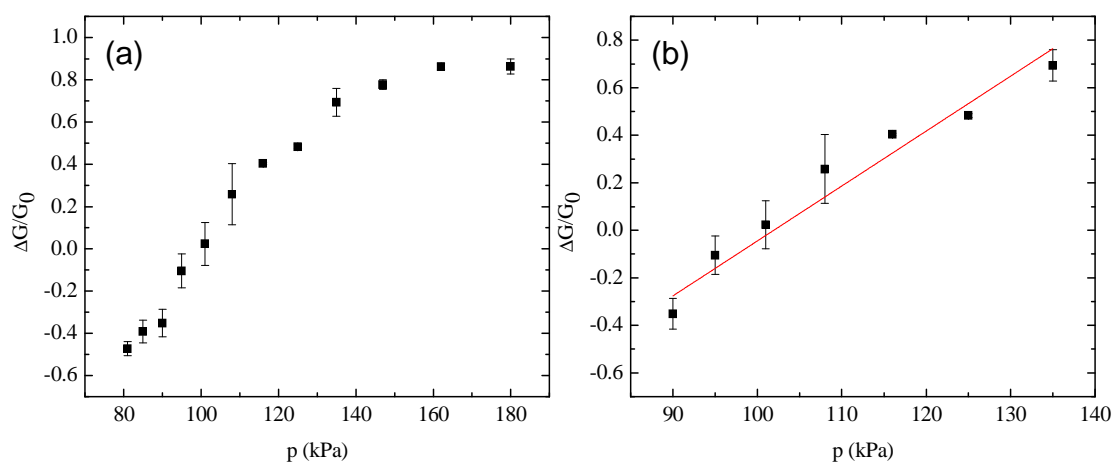


Fig. 4. 10 – Gráfico $\Delta G/G_0$ x p , para sensores feitos com uma concentração inicial de 15 mg/mL de N-CS de (a) 80 kPa até 180 kPa e (b) ajuste linear da região entre 90 – 135 kPa.

4.6. Comparação de eficiência entre dispositivos compostos de B-CSs

Os dispositivos feitos com nanopartículas dopadas com boro na concentração de 10 mg/mL, tem $R=0,98$ e mostraram um valor de sensibilidade de $\alpha_G=0,027\text{ kPa}^{-1}$ que é superior à dos dispositivos com outras dopagens, para as mesmas concentrações, conforme Fig 4.11. Ao se analisar a solução a partir do 2º dia, nota-se que parte das nanopartículas foi decantada, semelhante ao que acontece com as nanopartículas dopadas com nitrogênio.



Para a concentração de 15 mg/mL, tem-se um aumento da sensibilidade ($\alpha_G=0,037\text{ kPa}^{-1}$) conforme a Fig. 4.12 e correlação entre as variáveis, mostrando um ajuste linear de maior qualidade ($R = 0,99$).

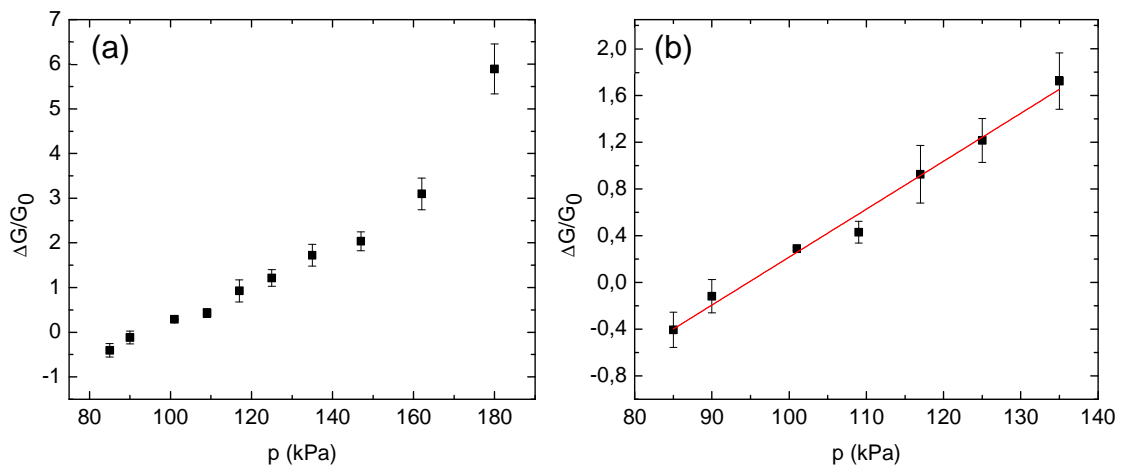


Fig. 4. 12 – Gráfico $\Delta G/G_0$ x p , para sensores feitos com uma concentração inicial de 15 mg/mL de B-CS de (a) 80 kPa até 180 kPa e (b) ajuste linear da região entre 90 – 135 kPa.

4.7. Discussão

Com o intuito de se comparar a dispersão das U-CSs fez-se imagens de microscopia confocal, onde se observa (conforme a Fig. 4.13) que, ao não se utilizar o surfactante, há a presença de aglomerados maiores.

