



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**Desenvolvimento e otimização de um método
de deposição planar de nanotubos de carbono
alinhados em solução**

Aluno:

*Luiz Henrique Acauan
130077*

Orientador:

Carlos Pérez Bergmann

Porto Alegre, Dezembro de 2009

Agradecimentos

Antes de tudo gostaria de agradecer ao *Centre de Microélectronique de Provence* (CMP) pela qualidade do acolhimento, as condições de trabalho e os meios materiais oferecidos para o desenvolvimento deste projeto.

Agradeço também a Patrick BENABEN, responsável do Departamento *Packaging et Supports Souples* (PS2) do CMP, por ter me recebido em seu laboratório e confiado no meu trabalho.

Desejaria agradecer o meu chefe de estágio no CMP onde este trabalho foi desenvolvido, Sébastien SANAUR, pela disponibilidade, atenção, confiança, os conselhos dados e o apoio ao longo de todo o meu estágio, assim como Anne GHIS, pesquisadora do *Commissariat à l'Énergie Atomique* (CEA) e minha tutora de estágio, por a sua confiança e autonomia a mim concedida.

É claro também que devo homenagear o professor Carlos Pérez Bergmann, meu orientador de TCC e futuro orientador de doutorado.

Por último os meus agradecimentos vão também a todos os membros e estagiários do departamento PS2 pelo o seu acolhimento caloroso, bom humor e colaboração.

Resumo

Com o objetivo de obter uma membrana fina e densa de nanotubos de carbono alinhados, neste trabalho é proposta a utilização de diferentes técnicas e uma possível interação entre elas. A dielectroforese (orientação em solução de partículas não carregadas sob o efeito de um campo elétrico) foi escolhida como a principal técnica de alinhamento, mas outros métodos de orientação em solução, entre eles a orientação por cristais líquidos, foram também discutidos.

Para a dispersão dos nanotubos de carbono, quatro diferentes surfactantes foram testados, dois surfactantes iônicos, dodecilsulfato de sódio (SDS) e o dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS), e dois surfactantes aniônicos, os pluronics PE6400 e PE6800. Estes quatro surfactantes comportam-se como cristal líquidos a grandes concentrações, mas diferem pela sua estrutura e sua resposta a temperatura. Para comparação, uma dispersão realizada sem a ajuda de surfactante, tendo 1,2-diclorobenzeno como solvente foi igualmente analisada.

Para o alinhamento por dielectroforese, foi aplicado um campo elétrico as soluções obtidas, levando em conta a capacidade de dispersão dos surfactantes e os parâmetros que influenciam a força de dielectroforese, como frequência, amplitude e as componentes AC e DC da tensão aplicada.

Os resultados mostraram que o alinhamento dos nanotubos de carbono é caracterizado pela sua aglomeração em forma de “cordas” ou “feixes”. O SDBS conduz a uma melhor dispersão de nanotubos de carbono, mas em contrapartida, o SDS permite uma remoção mais fácil do mesmo após o alinhamento. O PE6800 pode igualmente ser utilizado para dispersar os nanotubos de carbono, porém não resiste à centrifugação necessária para a purificação das soluções, enquanto o PE6400 não é capaz de formar uma dispersão estável de nanotubos de carbono. A solução em 1,2-diclorobenzeno mostra baixa capacidade de dispersão, porém estável após a centrifugação, mas péssimo alinhamento.

Medidas elétricas foram coerentes com as imagens servindo como um método qualitativo para estimar a qualidade do alinhamento, mas principalmente mostrando a eficácia dos métodos de remoção do surfactante.

Palavras chave: Nanotubos de carbono, alinhamento, surfactante, dielectroforese, cristal líquido.

Abstract

Our goal is to obtain a planar deposition of dense, thin and oriented carbon nanotubes membrane. We used the dielectrophoresis technique, where an electrical field orientates uncharged particles suspended in a liquid solution. Additionally, we will discuss the benefits of using self orientation of liquid crystals in addition to our method.

Four different surfactants have been tested, two ionic surfactants, Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS), and two anionic surfactants, the Pluronics PE6400 and PE6800. Not only their capacities of dispersion were analyzed but their post-alignment elimination as well. These surfactants can also act as liquid crystal. This means that their structures changes with concentrations and temperature. Another dispersion, without any surfactant, using 1,2-dichlorobenzene as solvent, was also analyzed.

To promote the alignment by dielectrophoresis, the electrical field was applied to these solutions, inside of the concentration range of dispersible capability, as a function of the variables which can affect the dielectrophoresis forces: frequency, magnitude and the AC/DC fields ratio.

The tests showed that the alignment of carbon nanotubes is characterized by its agglomeration in a “rope” shape in the gap giving a good aligned structure. The SDBS has the best solubilization power; however, the SDS allows a better surfactant removal after alignment. The PE6800 can make a good dispersion but it was not enough to hold on through the centrifugation. Nevertheless the PE6400 doesn't even make a visual good dispersion. The 1,2-dichlorobenzene solution shown a weak but stable capability of dispersion after the centrifugation, but terrible orientation power.

Electric measurements were coherent with the images giving a qualitative way to estimate the carbon nanotubes orientation rate, but specially showing the efficiency of the surfactant removal process.

Keywords: Carbon nanotubes, alignment, surfactant, dielectrophoresis, liquid crystal.

Sumario

1	Introdução	7
1.1	Motivação e justificativa	8
2	Objetivos	10
3	Revisão bibliográfica	11
3.1	Alinhamento dos Nanotubos de Carbono	11
3.1.1	Dieletroforese.....	11
3.1.1.a	Frequência.....	13
3.1.1.b	NT- semicondutores versus NT- metálicos	13
3.1.1.c	Voltagem.....	14
3.1.1.d	AC/DC.....	14
3.1.2	Cristais Líquidos	16
3.2	Dissolução dos Nanotubos de Carbono.....	17
3.2.1	Os surfactantes.....	18
3.2.1.a	Surfactantes como cristais líquidos	20
3.2.1.b	Escolha dos surfactantes:.....	21
4	Procedimento experimental	23
4.1	Solubilização	23
4.2	Plataforma de alinhamento	25
4.3	Deposição	28
4.4	Caracterização.....	30
5	Resultados e Discussão	31
5.1	Dispersão.....	31
5.1.1	Métodos de dispersão.....	31
5.1.2	Resultado das soluções.....	31
5.1.2.a	Soluções SDS + NTs.....	32
5.1.2.b	Soluções SDBS + NTs.....	32
5.1.2.c	Soluções de Pluronic + NTs	32
5.1.2.d	Solução de NTs em diclorobenzeno	33
5.1.3	Análise no MEV	34
5.2	Validação do circuito.....	35
5.2.1	Defeitos no <i>chip</i>	35
5.2.2	Validação do circuito completo	37
5.3	Alinhamento	38
5.3.1	Surfactante.....	38
5.3.1.a	SDS	38
5.3.1.b	SDBS.....	39
5.3.1.c	PE6800	39
5.3.1.d	Diclorobenzeno:.....	40
5.3.2	Concentração.....	41
5.3.3	Amplitude.....	41

5.3.4	Frequência	42
5.3.5	Campo elétrico DC/AC.....	43
5.3.6	Campo elétrico DC/AC e aumento da frequência	44
5.4	Medidas Elétricas.....	46
5.5	Análise de resultados.....	50
6	Previsões e perspectivas	52
6.1	Otimização	52
6.2	Caracterização da membrana.....	52
6.3	Métodos Alternativos:.....	53
6.4	Adaptação dos testes ao dispositivo final (membrana suspensa inserida dentro do sensor).....	54
7	Conclusões.....	55
8	Referências.....	57

1 Introdução

Nanotubos de carbono geram um enorme interesse tanto na área da pesquisa fundamental quanto aplicada, tendo em vista suas excepcionais propriedades em vários aspectos. Do ponto de vista mecânico, apresentam ao mesmo tempo uma excelente rigidez, comparável à do aço, sendo extremamente leves. Do ponto de vista elétrico e óptico, eles têm a particularidade de poder ser tanto metálicos como semicondutores.

Contudo, apesar destas propriedades já serem bem conhecidas, a sua aplicação é ainda difícil.

Este trabalho foi concebido para selecionar, adaptar e aprimorar métodos de alinhamento de nanotubos de carbono para a formação de uma membrana fina e densa de nanotubos alinhados. Várias publicações descrevem métodos de alinhamento de nanotubos de carbono, mas estas têm como objetivo sua orientação individual e não a concepção de uma membrana. Para isto, foi necessário definir, desenvolver e otimizar um novo processo experimental.

Foi escolhido utilizar como base o fenômeno de alinhamento por campo elétrico de partículas anisotrópicas em solução. Este fenômeno, conhecido como dieletroforese, pode ser combinado a outros métodos de alinhamento em solução com o mesmo objetivo, com as adaptações necessárias de diferentes elementos relacionados à preparação de uma boa dispersão de nanotubos de carbono em solução e as variáveis do campo elétrico que influenciam no fenômeno do alinhamento.