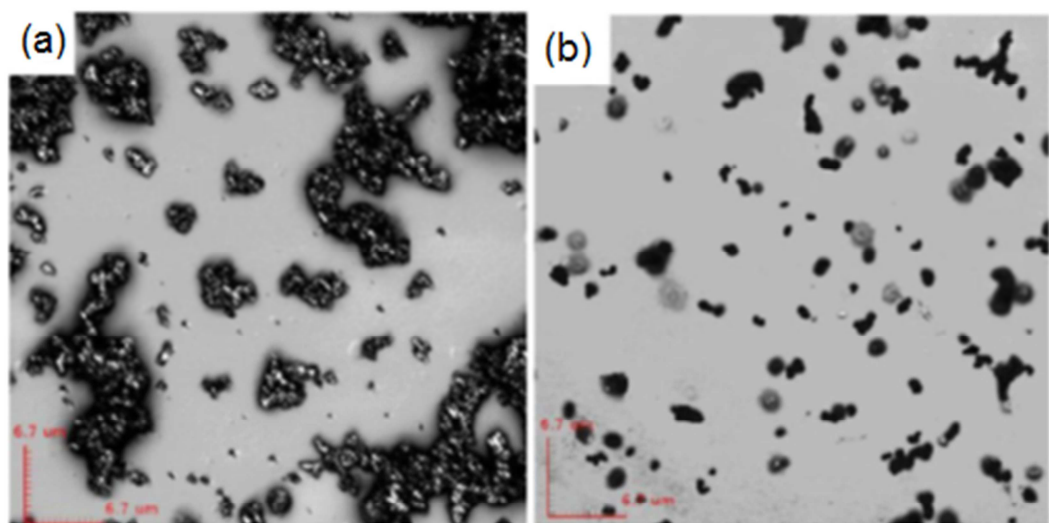


Fig. 4.13 – Imagens de microscopia confocal para filmes (a) sem surfactante e (b) U-CS com adição de surfactante.

Para fazer uma análise estatística da Fig. 4.13. (a) e (b), utilizou-se o software livre *ImageJ* (informações de uso no Apêndice B). Conclui-se que a área média de um aglomerado sem o surfactante é de $8,5 \pm 22 \mu\text{m}^2$, enquanto a área média de um aglomerado com a presença do surfactante é de $0,88 \pm 1 \mu\text{m}^2$. O valor do desvio padrão acima do valor da média confirma que a dispersão das áreas é muito grande, como pode ser observado em ambas às figuras. Então plotou-se o gráfico de número de agregados x área visando entender melhor se a dispersão das partículas ocorria (Fig. 4.14).

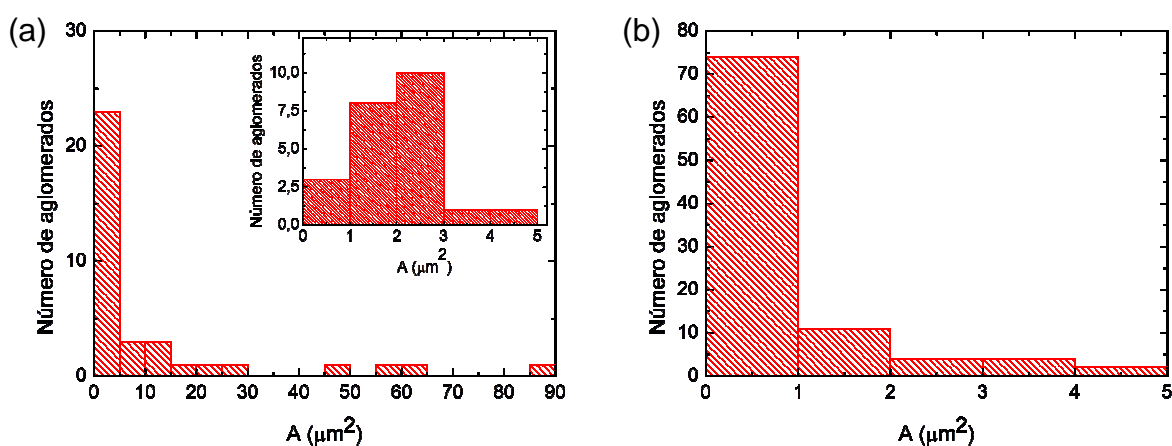


Fig. 4. 14 – Gráfico de número de agregados x área, para filmes (a) sem surfactante e (b) com surfactante.

Percebe-se que o processo sem surfactante tem 36,1% de seus aglomerados com área acima de $5 \mu\text{m}^2$, enquanto que ao utilizar o surfactante, não se identificou aglomerados nesta região. No gráfico 4.14. (b) tem-se 79% dos aglomerados em valores abaixo de $1 \mu\text{m}^2$, enquanto que no *inset* da Fig. 4.14. (a) vemos que sem a utilização do surfactante há apenas 8,33% dos aglomerados na mesma região. Isto contribui com a ideia de que, ao se colocar o surfactante e levar a solução ao banho ultrassônico, os agregados são quebrados em vários agregados menores e o surfactante interage com as nanopartículas e moléculas de água aumentando esta dispersão.

Esta melhor dispersão refletirá nos valores de sensibilidade dos sensores, pois os valores reportados na literatura para sensores de U-CS, com mesma geometria, mas que não utilizam nenhum método de dispersão, chegam apenas a $0,003 \text{ kPa}^{-1}$, enquanto que, utilizando o método com surfactante apresentado nesta

dissertação, tem-se cerca de 0,068% kPa^{-1} para U-CSs, indicando que a dispersão das esferas condutoras melhora a sensibilidade do sensor. Há também artigos que fazem sensores com nanotubos de carbono não dispersos, tendo o valor máximo de sensibilidade de 0,009% kPa^{-1} [56].

A importância da dispersão das esferas de carbono pode ser fisicamente entendida considerando-se que, sem a presença do surfactante, há grandes aglomerados de esferas de carbono no compósito e, com isso, há caminhos condutores formados entre os eletrodos. Estes caminhos contribuem para a corrente elétrica, mas são menos sensíveis a variação de pressão, pois já estão em contato direto ou muito próximos uns dos outros. Isto reduz a contribuição das pequenas partículas presentes neste mesmo compósito, prejudicando, assim, o desempenho do sensor. Na presença do surfactante (após o banho ultrassônico), há aglomerados menores, mais bem distribuídos, os quais formarão caminhos condutores apenas na presença de uma pressão maior que a pressão atmosférica.

Observando a tabela 1, nota-se que há uma melhora significativa nos sensores de pressão utilizando surfactante em relação aos já reportados anteriormente, os quais apresentam aglomerados.

Concentração (mg/mL)	α_G (kPa^{-1})		
	U-CS	N-CS	B-CS
10	0,010	0,011	0,027
15	0,068	0,020	0,037
10 [54]	0,003	0,014	0,015

Tabela 1 – Valores de sensibilidade para sensores de pressão utilizando U-CSs, N-CSs e B-CSs com concentrações iniciais de 10 mg/mL, 15 mg/mL e 10 mg/mL não dispersa por surfactante [57], respectivamente.

As nanopartículas dopadas apresentam um tamanho e massa maiores do que as nanopartículas não dopadas, influenciando no processo de decantação do excesso de surfactante, pois um número muito grande de nanoesferas dopadas acaba decantando. Assim, para os sensores feitos com partículas dopadas, foram feitas soluções com uma mesma concentração inicial, mas observou-se uma quantidade

final menor de partículas condutoras, prejudicando assim a eficiência dos dispositivos.

Comparando a sensibilidade dos dispositivos feitos com o método utilizando surfactante com as outras arquiteturas de sensores reportados na literatura, tem-se que o dispositivo reportado nesta dissertação possui uma sensibilidade de 2,26 à 7,55 vezes mais alta, conforme mostrado na tabela 2.

	α_G (kPa ⁻¹)
U-CS	0,068
Sensor sensível ao toque	0,030
Si	0,020
MWCNT	0,009

Tabela 2 – Valores de sensibilidade para sensores de pressão utilizando U-CS disperso via surfactante, sensor sensível ao toque, sensor piezoresistivo de silício (Si), e sensores de pressão utilizando nanotubos de carbono com múltiplas camadas (MWCNT), respectivamente.

4.8. Análise da dependência com a umidade

Evaporou-se uma fina camada de LDPE com o intuito de diminuir o efeito da variação da umidade relativa do ambiente na resposta do dispositivo. A camada tem aproximadamente 400 nm de espessura. A medida foi feita evaporando o LDPE no eletrodo interdigitado. Após disto, riscou-se o filme até que o substrato ficasse aparente. A espessura foi medida como a diferença entre o filme de LDPE e o substrato de fibra de vidro, conforme pode ser visto na Fig. 4.15.

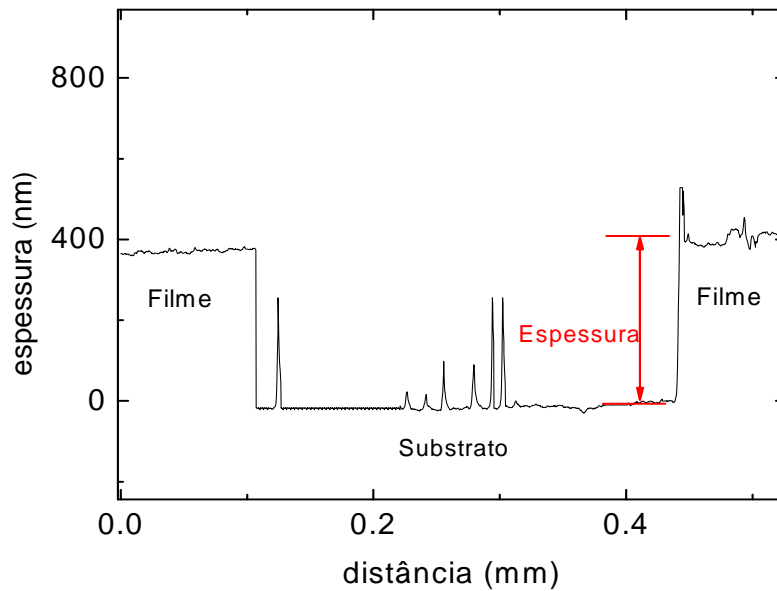


Fig. 4.15 – Medida de perfilometria do filme de LDPE.

Depois de evaporar a camada de LDPE mediu-se a variação relativa da condutância, comparando os dispositivos sem a camada protetora de polietileno com aqueles que têm a camada protetora para um dia com umidade de 68%. Os resultados são mostrados na Fig. 4.16, para dispositivos feitos com 10 mg/mL de B-CSs. Observou-se que o dispositivo no qual a fina camada de LDPE foi evaporada manteve a mesma variação relativa da condutância e sensibilidade semelhantes.

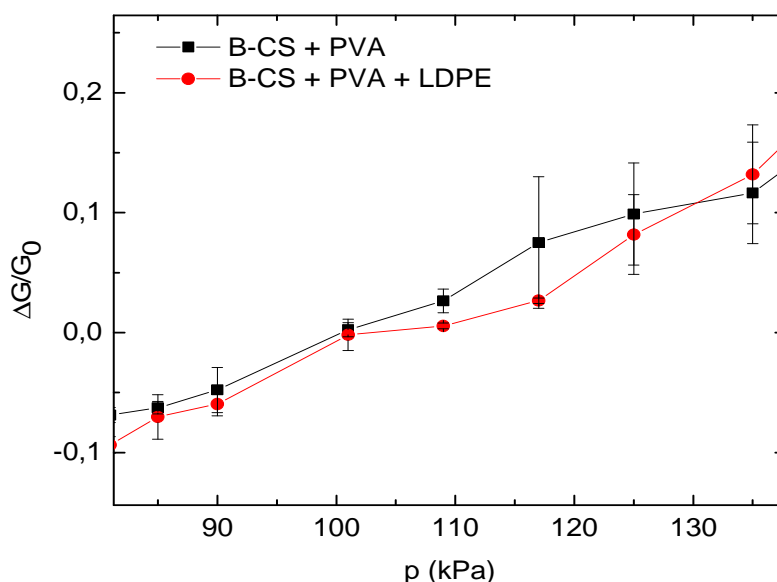


Fig. 4.16 – Gráfico de $\Delta G/G_0$ x p, para dispositivos sem LDPE e com LDPE.

Depois disso, testaram-se os dispositivos em um valor de umidade diferente (86%). Para fazer esta variação colocaram-se os dispositivos com a camada protetora e sem esta camada em uma câmara fechada, a qual tinha ao fundo um recipiente com uma grande área superficial com água morna. Os dispositivos ficaram no recipiente por 2 horas. A umidade dentro da câmara foi medida com um sensor de umidade comercial. Após as 2 horas retiraram-se os dispositivos da câmara e fizeram-se as medidas de variação da condutância com relação à pressão aplicada. O resultado é apresentado na Fig. 4.17.