Para tanto, este trabalho descreve inicialmente, por meio de uma bibliografia, os fundamentos básicos necessários para a compreensão dos fenômenos de interesse, os métodos propostos assim como as vantagens e dificuldades de seu emprego.

Procurou-se manter um olhar crítico da influência dos parâmetros experimentais escolhidos sobre os resultados obtidos, tentando descrever um possível mecanismo para as interações visualizadas. Por exemplo: O surfactante desempenha um papel no processo de alinhamento? É possível a concepção utópica de uma membrana de com um nanotubo de carbono de espessura, pareado

uniformemente um ao lado do outro? Há um limite para o qual as forças promovidas pela dielectroforese seriam extremas? Tentar-se-á dar estas respostas ao longo deste trabalho.

1.1 Motivação e justificativa

O Service Microsysteme et Objets Communicants (SMOC) do CEA/LETI tem como objetivo, entre outros, introduzir sistemas inteligentes na vida cotidiana. Motivado pelos recentes progressos no domínio das nanotecnologias, em especial na ciência dos nanotubos de carbono, a SMOC deseja desenvolver diferentes dispositivos à base de nanotubos de carbono como tijolos básicos para os sistemas inteligentes do futuro.

Um destes inovadores sensores, é um transdutor capacitivo microusinado de alta frequência (cMUT, em inglês) baseado numa membrana de nanotubos de carbono tal como descrito acima. Espera-se que este sensor, ao ser introduzido ao interior de vigas de concreto, sirva como uma instrumentação *in-situ*, permitindo uma melhor previsão do envelhecimento das estruturas que as inspeções visuais comumente utilizadas e uma prevenção *just-in-time* de acidentes relacionados com falhas. Este sensor parte do princípio que esta membrana mude de frequência de ressonância dependendo do tamanho da cavidade interna do concreto e o meio ao seu redor (água ou ar) [1].

A idéia de realizar sensores a base de membranas de nanotubos de carbono não é nova, tais dispositivos já foram produzidos pelas equipes NANTERO Inc (patente WO2007030423 (A2, A3)), ou ainda pelo LPICM (Ecole Polytechnique, REE. 2007, nº4, pp. 54-66) com o objetivo, entre outros, de fazer sensores de gases ou detectores de massa à base de CNTFET (*Carbon NanoTube Field Effect Transistors*).

Contudo, todos esses dispositivos se baseiam ou na utilização de membranas de nanotubos de carbono não-orientados, ou no emprego de nanotubos de carbono alinhados, mas isolados. Estudos nesta área indicam claramente o desafio tecnológico associado à realização de tal montagem organizada de nanotubos de carbono.

É por isso que SMOC, um laboratório orientado mais especificamente ao circuito em si, escolheu se associar a um laboratório especializado em técnicas de *Self-assembly*, o Centre Microélectronique de Provence (CMP) em Gardanne, no qual o LETI e a Ecole des Mines de Saint Etienne (EMSE) estão engajados em realizar um primeiro estudo sobre a viabilidade da membrana proposta.

Dentre a grande variedade de nanotubos de carbono, foi escolhido trabalhar somente com nanotubos *single-walls*; abreviado de NT ao longo deste trabalho. Suas características são as seguintes:

- Diâmetro externo: 1 a 2nm
- Diâmetro interno: 0,8 a 1,6nm
- Comprimento: 0,5 a 2 μ m
- Pureza: >90% em peso (<3% em peso de carbono amorfo e <1,5 de cinzas)
- Condutividade elétrica: > 10⁻² S/cm

A dielectroforese foi escolhida como o método para alinhar os NTs, eventualmente combinada a outros métodos de alinhamento em solução (por exemplo, NTs em uma solução de cristais líquidos). Os diversos meios experimentais necessários foram adaptados as disponibilidades do CMP, com eventuais ajustes em relação aos procedimentos “padrão” descritos na literatura.

2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi confeccionar e caracterizar, quanto as suas propriedades físicas e elétricas, membranas de nanotubos de carbono com as seguintes características:

- i) alinhamento de nanotubos de carbono no mesmo sentido;
- ii) distância mínima entre dois nanotubos de carbono vizinhos, por conseguinte que a densidade da membrana seja máxima;
- iii) espessura da membrana mínima;
- iv) constituída preferencialmente por nanotubos de carbono metálicos.

Os objetivos listados acima estão classificados em sua ordem de prioridade, porém não podem ser visualizados independentemente. Um melhor alinhamento leva à formação de uma membrana mais densa, por outro lado, os parâmetros que conduzem a uma maior densidade da membrana também aumentam a espessura desta.

3 Revisão bibliográfica

Esta parte visa detalhar a física fundamental por trás dos métodos de alinhamento (dieletroforese e cristais líquidos), primeiramente de maneira mais geral. Em seguida, estudaram-se os diferentes parâmetros que influenciam neste caso específico, no que diz respeito aos nanotubos de carbono, a partir de numerosas publicações que respondem independentemente as aplicações consideradas nestas, a fim de integrá-lo numa análise global e então definir como aplicá-lo ao presente caso.

3.1 Alinhamento dos Nanotubos de Carbono

3.1.1 Dieletroforese

A dieletroforese é um fenômeno onde um campo elétrico não-uniforme exerce uma força num dipolo que ele induz sobre partícula não-carregada [2].

Quando um objeto polarizável está sobre as linhas de um campo elétrico, um momento dipolar é induzido. Se o campo elétrico é não uniforme, ou seja, a intensidade do campo elétrico não é igual em todos os pontos do espaço, as forças exercidas sobre cada extremidade da partícula não serão iguais e ela se deslocará em relação ao meio [3].

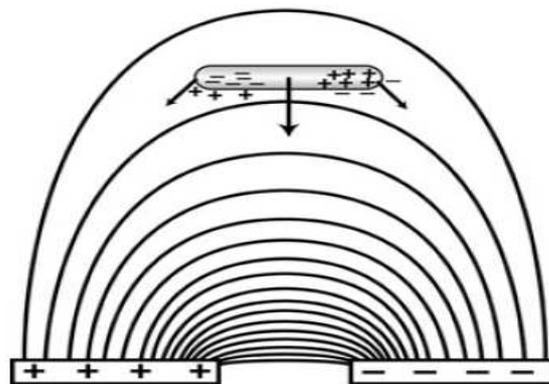


Figura 3.1 - Ilustração das i) linhas do campo elétrico, mais intensas entre os eletrodos (*gap*) e das ii) forças induzidas sobre uma partícula.

A força aplicada por um campo elétrico E em um dipolo p é dada por:

$$\mathbf{F} = (\mathbf{p} \cdot \nabla)\mathbf{E}. \quad (3.1)$$

Em função do formato da partícula e de sua polarização num campo AC (tensão alternada). A força de dielectroforese (DEP) é dada por [3]:

$$\mathbf{F}_{\text{DEP}} = \Gamma \cdot \varepsilon_m \text{Re}\{K_f\} \nabla |\mathbf{E}|^2 \quad (3.2)$$

Onde Γ é um fator que depende da geometria da partícula, ε_m é a permissividade do meio, K_f é um fator que depende da permissividade do meio e da partícula, e $\nabla \mathbf{E}$ é o gradiente do campo elétrico. Para uma partícula cilíndrica alongada, como o NTs, Γ e K_f são definidos pelas seguintes fórmulas:

$$\Gamma = \frac{\pi}{6} r^2 \ell \quad K_f = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_m^*} \quad \varepsilon^* = \varepsilon + \frac{\sigma}{j\omega} \quad (3.3)$$

Sendo r o raio do NT, ℓ o seu comprimento, $\omega = 2\pi f$ a frequência, σ a condutividade, j número imaginário e ε^* a permissividade complexa do meio (m) e da partícula (p).

O fator K_f tem uma grande importância na força DEP. Ela influencia não somente o módulo, mas também o sinal da força: se a força é positiva, as partículas são atraídas em direção da região do campo elétrico mais forte (o *gap*); se negativa, são repelidas para longe do *gap* [4]. Em função da permissividade e condutividade do meio e da partícula, pode-se selecionar uma determinada partículas em suspensão variando a frequência. Aos dois extremos da gama de frequência, tem-se:

$$\text{Re}\{K_f\} = \begin{cases} \frac{\sigma_p - \sigma_m}{\sigma_m}, & \omega \rightarrow 0, \\ \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_m}, & \omega \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (3.4)$$

O caso onde $\omega \rightarrow \infty$ corresponde a um campo elétrico DC.

A anisotropia dos nanotubos de carbono é fator importante: seu grande comprimento aumenta o valor da DEP [4], mas, principalmente, o movimento preferencial das cargas elétricas ao longo do eixo dos NTs permite um maior dipolo, logo melhor alinhamento.

3.1.1.a Frequência

A DEP é um fenômeno dependente da frequência: existe uma frequência crítica (ω_c) onde o sinal da força muda. Esta ω_c depende dos valores de permissividade e condutância do meio e da partícula.