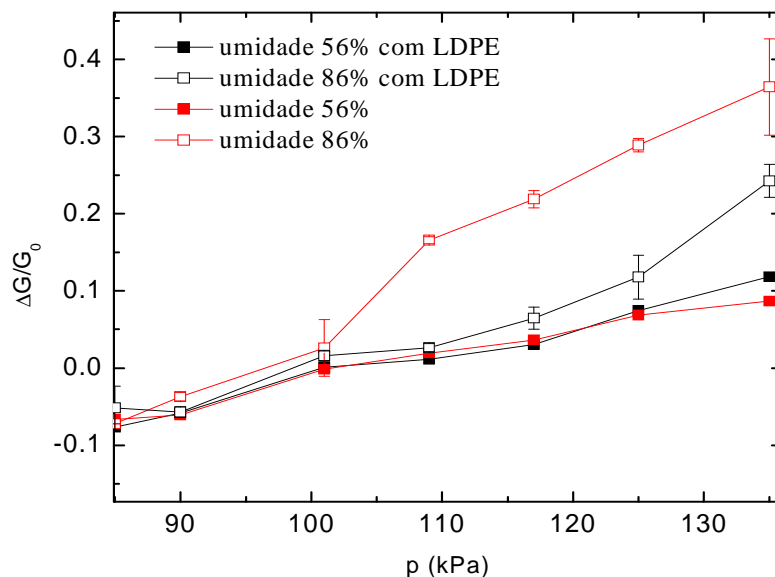


Fig. 4.17 - Gráfico de $\Delta G/G_0$ x p , para dispositivos sem LDPE e com LDPE para diferentes valores de umidade relativa

Nota-se que os sensores sem a camada protetora que ficaram expostos à umidade mudam seu comportamento, enquanto que os que ficaram expostos a umidade de 86% com a camada protetora apresentaram uma variação menor em relação ao sinal em umidade de 56%. Então há uma pequena melhora ao se evaporar a camada de LDPE, não eliminando completamente a dependência da umidade. Ao observar o filme evaporado com um microscópio ótico, notou-se que há a presença de pequenos buracos no filme de LDPE, provavelmente suficientes para que o PVA fique exposto à umidade e absorva as moléculas de água.

Ao se aumentar a espessura da camada de LDPE para cerca de 900 μm , observou-se que a sensibilidade reduz cerca de 40% do valor comparado com o dispositivo sem a camada protetora, além de não eliminar totalmente a dependência do dispositivo com a variação da umidade.

Este método não se mostrou muito eficaz para proteger o dispositivo contra a umidade relativa do ambiente, sendo necessário utilizar outros métodos, ou aprimorar este, tentando-se fazer um filme de LDPE que ao mesmo tempo seja mais homogêneo e que não reduza muito o valor da sensibilidade.

5. Conclusão e trabalhos futuros

Neste trabalho foi demonstrado um método de se dispersar nanoesferas de carbono em água, utilizando surfactante sem excesso (devido ao processo de decantação) e livre de micelas.

Aplicou-se a dispersão em um compósito com PVA e fizeram-se sensores de pressão hidrostática que apresentam um baixo custo de fabricação, alta sensibilidade a pequenas variações na pressão, além da facilidade de fabricação.

Ao se modificar a quantidade de esferas de carbono na matriz polimérica, observou-se uma mudança na condutância. Para a concentração inicial de esferas não dopadas de 15mg/mL se teve uma sensibilidade de 6,8 % kPa⁻¹, acima do reportado anteriormente para a mesma geometria ($\alpha_G=0,7\%$) [57].

Fez-se um estudo preliminar de como remover a dependência do sensor com a umidade, o qual precisa ser aperfeiçoado para eliminar totalmente a dependência do dispositivo a fatores ambientais, uma alternativa seria a utilização de outros polímeros, podendo ser depositados por solução, visando um filme protetor mais homogêneo.

Uma proposta para trabalhos futuros é dispersar outros tipos de nanoestruturas (nanotubos, nanoespiras, etc.) utilizando o mesmo método, visando à comparação da eficiência e limitações do método, aplicar a dispersão de nanoesferas de carbono em outros dispositivos que vem sendo trabalhados no grupo, como por exemplo, em memórias WORM ou memórias regraváveis e transistores. Outra proposta é aprofundar o estudo sobre o processo de condução nesta arquitetura de dispositivo.

6. Apêndice A – Sensor de pressão feito a partir do compósito de nanoestruturas de nitreto de gálio (GAN) e álcool polivinílico (PVA)

Nitreto de Gálio é um material semiconductor que vem recebendo muita atenção por seu potencial na aplicação em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

As técnicas utilizadas atualmente para sintetizar GaN são utilizando laser pulsado e deposição química de vapor que são técnicas que requerem altas temperaturas e alto custo energético. O GaN utilizado neste trabalho foi sintetizado por Ella Linganiso no *National Centre for Nano-Structured Materials*, Pretoria, África do Sul, utilizando um método usando micro-ondas.

A imagem de TEM junto à distribuição de diâmetros mostra que em média a maioria das partículas tem diâmetro de até 10 nm, tendo algumas com tamanhos maiores, de até 40 nm, conforme visto na Fig. 5.1.