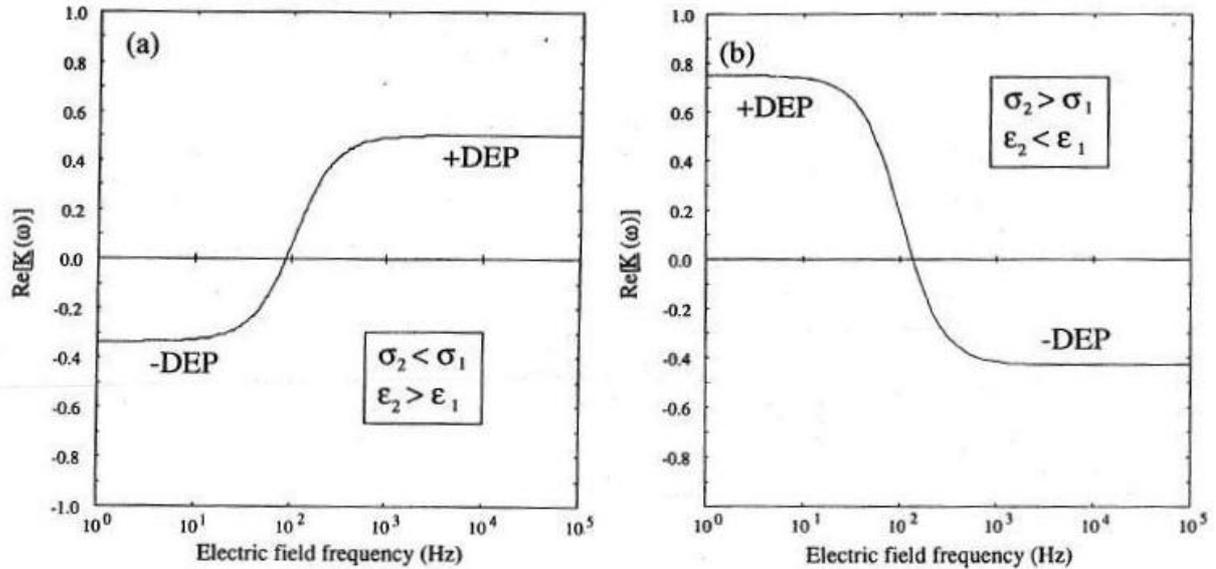


Figura 3.2 – Relação entre DEP e frequência para duas partículas de resposta diferente frente ao campo AC (sendo 1 o meio e 2 a partícula)[5].

A dieletroforese AC é uma técnica que pode seletivamente atrair os NTs de uma solução deixando as impurezas de lado [4].

3.1.1.b NT- semicondutores versus NT- metálicos

No caso específico do NTs, eles são produzidos geralmente em uma mistura entre NTs semicondutores “NT-sc” e NTs metálicos “NT-m”.

Os NT-m têm condutividade e permissividade extremamente grandes, várias vezes o da água e da maior parte dos solventes, mesmo para grandes concentrações surfactantes. Utilizando a Equação (3.3), vê-se que DEP de um NT-m é positiva: os NT-M são atraídos pelo *gap* em qualquer que seja a frequência do campo. Em contrapartida, NT-sc tem uma permissividade muito mais baixa que o meio ($\epsilon_p < \epsilon_m$), mas devido a efeitos de superfície NT/surfactante possuem uma certa condutividade ($\sigma_p > \sigma_m$).

Nesta situação, a frequências muito baixas ($<10\text{kHz}$ para água + 1% SDBS), NT-m e NT-sc têm DEP positivo. Porém, a maiores frequências, excede-se a frequência crítica ω_c para NT-sc, que então são repelidos do *gap* enquanto os NT-M sempre são atraídos por uma DEP ainda mais forte [6].

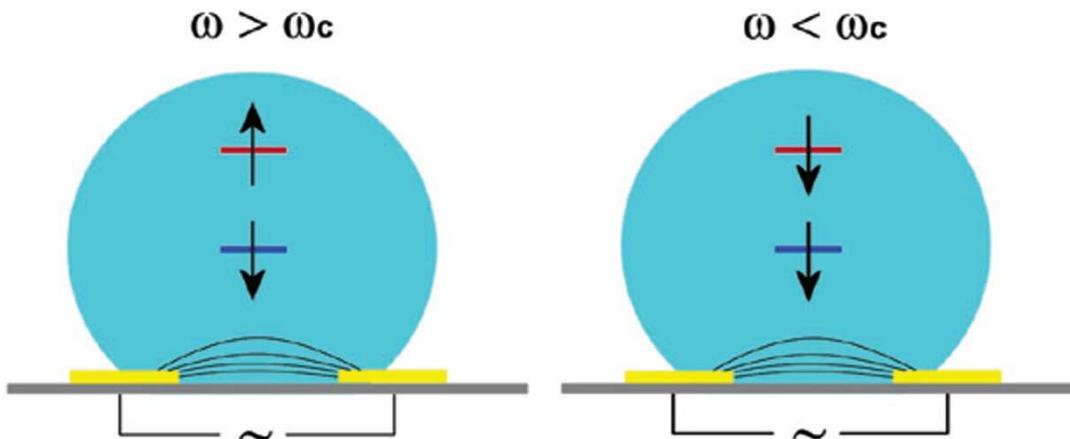


Figura 3.3 – Ilustração da seção transversal de uma gota de solução contendo NTs. As linhas ilustram o campo elétrico AC entre os eletrodos (em amarelo) para uma frequência maior e menor que ω_c respectivamente. As barras representam os NTs semicondutores (vermelho) e metálicos (azul).

3.1.1.c Voltagem

Não há muitas publicações explicitando a relação entre a amplitude do campo elétrico e o alinhamento de partículas, porém a princípio parece lógico que quanto maior a amplitude do campo elétrico maior será DEP, logo maior o alinhamento. Neste mesmo contexto, é importante estar ciente que se uma corrente muito grande passar pelos NTs quando estes se alinharem no *gap*, a corrente poderá deteriorar os NTs.

3.1.1.d AC/DC

Para ajudar a orientação do NTs na dieletroforese, os fenômenos obtidos pela eletroforese podem melhorar algumas características. Na eletroforese, aplica-se um campo elétrico constante DC (tensão contínua), que resulta em uma simples atração

entre as partículas carregadas e o campo elétrico. Conseqüentemente, as moléculas polares (como a água) do solvente também são atraídas: o resultado é um fluxo eletroosmótico na direção do campo elétrico [7]. Este fenômeno pode ser útil para atrair o NTs em solução na direção do *gap*.

Outra característica interessante é a maneira como os NTs comportam-se sob campo constante: Eles perturbam o campo elétrico em torno deles, produzindo um vortex que afasta os NTs vizinhos [4]. Embora este fenômeno impeça a aglomeração do NTs, e permita então um bom alinhamento individual de cada NT, a impossibilidade de um NT se posicionar um ao lado do outro impediria formação de uma membrana contínua. Este fenômeno poderia igualmente favorecer a obtenção de uma fina camada de NTs alinhados. A repulsão entre o NTs tornaria difícil a sua superposição.

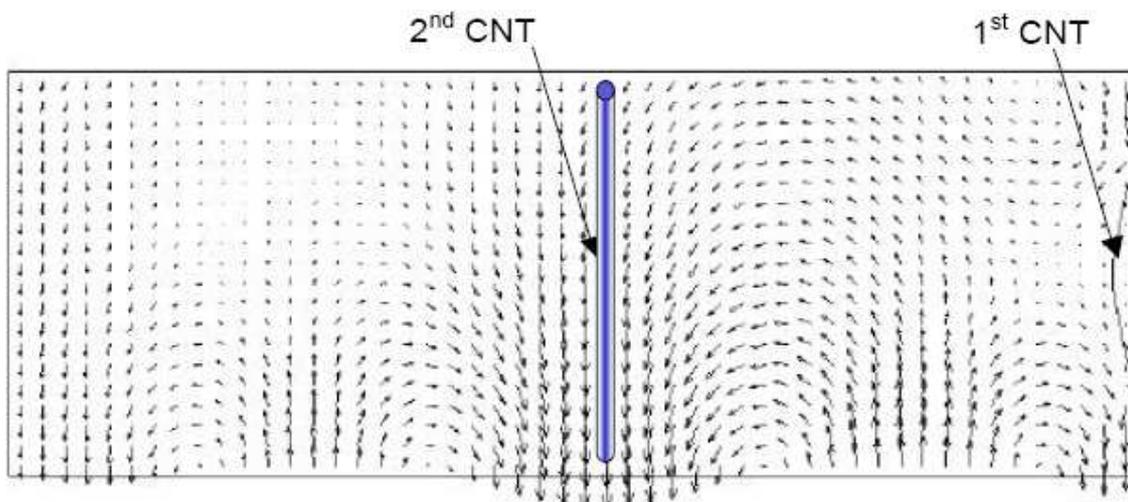


Figura 3.4 – Simulação de um campo elétrico [7].

Um bom ajuste entre os dois campos, AC e DC, é essencial. As melhores condições já foram determinadas por alguns autores: eles demonstraram que com uma relação entre os campos $DC/AC > 1$, o campo DC é dominante e a dielectroforese é ineficaz [7]. Contudo, esses pesquisadores tinham por objetivo o alinhamento individual de NTs, o que é diferente do que se pretende aqui, portanto, é possível que suas conclusões não sejam válidas para o interesse deste trabalho, ou seja, na busca de um alinhamento de NTs em conjunto, formando uma membrana.

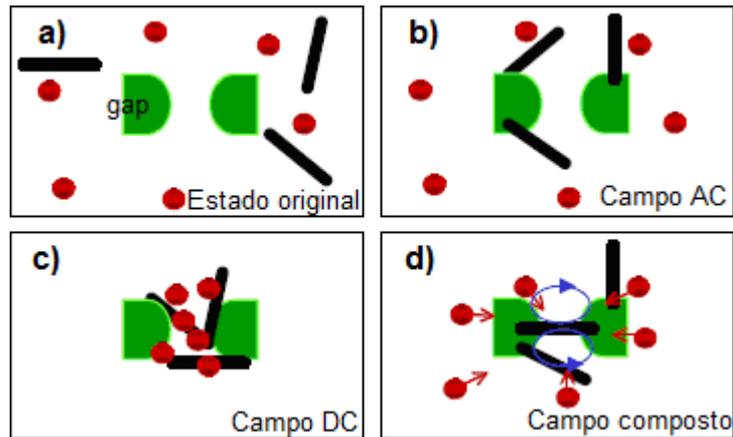


Figura 3.5 - **a)** Estado inicial. **b)** apenas campo AC; os NTs são atraídos, mas a quantidade e o alinhamento de NTs no *gap* são mínimos. **c)** campo DC apenas; NTs e partículas são atraídas, mas não há uma orientação preferencial. **d)** campo composto AC+DC, um NT é atraído ao *gap* enquanto as partículas conservam um lento movimento em direção ao *gap* [editado de 7].

O campo composto deve ser aplicado durante um curto período (alguns segundos), para que as impurezas não se depositem igualmente no *gap*.

3.1.2 Cristais Líquidos

Os cristais líquidos (CLs) são líquidos anisotrópicos, intermediários termodinâmicos entre os líquidos usuais isotrópicos e os cristais sólidos 3D [8]. A fase CL tem certas características de ordem idêntica as dos sólidos cristalinos (Figura 3.6), perceptíveis, por exemplo, por difração dos raios-x. Têm também características desordenadas associadas aos líquidos.

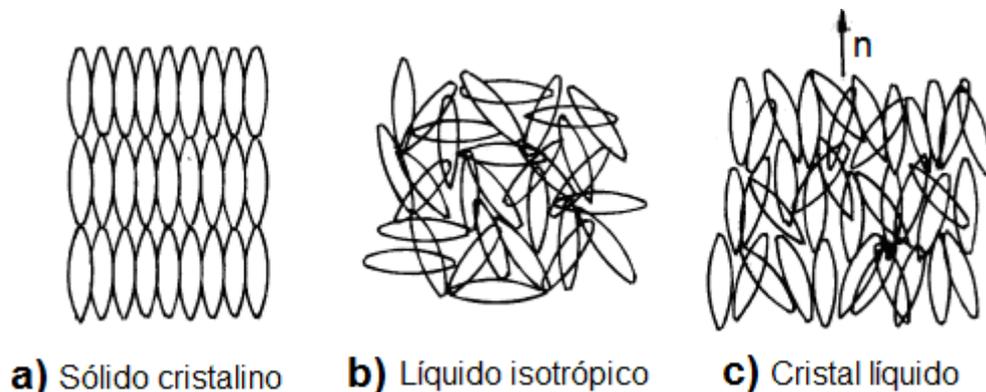


Figura 3.6 – Em **c** a ordem a curta distancia desapareceu quase completamente, mas a ordem orientacional (à longa distância) é mantida [adaptado de 9].

Líquidos anisotrópicos (como os CLs) apresentam a propriedade física de *self-assembly* molecular, pois ao terem estruturas de formas alongadas tipo “bastão”, podem impor, a outras moléculas misturadas a estes, sua orientação preferencial ao longo do seu eixo molecular. O vetor que define este eixo é chamado *vetor diretor* n [8].

A transição para esta mesofase pode ser obtida de duas diferentes maneiras, seja por efeito térmico, para os CLs termotrópicos, seja por influência do solvente (concentração), para o CLs liotrópicos. Os materiais anfotrópicos, como os Pluronic, podem apresentar os dois comportamentos.

A organização a curto alcance pode ser igualmente importante: enquanto os nemáticos têm apenas uma ordem orientacional a longo alcance, os esméticos têm também ordem a curto alcance [9].

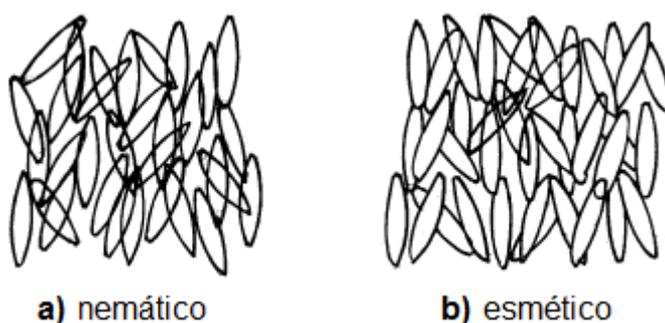


Figura 3.7 – A disposição de moléculas em forma de bastões em função das suas mesofases [adaptado de 9].

O vetor n que caracteriza a ordem de orientação pode ser orientado por aplicação de um campo elétrico ou magnético: é um possível método para reorientar partículas cilíndricas como NTs [8].

3.2 Dissolução dos Nanotubos de Carbono

O maior obstáculo hoje a utilização de NTs na indústria é sua má solubilização: eles são insolúveis em quase todos os solventes orgânicos e em água. Em contrapartida, podem ser dispersos em certos solventes por uma intensa sonificação, mas o tempo de vida destas soluções é muito curto, além criar defeitos nos NTs [10].

Outra possibilidade para se obter uma boa dispersão dos NTs é sua “funcionalização”: adição à superfície dos NTs, por via química, de grupos covalentes que interagem com o meio desejado, aumentando sua solubilidade. Porém, estes grupos funcionais diminuem a qualidade de certas propriedades físicas dos NTs, comprometendo seu uso.

Outro método, *a priori* mais auspicioso, é a utilização de surfactantes. Estes aderem à superfície dos NTs de forma reversível, permitindo sua remoção após a dispersão dos NTs, em água ou em outro meio qualquer.

3.2.1 Os surfactantes

Surfactantes são substâncias tensoativas com numerosas aplicações, por exemplo, como detergentes. Estas moléculas têm uma estrutura anfifílica, ou seja, compostas de uma parte hidrofílica (“cabeça”) e uma parte hidrofóbica (“cauda”) [11].

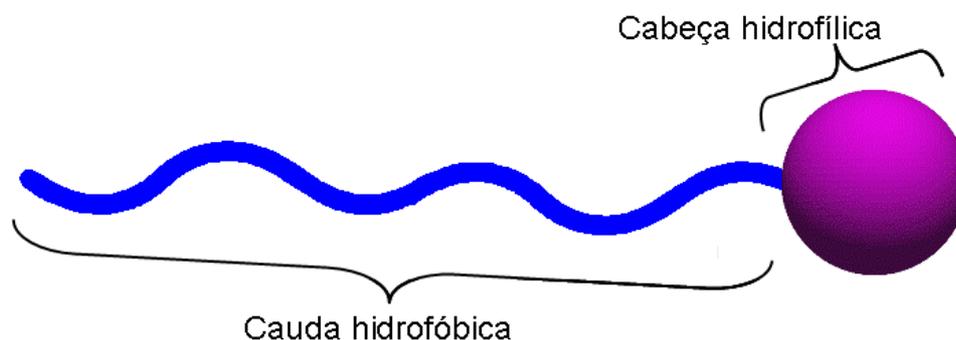


Figura 3.8 – Esquematização de um surfactante.

Esta cauda hidrofóbica é formada geralmente por uma longa cadeia alquila ou aromática. A parte hidrofílica é classificada de acordo com a carga iônica da cabeça: catiônica (+), aniônica (-), zwitteriônica (catiônica ou aniônica dependendo do pH) e não-iônica [12].

O interesse por estas moléculas anfifílicas vem do fato que a parte hidrofóbica formada pelo grupo funcional carbonil são adsorvidas sobre a superfície gráfica dos nanotubos. Por outro lado, a parte hidrofílica interage com a água de duas diferentes maneiras: os grupos iônicos estabilizam a dispersão por repulsão eletrostática entre as camadas de solvente ao redor dos tubos, enquanto os grupos não-iônicos formam uma carapaça solvatada ao redor dos tubos.