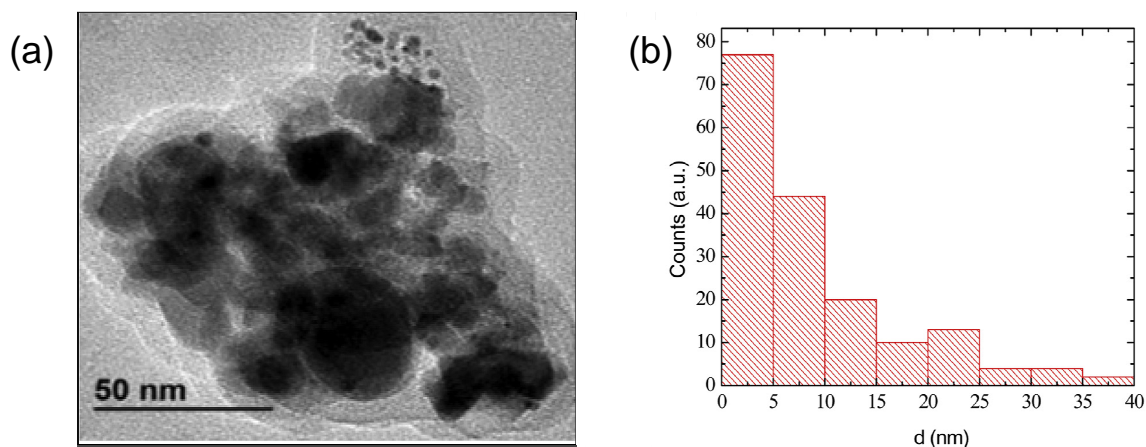


Fig. 5.1 – (a) TEM da GaN e (b) distribuição de diâmetros das partículas.

Os dispositivos foram preparados utilizando 3 diferentes concentrações de GaN nas concentrações de 2 mg/mL, 5 mg/mL e 10mg/mL em uma matriz de álcool

polivinílico. Eles foram preparados utilizando 30 μL da solução (GaN/PVA) nos eletrodos interdigitados de $8 \times 8 \text{ mm}^2$ com 20 pares de eletrodos de ENIG (níquel imerso em ouro) mostrado na Fig. 5.2. Tem 100 mm de gap entre eletrodos e foram comprados da Micropress S.A.

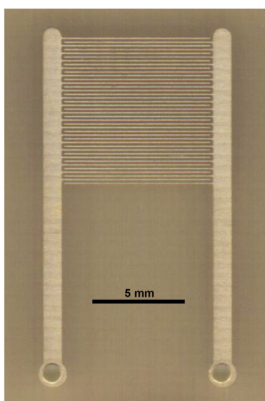


Fig. 5. 2– Foto do eletrodo interdigitado.

Utilizou-se um pistão com embolo móvel ligado a um *LCR meter agilent 4284a* para variar a pressão hidrostática. Aplicou-se um sinal AC de 500 mV de amplitude e verificou-se a dependência da condutância G com a variação de pressão. Cada dispositivo tem um tempo de resposta diferente, variando entre 9 s para as concentrações de 2 mg/mL e 5 mg/mL e 11 s para os dispositivos com 10 mg/mL. Os tempos de recuperação do sinal inicial variam entre 6s e 7s. A Fig. 5.3 mostra a análise do tempo de resposta e recuperação para o dispositivo com 2 mg/mL de GaN em uma pressão de 135 kPa.

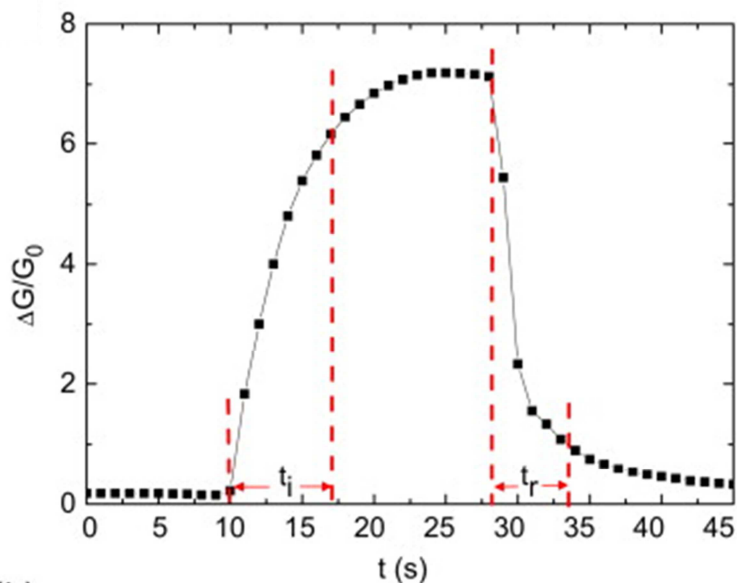


Fig. 5. 3 – Análise do tempo de resposta e tempo de retorno do sensor para a concentração de 2 mg/mL de GaN.

Esses tempos são superiores aos dispositivos anteriormente reportados utilizando esferas de carbono, talvez indicando que seja este tempo uma característica da nanoestrutura ou do diâmetro. Os sensores tiveram variações muito grandes de condutância, chegando a 50 vezes o valor inicial, não obedecendo a um comportamento linear no regime de trabalho, conforme apresentado na Fig. 5.4.

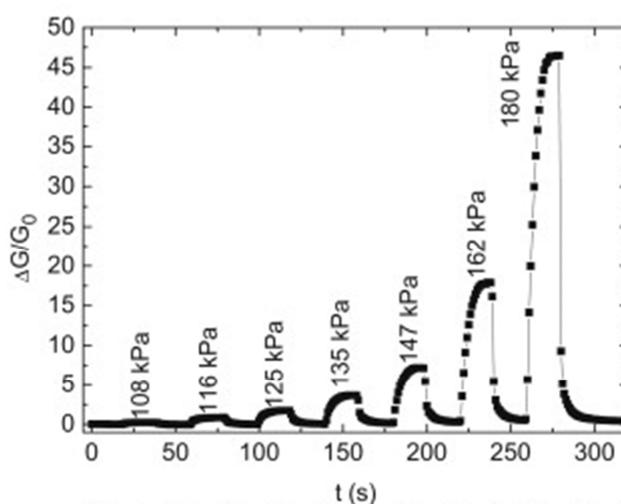


Fig. 5. 4 – Gráfico $\Delta G/G_0 \times t$ para diferentes valores de pressão.

Traçou-se um gráfico $\log \Delta G/G_0 \times \log (p/p_0)$ e ajustou-se uma reta. Tais gráficos ficam bem representados por equações de alto grau (Fig. 5.5).