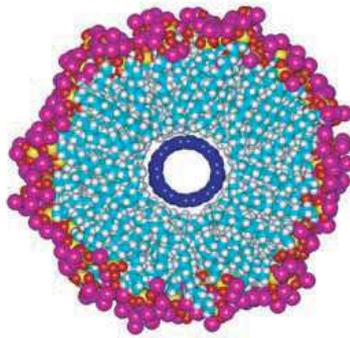


Figura 3.9 - Invólucro formado ao redor dos NTs (azul escuro) pelo surfactante onde a parte azul/branca representa uma cadeia alquílica e a parte rosa, a cabeça hidrofílica. [13]

Os surfactantes dispersos somente em água mostram características peculiares. A concentrações muito baixas (menos de 1%), as moléculas são diluídas completamente. Quando se excede uma certa concentração limite, as moléculas se organizam em estruturas esféricas chamadas “micelas”, nas quais o núcleo é composto pela parte hidrofóbica da molécula e o exterior pela sua parte hidrofílica. Esta concentração é conhecida como CMC (*Critical Micellar Concentration*), ela varia pra cada surfactante e a diferentes temperaturas. Quando NTs são adicionados a estas soluções água-surfactantes, eles se incorporam ao interior das micelas, deixando as então, com uma forma cilíndrica (tubos) [14].

Quando a concentração de surfactantes aumenta, outros fenômenos interessantes ocorrem, alguns deles de interesse à aplicação objetivada neste trabalho. No início, o valor de agregação das micelas aumenta (número de moléculas por micela). Estas tomam uma forma mais cilíndrica [12] (como a dos NTs em solução) dependendo dos parâmetros geométricos surfactante [15]. A concentrações ainda mais elevadas, as micelas se auto-organizam em estruturas tipo “cristal líquido” liotrópicas como mostra a Figura 3.11.

Em óleo, as moléculas comportam-se de maneira inversa: a cauda é mais estável no meio que a cabeça, formando assim uma micela invertida (cauda no exterior e cabeça no interior).

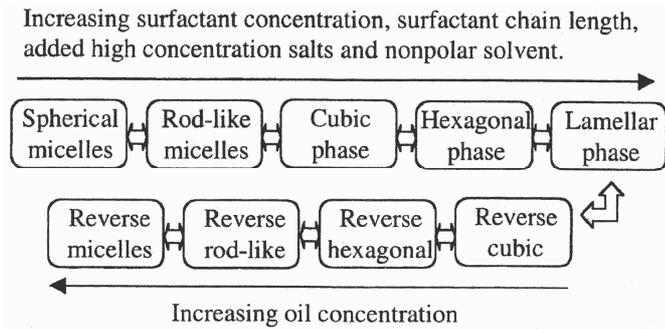


Figura 3.10 – Estrutura dos surfactantes em função das condições externas.

3.2.1.a Surfactantes como cristais líquidos

Tirando proveito de uma orientação preferencial das fases anisotrópicas dos surfactantes como CLs, estes podem ajudar a melhorar o alinhamento dos NTs, promovendo assim uma auto-organização (*self-assembly*) dos mesmos. Estruturas destes surfactantes:

- *Cúbica*: Fase formada por um arranjo regular de pequenas micelas esféricas ligeiramente distorcidas (Fig 3.11.5).
- *Hexagonal*: Fase formada por micelas cilíndricas (infinitamente) longas de secção hexagonal; cada uma é cercada por seis outras micelas (Fig. 3.11.4 e 3.12).
- *Lamelar*: Fase formada por duas camadas de surfactantes inversamente alinhadas, separadas por camadas de água (água cabeça-cauda/cauda-cabeça água) (Fig 3.11.6).

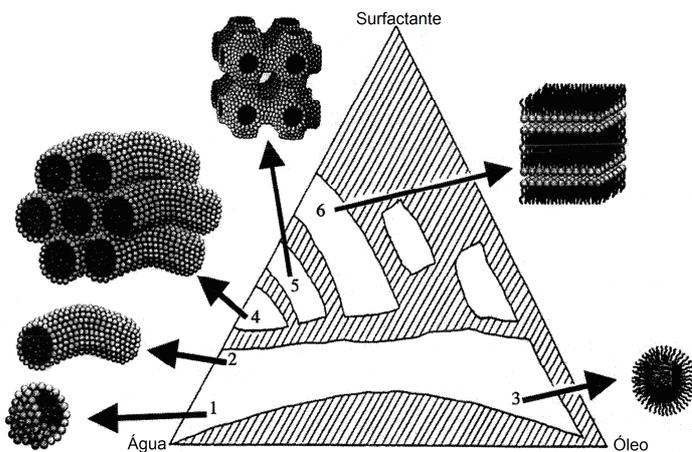


Figura 3.11 - Diagrama de fase surfactante-água-óleo. 1. Micela esférica; 2. Micela cilíndrica; 4. Fase hexagonal; 5. Fase cúbica; 6. Fase lamelar [editado de 15]

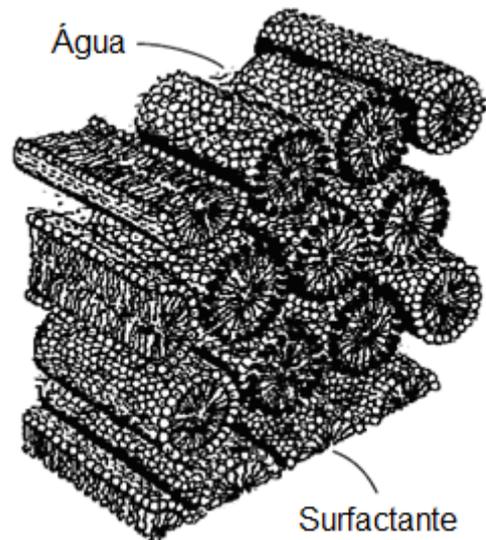


Figura 3.12 - Fase hexagonal

Dentre todas as estruturas, a que parece mais adaptada é a fase hexagonal, pois tem uma estrutura completamente orientada num só eixo (Figura 3.12), enquanto que a fase lamelar tem dois eixos (um plano). Teoricamente, se prevê também que a fase cúbica ficaria distorcida pela transformação das micelas esféricas em micelas cilíndricas (devido aos NTs) como citado anteriormente, sendo assim uma outra possível fase pra este uso.

Hoje, não existe ainda nenhum estudo exaustivo sobre a maneira de como os NTs alterariam o diagrama de fases água-surfactante, nem como estes modificam a estrutura dos cristais líquidos. Tem se como hipótese que a adição de NTs tem o mesmo efeito que a adição de um solvente não-polar. O efeito dos nanotubos de carbono será conseqüentemente a de se associar a parte hidrofóbica do surfactante, deslocando a solução na direção “óleo” do diagrama da Figura 3.10 [15].

3.2.1.b Escolha dos surfactantes:

Da classe dos surfactantes aniônicos, foram estudadas duas moléculas similares: dodecil sulfato de sódio (SDS) e o dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS). A escolha destes surfactantes é devida, além do seu uso frequente na literatura para solubilizar NTs [16], mas também por possuírem as fases de CL descritas acima. O SDS já foi utilizado anteriormente como cristal líquido [17], além de possuir um diagrama de fase SDS/água bem detalhado na literatura [18].

Para remover o SDS dos NTs após a formação da membrana, a seguinte reação, adaptada da referência [19] pode ser empregada:



Para isto, a membrana deve ser aquecida sob infusão em água até que todo álcool (ROH) evapore, deixando o sal (Na_2SO_4) em solução. Por ter uma composição química similar ao do SDS, espera-se que o SDBS reaja de forma análoga.

Na classe dos surfactantes não-iônicos, foram estudados os copolímeros tribloco poli-(oxietileno) - poli (oxipropileno) - poli-(oxietileno), conhecidos pelo nome de Pluronic. A escolha deste copolímero vem de sua grande diversidade de fórmulas químicas possíveis (parâmetros x e y na Figura 3.13), mas principalmente pela sua resposta a temperatura [20].

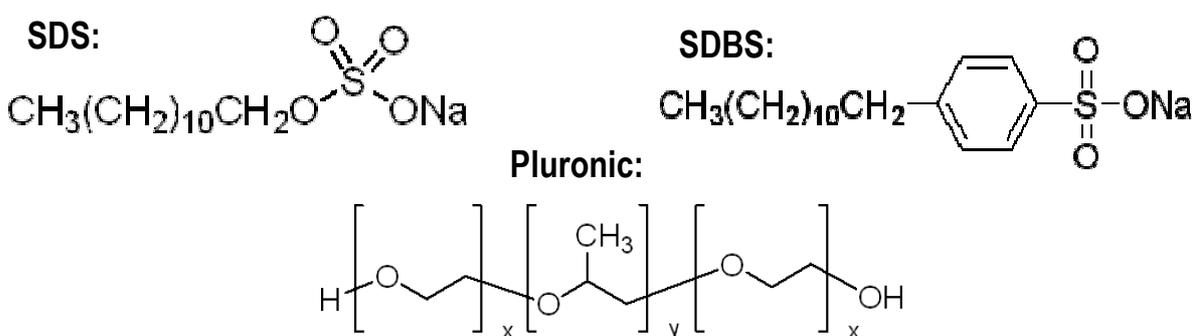


Figura 3.13 - Fórmulas químicas o SDS, de SDBS e Pluronic [21].

Os copolímeros Pluronic são compostos de três partes termosensíveis, dentro das quais duas são hidrofílicas (PEO)_x e a outra hidrofóbica (PPO)_y a uma certa temperatura. Estes copolímeros têm uma característica peculiar; geralmente ao aumentar a temperatura, a solubilidade dos polímeros aumenta. No caso do Pluronic, a diminuição da temperatura dá um caráter hidrofílico aos blocos antes hidrofóbicos, tornando o plenamente solúvel em água. A temperatura de transição é chamada LCST (*lower critical solution temperature*) [22]. Assim, se pode aquecer a solução passando o surfactante a uma fase micelar ou cristal líquido, dissolver o NTs, alinhá-los, e então resfriar até que o surfactante esteja completamente solúvel. Esta hipótese permitirá melhor suprimir os resíduos de surfactante dos NTs após a confecção da membrana.

4 Procedimento experimental

O processo de deposição para cada membrana de NTs alinhados se restringe a apenas duas etapas: solubilização e o depósito. O trabalho total, incluindo a confecção das ferramentas de trabalho, subdivide-se nas etapas seguintes:

1. Solubilização

- a) Solução água/surfactante;
- b) Solução água/surfactante/NT;
- c) Dispersão;
- d) Centrifugação;

2. Plataforma de alinhamento

- a) Chip (circuito interno);
- b) Desenho do circuito (externo);
- c) Confecção do sistema chip/circuito;
- d) *Wire bonding* (microsoldagem);

3. Deposição

- a) Deposição da solução;
- b) Aplicação do campo elétrico;
- c) Eliminação do solvente.

4.1 Solubilização

Consciente da dificuldade para solubilizar os NTs, um método próprio foi desenvolvido, baseando-se nos resultados descritos na literatura e então adaptado aos meios disponíveis: inicialmente é feita a solução água/surfactante, em seguida se acrescenta a esta solução os NTs, antes de proceder a sua dispersão em solução.

a) Solução água/surfactante: além do SDS e SDBS, os dois Pluronicos utilizados foram: PE6400 Poli($\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$) e PE6800 Poli($\text{EO}_{74}\text{PO}_{30}\text{EO}_{74}$).

As soluções água/surfactante foram preparadas com 1% em peso (10mg surfactante por ml de água) no caso do SDS e SDBS e 2% em peso no caso dos Pluronicos. Agita-se bem a mistura na cuba de ultrassom até a sua dissolução.

Foi também preparada uma solução mais concentrada de surfactante para a dispersão de maiores concentrações de NTs (5mg/mL): seguiram-se os resultados da referência [23] que aponta uma proporção de NTs por surfactante de 1/10 para o SDBS e 1/5 para o SDS.

b) Solução água/surfactante/NT: Para a realização das soluções água/surfactante/NT, os NTs foram pesados diretamente no recipiente final, a fim de evitar o desperdício pelos NTs que se colam nas paredes de vidro.

Para cada surfactante, começa-se por preparar uma primeira solução com uma concentração de 1mg de NT por ml de solução. As soluções são então preparadas com concentrações diferentes (entre 0,1mg/mL e 5mg/mL) por diluição ou adição de NTs.

Este procedimento foi desenvolvido, por um lado para melhorar a precisão das medidas do peso do NTs no caso das baixas concentrações, por outro lado de evitar uma grande perda de NTs, no caso das concentrações mais elevadas.

c) Dispersão: Para a dispersão dos NTs na solução água/surfactante, foram utilizados dois aparelhos, o Sonicador SONICS 500 watts, Pilotado por microprocessador e a Cuba de Ultrassom VWR.

Com o sonicador, diferentes tempos e intensidade de sonicação (25%, 50%,75% e 100%) foram testados com uma microsonda de 3mm.

Na cuba de ultrassom, as soluções permaneceram banhadas em água por cerca de 24 horas.



Figura 4.1 - Sonicador e cuba de ultrassom respectivamente.

Após cada diluição ou adição de NTs, a etapa de sonicação foi refeita, para assegurar-se da boa dispersão do NTs.

d) Centrifugação: Após a dispersão dos NTs, a etapa de centrifugação é necessária para retirar as partículas maiores (impurezas) e o NTs ainda aglomerados (mal dispersados).

A solução é transferida para um tubo de centrífuga e centrifugada a uma aceleração de 2224g durante 24h a primeira vez, separando-se a solução restante do depósito do fundo do vidro. A solução restante é então centrifugada mais algumas vezes durante algumas horas até que a solução não deixe nenhum particulado no fundo do tubo. Este procedimento foi utilizado para compensar a fraca potência da centrífuga disponível. As centrífugas normalmente utilizadas neste método têm uma aceleração de no mínimo 120.000g.



Figura 4.2 – Centrífuga Clay Adams Dynac.

4.2 Plataforma de alinhamento

Uma vez que o método de solubilização foi otimizado, foi desenvolvido o método de deposição dos NTs. Trata-se de depositar a solução sobre um “chip” aonde será aplicado o campo elétrico sob a solução de NTs. Os parágrafos seguintes descrevem os detalhes que permitem a aplicação da DEP sobre o NTs.

a) O Chip (circuito interno): A dielectroforese requer eletrodos distribuídos em pares e conectados a uma fonte de tensão externa entre os quais será gerado o campo elétrico. Foi utilizado um *chip* constituído de um substrato de silício com pistas metálicas em ouro de 100nm de espessura. O campo elétrico foi aplicado entre *gaps* (definido como o espaço entre os eletrodos) de 2 μ m e 5 μ m. Estes possuem larguras diferentes nomeadas como ET1, ET2, ET3 e T1, T2, o que é irrelevante frente campo aplicado em si, apenas influirá nas medidas elétricas das membranas.

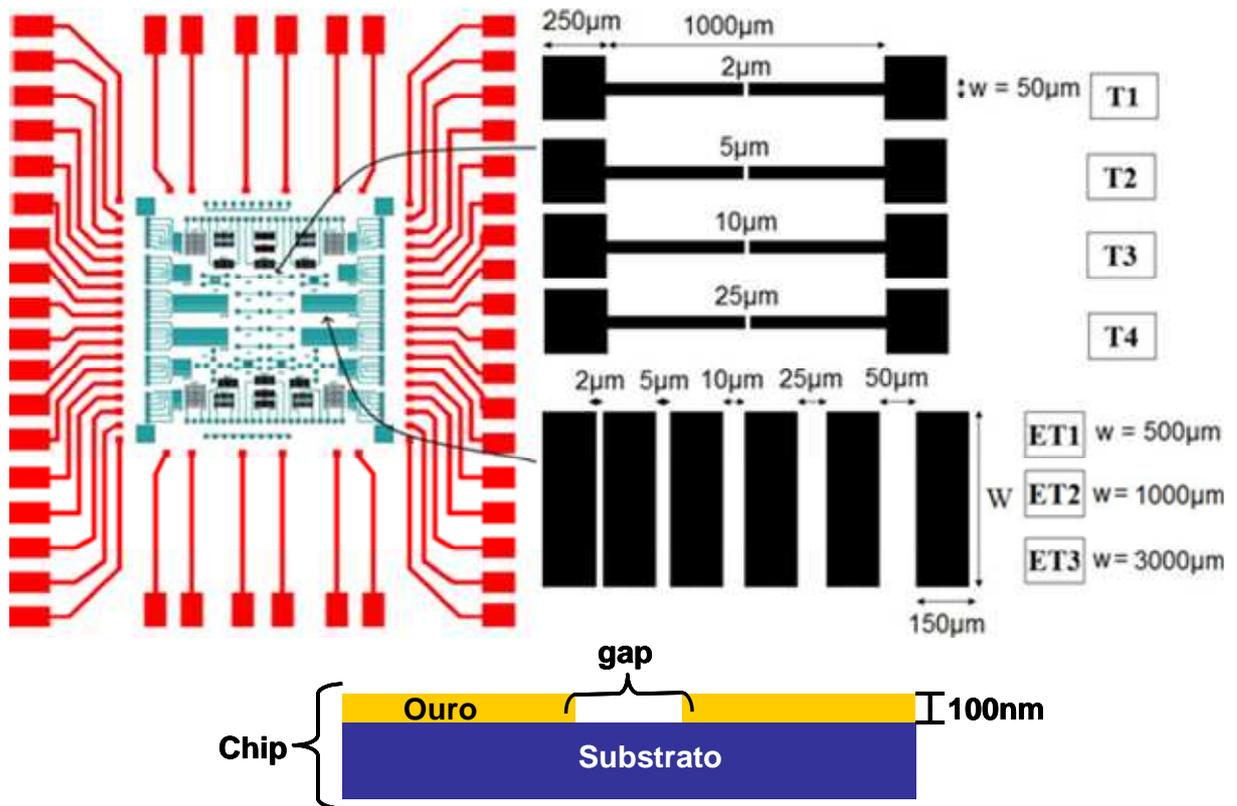


Figura 4.3 – Ilustração do *chip* e circuito externo, as dimensões dos eletrodos e secção transversal do *chip* respectivamente.

b) **Desenho do circuito externo:** O circuito foi desenhado no programa *EAGLE Versão 4.01* e fabricado automaticamente pelo *PhotoMat S62(LPKF)*. Este serve de interface entre o *chip* e o gerador de frequência.