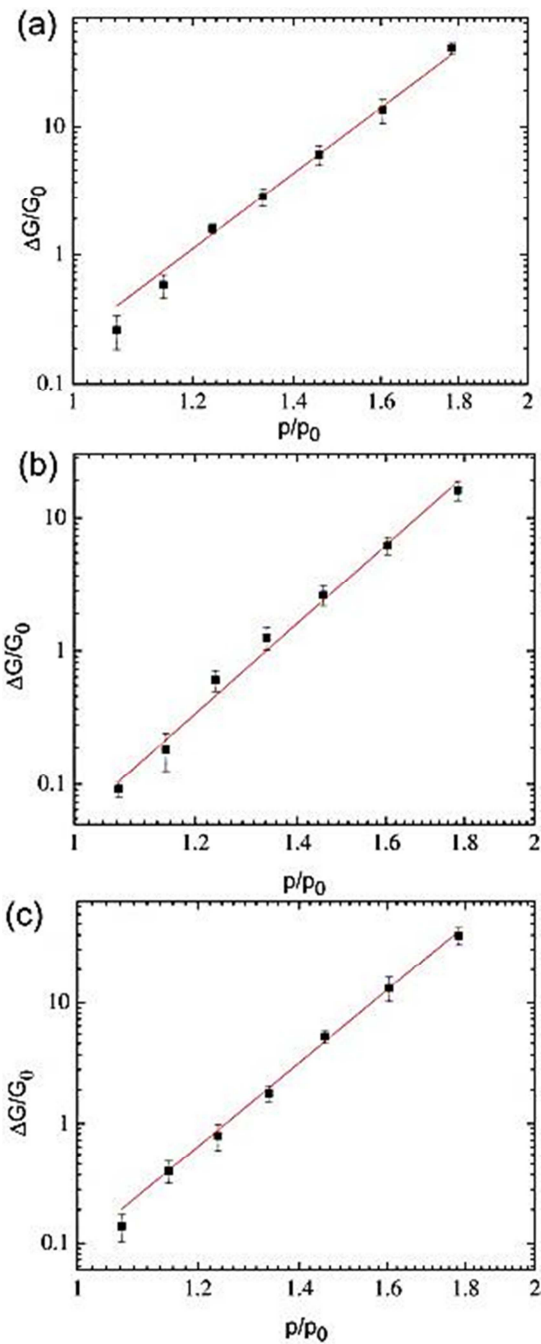


Fig. 5. 5 – Gráfico $\Delta G/G_0 \times p/p_0$ para as concentrações de (a) 2, (b) 5 e (c) 10 mg/mL.

Conforme os resultados obtidos, pode-se então montar uma tabela com os valores de sensibilidade e tempos de resposta e recuperação, mostrando-se um dispositivo promissor com altos valores de sensividades (Tabela 2).

	Concentração de GaN (mg/mL)		
	2	5	10
T_i (s)	8	8	10
T_f (s)	6	7	11
α_G (kPa ⁻¹)	$0.167(p/p_0)^{10}$	$0.062(p/p_0)^{10}$	$0.079(p/p_0)^{11}$

Tabela 3 – Valores de sensibilidade, tempo de resposta e tempo de recuperação para sensores de pressão utilizando GaN com concentrações iniciais de 2 mg/mL, 5 mg/mL, 10 mg/mL e 15 mg/mL.

Estes resultados foram publicados no artigo com o título *GaN nanostructures-poly(vinyl alcohol) composite based hydrostatic pressure sensor device* [55].

6. Apêndice B – Software ImageJ

Para se calcular a área dos aglomerados a partir das imagens de microscopia confocal, utilizou-se o software livre *ImageJ*. Este software para processamento e análise de imagens em Java foi desenvolvido por *Wayne Rasband* no *National Institute of Mental Health*, USA e encontra-se disponível para download [58].

Primeiramente, ao abrir o programa e carregar a imagem, abre-se o *menu Analyze/Set Scale*, esta janela lhe deixa colocar o tamanho de sua imagem, mudar a unidade de medida (se não preencher o programa usará polegadas). Após isto, abre-se *Analyze/Set Measurement*, para informar o que será calculado (neste caso, a área dos aglomerados).

Caso a imagem seja colorida, passe para escala de cinza ou vá a *Image/Type/8-bit*, e após isto, transforme o seu arquivo em binário (*process/Binary/Make a binary*), a imagem fica como na Fig. 5.6.

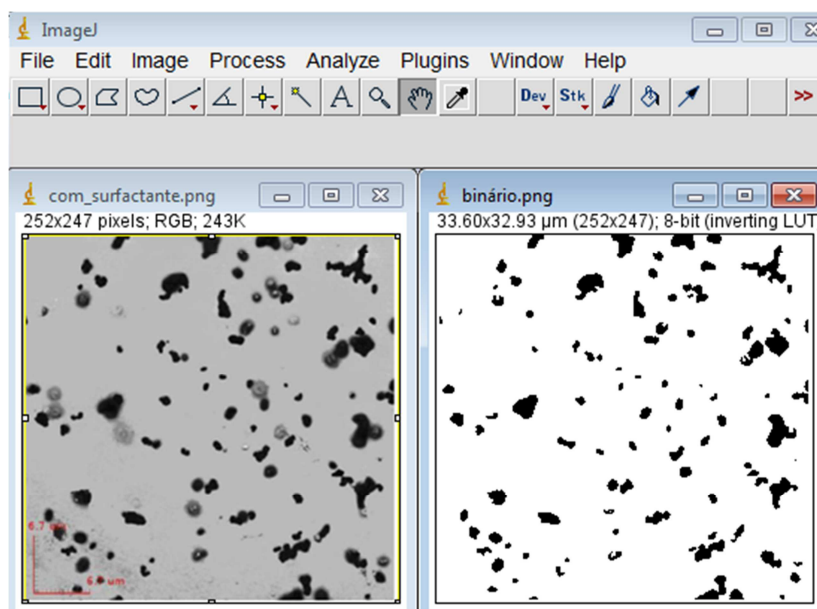


Fig. 5. 6 – Imagem do software mostrando o arquivo original e o arquivo binário

Corrija as falhas, caso necessite, pois às vezes ficam pontos brancos, devido ao tratamento da imagem. Para finalizar, abre-se *analyze/analyze particles*, marcou-se

Show Results e *Show Outlines*, onde o programa mostrará e numerará as partículas que terão a área calculada, e mostrará os resultados, conforme a Fig.5.7.