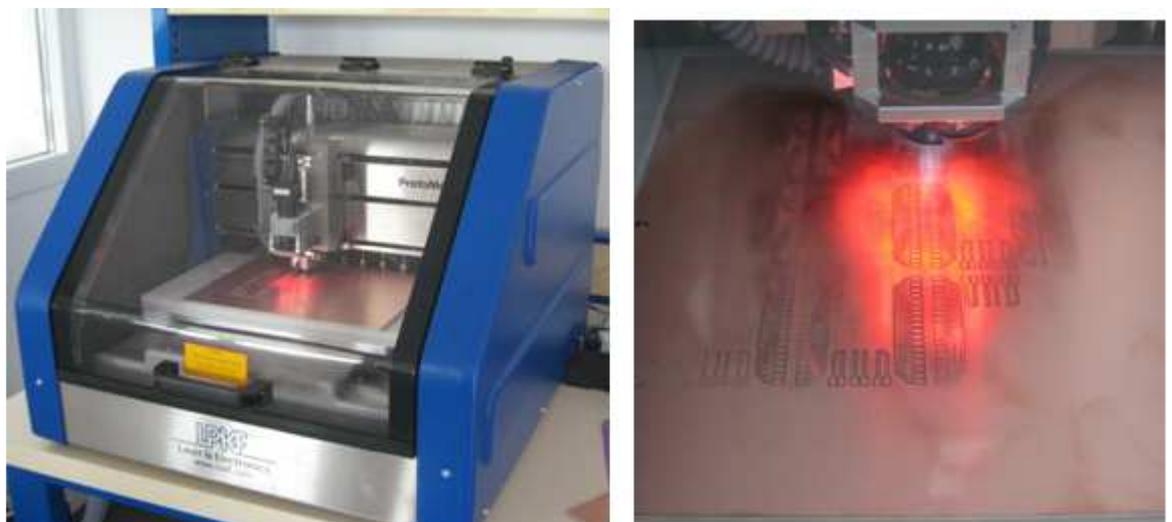


Figura 4.4 - *PhotoMat S62(LPKF)* durante a impressão do circuito.

c) **Confecção do sistema *chip* / circuito externo:** O circuito e o *chip* foram em seguida colados sobre uma base de alumina e então conectados por *wire bonding* (soldagem).

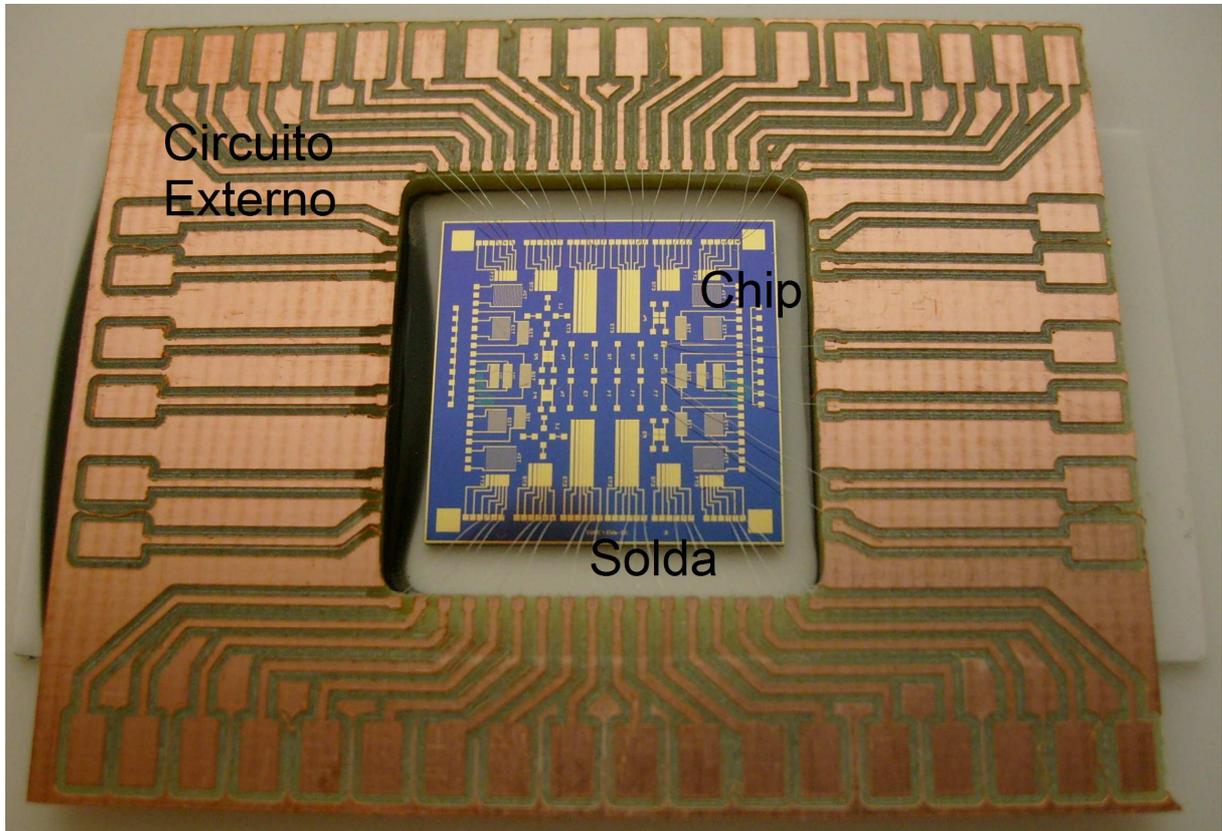


Figura 4.5 – Circuito + *Chip* soldados sobre uma base de alumina (em branco).

d) **Wire Bonding (microsoldagem):** A microsoldagem é realizada simplesmente pela soldagem de um fio entre os contatos de cada um dos elementos. A soldadura é realizada geralmente por vibração de uma ponteira, com a frequência controlada por uma base de material piezoelétrico, que fixa o fio sobre a camada do metal. O fio pode ser de alumínio (pouco maleável), ouro ou o cobre (o qual necessita aquecimento). O diâmetro do fio é da ordem de 15 μ m até várias centenas de micrômetros. No presente trabalho, foi utilizado um fio de alumínio de 50 μ m de diâmetro soldado a 60kHz.

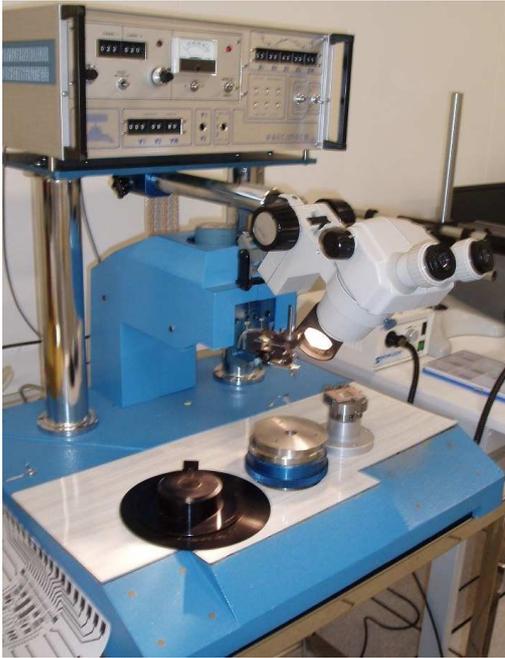


Figura 4.6 - Wire bonding

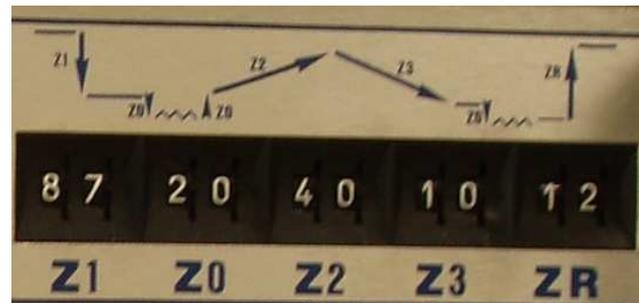


Figura 4.7 - O eixo Z é selecionado na máquina enquanto que o plano X Y é controlado manualmente

4.3 Deposição

a) Deposição da solução: Uma gota da solução dos NTs é depositada sobre os eletrodos do *chip*. Diferentes campos elétricos e soluções podem ser aplicados sobre o *chip* devido ao grande número de eletrodos sobre o mesmo. Um maior número de deposições realizadas ao mesmo tempo, nas mesmas condições, melhora a reprodutibilidade da mesma.

b) Aplicação do campo elétrico: O campo elétrico foi aplicado através do Gerador de Função *Agilent 33250A*. Ele permite tanto a aplicação de uma tensão DC como AC, paralelamente ou não, e de várias formas de ondas (senoidal, quadrada, etc.). Na prática, utilizou-se apenas uma voltagem senoidal durante 10 minutos, algumas vezes sobreposta a uma tensão DC.