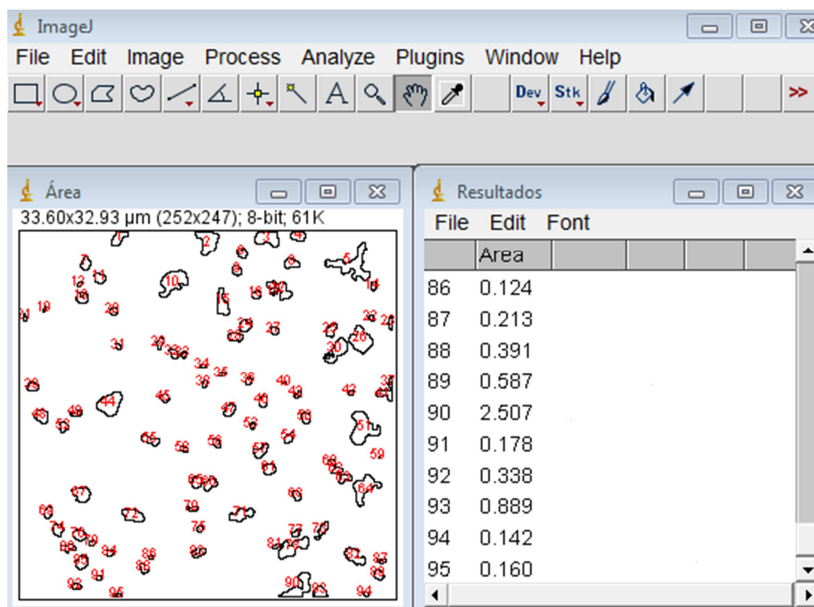


Fig. 5. 7 – Imagem do software selecionando os aglomerados e mostrando as áreas

Para maiores informações sobre as ferramentas que o ImageJ oferece, há disponível no site do desenvolvedor um tutorial de utilização do software [54].

7. Trabalhos realizados durante o mestrado

Artigos publicados em periódicos:

E. C. Liganiso, **R. Rodrigues**, S. D. Mhlanga, B. W. Mwakikunga, N. J. Coville, I. A. Hümmelgen. GaN nanostructures-poly(vinyl alcohol) composite based hydrostatic pressure sensor device. *Materials Chemistry and Physics*. Vol 143 (2013) 367.

R. Rodrigues, M. A. Mamo, N. J. Coville, I. A. Hümmelgen. Hydrostatic pressure sensors based on carbon spheres dispersed in polyvinyl alcohol prepared using hexadecyltrimethylammonium bromide as surfactant and water as solvent. *Materials Research Express*. (2014).

Apresentações em congressos:

R. Rodrigues, I. A. Hümmelgen. Pressure sensor based on pva/carbon-spheres composite. IBSA (Curitiba-PR). 2013.

Pôsteres em congressos:

R. Rodrigues, I. A. Hümmelgen. A. Pressure sensor based on carbon spheres dispersed in a poly(vinyl) alcohol. XII SBPMAT (Campos do Jordão – SP). 2013.

R. Rodrigues, I. A. Hümmelgen. Hydrostatic pressure sensors based on carbon spheres dispersed using hexadecyltrimethylammonium bromide in a poly(vinyl)alcohol matrix. I Enfisul (Curitiba – PR), 2013.

A. C. B. Tavares, **R. Rodrigues**, J. R. Cordeiro, R. W. C. Li, J. Gruber, M. S. Meruvia. Magnetocurrent investigation in fluorene-vinylene-benzothiadiazole derivatives. *Progress in Applied Surface and Thin Film*, (2012) Florença-Itália.

M. S. Meruvia, A. C. B. Tavares, **R. Rodrigues**, R. W. C. Li, J. R. Cordeiro, J. Gruber, I. A. Hümmelgen. Magnetic field dependente charge transport in a new fluorene-vinylene-benzothiadiazole derivative. XVI SBPMAT, (2012) Santa Catarina-Brasil.

8. Bibliografia

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid, *Electrical Conductivity in Doped polyacetylene*, Physical Review Letters. 39, 1098 (1977).
- [2] S. IJIMA. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 354 (1991) 56.
- [3] J. Fraden. Handbook of modern sensors. Physics, Design and Applications. Springer (2004).
- [4] T. Fawwaz. Eletromagnetismo para engenheiros. Bookman (2007)
- [5] Capacitance-Based Pressure Transducer Handbook. Understanding, specifying and applying Capacitive Pressure Transducers. Setra Systems (2010)
- [6] W. P. Eatony, J. H. Smith. Smart Materials and Structures. 6 (1997) 530.
- [7] K. N. Bhat. Journal of the Indian Institute Of Science. 87 (2007) 115.
- [8] J. Yanl, T. Panl. 2011 IEEE 24th International Conference 557.
- [9] C. L. Dai, Y. W. Tai, P.H. Kao. Sensors. 7 (2007) 3386.
- [10] S. E. Zhu, M. K. Ghatkesar, C. Zhang, G. C. A. M. Janssen. Applied Physics Letters. 102 (2013) 161904.
- [11] O. K. Kwon, J. H. Lee, K. S. Kim, J. W. Kang. Physics E. 47 (2013).
- [12] A. D. Smith, S. Vazin, F. Niklaus, A. C. Fischer, M. Stemer, A. Delin, M. Ösling, M. C. Lemme. Solid-State Electronics. 88 (2013).
- [13] C. Liu. Foundation of Mems. 2° edition. Pearson (2011).
- [14] C. S. Smith. Physical Review. 94 (1954).
- [15] L. Rosengren, J. Södervist, L. Smith. Sensors and Actuators A, 31 (1992).
- [16] K. Sivakumar, N. Dasgupta, K. N. Bhay. Journal of Physics: Conference Series 34 (2006).
- [17] D. W. Lee, Y. S. Choi. MEMS and Nanotechnology. 85 (2007).
- [18] J. B. Kane, M. R. Cutkosky, G. T. A. Kovacs. Journal of Microelectromechanical Systems. 9 (2000) 425.

-
- [19] T. H. Speeter. *International Journal of Robot Research*. 9 (1990).
- [20] M. E. H. Eltaib, J. R. Hewit. *Mechatronics* 13 (2003).
- [21] T. Takahashi, S. Aoyagi. *Micromachines* 3 (2012) 315.
- [22] J. Kim, et al. *Applied Physics Letters*. 101 (2012) 103308.
- [23] Retirado de <<http://www.smar.com/newsletter/marketing/index130.html>> no dia 20/12/2013.
- [24] H. Kim, Y. G. Jeong, K. Chun. *Sensors and Actuators A*. 62 (1997) 586.
- [25] D. Stauffer, A. Aharony. *Introduction to percolation theory*. CRC Press. Vol. 1 (2000).
- [26] N. L. Jones, P. Keddington. *Surfactant properties, Application and review of effectiveness, Report* (1999).
- [27] L. Maibaum, A. R. Dinner, D. Chandlera. *Journal Physics and Chemistry B*, 108 (2004) 6778.
- [28] M. J. Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley 3^o edition (2004).
- [29] H. S. Frank, M. W. J. Evans. *Chem. Phys.* 13 (1945) 507.
- [30] D. J. Shaw. *Introduction to Colloid & Surface Chemistry*, Butterworth Heinemann 4^o edition (2003).
- [31] T. F. Tadros. *Applied surfactants – principles and applications*, Wiley 1^o edition (2005).
- [32] H. H. Paradies, S. F. Clancy. *The Rigaru Journal* 17 (2000) 20.
- [33] H. O. Pierson. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes: Processing, Properties and Applications*. Elsevier (1994).
- [34] Z. N. Tetana. *The functionalization of spherically shaped carbon-based nanomaterials*. Tese (2009).
- [35] Y. Z. Jin, C. Gao, W. K. Hsu, Y. Zhu, A. Huczko, M. Bystrzejewski, M. Roe, C. Y. Lee, S. Acquah, H. Kroto, D. R. M. Walton. *Carbon* 43 (2005) 1944.
- [36] W. S. Machado, M. A. Mamo, N. J. Coville, I. A. Hümmelgen. *Thin Solid Films* 520 (2012) 4427.

-
- [37] W. S. Machado, W. A. L. Otterlo, N. J. Coville, I. A. Hümmelgen. *Organic Electronics*. 11 (2010) 1736.
- [38] V. M. Torres, M. Posa, B. Srdjenovic, A. L. Simplício. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 82 (2011) 46.
- [39] P. C. Ma, N. A. Siddigui, G. Marrom, J. K. Kim. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 41 (2010) 1345.
- [40] R. Rastogi, R. Kaushal, S. K. Tripathi, A. L. Sharma, I. Laur, L. M. Bharadwaj. *Journal of Colloid and Interface Science*. 328 (2008) 421.
- [41] R. A. Larson, E. J. Weber. *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*. Taylor & Francis (1994).
- [42] Goodship, V. *Polyvinyl Alcohol: Materials, Processing and Applications*. 16 Report (2005).
- [43] C. C. DeMerlis, D. R. Schoneker. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and Chemical Toxicology* 41 (2003) 319.
- [44] A. Shefer, S. D. Shefer, M. J. R. White, inventores; International Flavors & Fragrances Inc., cessionário. Application of film forming technology to fragrance control release systems; and resultant fragrance control release system. US 6291371 B1. 2001, Set. 18.
- [45] C. M. Wasilkoski. Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica. Tese (2002).
- [46] Brasken. Literatura técnica: Resistência Química do Polietileno. Retirado de <http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Resistencia_quimica%20_PE.pdf> no dia 10/11/2013.
- [47] M. W. C. C. Greenshields. Sensores Químicos Baseados em Compósitos de Nanotubos de Carbono. Tese (2011)
- [48] G. K. James, J. Y. Walz. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 441 (2014) 406.
- [49] S. Dölle, B. D. Lechner, J. H. Park, S. Schymura, J. P. F. Lagerwall, G. Scalia. *Nanoparticle Colloids*. 51 (2012) 3254

-
- [50] E. Barsoukov, J. R. Macdonald Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. Wiley, (2005).
- [51] L. Stauffer. C-V Measurement Tips, Tricks, and Traps. Agilent LCR . Keithley Instruments, inc. (2008).
- [52] D. T. Whitehouse – Handbook of Surface Metrology, Institute of Physics Publishing (1995).
- [53] Dektak XT Stylus Profiling System – Manual. Bruker (2011)
- [54] M. W. C. C. Greenshields, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, N. J. Coville, S. D. Mhlanga, H. J. Ceregioli, J. C. Quispe, V. Baranauskas. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11 (2011) 2384.
- [55] E. C. Liganiso, R. Rodrigues, S. D. Mhlanga, B. W. Mwakikunga, N. J. Coville, I. A. Hümmelgen. Materials Chemistry and Physics. Vol 143 (2013) 367.
- [56] M. A. Mamo, A. O. Sustaita, Z. N. Tetana, N. J. Coville, I. A. Hümmelgen. Journal of Materials Science, 24 (2013) 3995.
- [57] M. A. Mamo, W. S. Machado, N. J. Coville, I. A. Hümmelgen. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 23 (2012) 1332.
- [58] ImageJ: Image and analysis in Java. Retirado de <<http://rsbweb.nih.gov/ij/>> no dia 20/12/2013.