Figura 4.8 - Agilent 33250A.

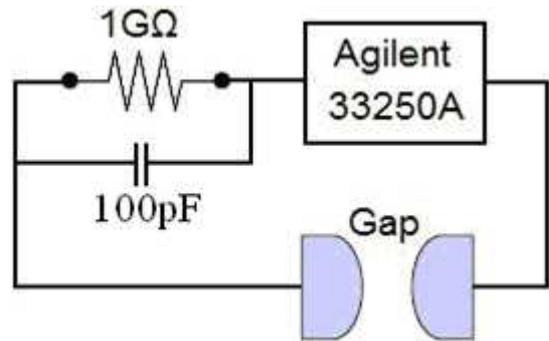


Figura 4.9 - Representação do circuito elétrico.

Entre o gerador e o *chip*, é necessário acrescentar uma capacitância e uma resistência em paralelo: em teoria, o capacitor (100pF) permite uma fraca perda de amplitude de onda enquanto a resistência (1GΩ) induz um forte campo elétrico no *gap* antes da deposição [7]. Esta montagem permite limitar a corrente e evitar um curto circuito no momento do alinhamento, uma vez que o NT se fixa no *gap*, entre os dois eletrodos (já que este é um ótimo condutor elétrico).



Figura 4.10 - Circuito real.

c) Remoção do solvente: Para retirar o solvente após a deposição, utilizou-se um jato de nitrogênio concentrado diretamente sobre a solução, durante a aplicação do campo elétrico. Isto permite eliminar o solvente e o NTs que não foram depositados, evitando que os NTs não-alinhados se depositem sobre a membrana. O *chip* é então limpo com água com a ajuda de uma pistola de ar (com N₂), sempre sob campo elétrico. Para as soluções a base de Pluronic, água fria foi utilizada.

4.4 Caracterização

As Imagens da solução de nanotubos de carbono (gotas secas das soluções) e das membranas finais foram feitas através do MEV *CARL ZEISS – ULTRA 55* (aumento de 12 a 900.000 vezes).

Para realizar as medidas elétricas, foi utilizado o Prober *SÜSS MICROTEC PA200* (referido como “prober” ao decorrer no trabalho). Este aparelho consiste de duas ou mais ponteras metálicas que aplicam uma tensão (ou corrente) sobre a superfície da amostra enquanto medem a corrente (ou tensão). As outras ponteras podem, por exemplo, servir para a medida de transistores.

Suas pontas extremamente afiadas permitem a análise local com precisão micrométrica. Estas podem ser movimentadas nas três direções manualmente enquanto a base é movimentada em x e y por motores na base



Figura 4.11 - MEV

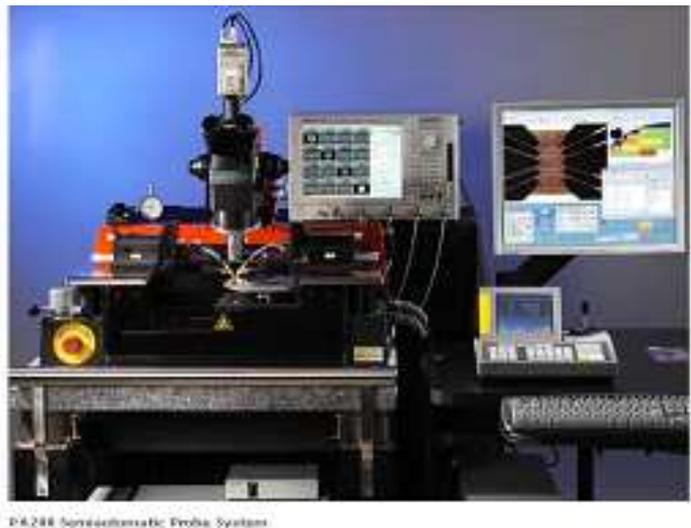


Figura 4.12 - Prober

5 Resultados e Discussão

O procedimento experimental descrito anteriormente foi concebido ao final de alguns melhoramentos durante o seu desenvolvimento a partir dos resultados detalhados a seguir. Estes resultados foram analisados para cada parâmetro e estudado individualmente, levando em conta o que é proposto pela literatura.

5.1 Dispersão

5.1.1 Métodos de dispersão

Inicialmente as soluções foram preparadas com a ajuda do sonicador, a fim de misturar o NTs às soluções água/surfactante. A potência máxima, o sonicador revelou-se demasiadamente potente e quebrou quase sistematicamente todos os tubos de ensaios de vidro utilizados. Em seguida, vários ensaios a mais baixa potências (25% ou 50% da potência máxima), feitos tanto com o tubo dentro água para trocar calor rapidamente ou durante períodos muito curtos, não deram resultados satisfatórios quanto à dispersão dos NTs. Quando os vidros não quebravam, a cavitação extremamente intensa gerada pela sonda causava a aglomeração dos NTs na parede do tubo de ensaio. Uma grande quantidade de NTs se depositava igualmente sobre a sonda.

Contudo, a cuba de ultrassom produziu bons resultados e revelou-se bem mais compatível com o resto do nosso processo experimental que o sonicador. Todos os resultados descritos a seguir foram produzidos com uso apenas da cuba de ultrassom.

5.1.2 Resultado das soluções

Inicialmente, as soluções obtidas foram analisadas visualmente (A Tabela 5.1 apresenta o resumo destes resultados no fim desta secção). Posteriormente as gotas secas foram observadas no MEV (gotas de NTs obtidas após evaporação do solvente). Estes dois métodos não são os mais adequados para uma análise completa das soluções, mas eram os que estavam mais diretamente acessíveis.

5.1.2.a Soluções SDS + NTs

As soluções preparadas com 1mg/ml de SDS e 0,1mg/ml de NTs são aparentemente estáveis antes da centrifugação (Figure 5.1a). Após a centrifugação, partículas (ou de NTs mal dispersados) depositaram-se no fundo do tubo: na solução de 0,1mg/ml (Figura 5.1b), foram necessárias várias etapas de centrifugação, mas apenas pequenas quantidades de resíduos se depositaram a cada vez. Por outro lado, na solução de 1mg/ml, um grande depósito forma-se a partir da primeira centrifugação, o que mostra que a este nível não se pode mais dispersar todos os NTs. Mesmo com a adição de SDS suplementar na solução, o resultado não se altera.

5.1.2.b Soluções SDBS + NTs

As soluções com SDBS como surfactante mostraram os melhores resultados: as soluções de 0,1 e 1 mg/ml de NT ficaram homogêneas assim como a solução de 0,1mg/ml de SDS. Esta melhor solubilização está de acordo com as conclusões da referência [23]. Testou-se ainda uma terceira solução com 5 mg/ml, esta se separou em duas fases a partir da primeira centrifugação.

5.1.2.c Soluções de Pluronic + NTs

A solução de Pluronic PE6800 com 0,1mg/ml de NTs se dispersou bem antes da centrifugação, e os NTs não decantam mesmo após vários dias. Porém, a solução não resiste à centrifugação, separando em uma fase sólida (depósito espesso) e uma solução ligeiramente escura (Figure 5.1d).

Várias vezes, o vidro fechado com o PE6800 quebrou frente às vibrações da cuba de ultrassom: imagina-se que o aumento da temperatura, acrescentada a pressão constante exercida pela cuba, provoca uma transição de fase do Pluronic para uma fase de maior volume, o que causa a fratura do vidro. O resfriamento da cuba reduz parcialmente este fenômeno.

Já o Pluronic PE6400 nos deu os resultados mais decepcionantes, mesmo com uma concentração de NTs de 0,1mg/ml. Antes da centrifugação, observa-se já uma solução pouco homogênea: a partir de algumas horas, os NTs começam decantar (Figura 5.1c). Esta solubilização bem inferior em relação ao PE6800 está de acordo com as conclusões da referência [16], ela estabelece que quanto maiores os blocos de oxietileno (parte hidrofílica) na fórmula do Pluronic maior será a sua capacidade de dispersão dos NTs.

5.1.2.d Solução de NTs em diclorobenzeno

Esta solução se mostrou estável, porém de baixa capacidade de solubilização. Antes e após da centrifugação tem-se uma solução homogênea (visualmente), em contrapartida a quantidade de NTs depositado no fundo do vidro após a centrifugação é muito maior que com o SDS e SDBS.

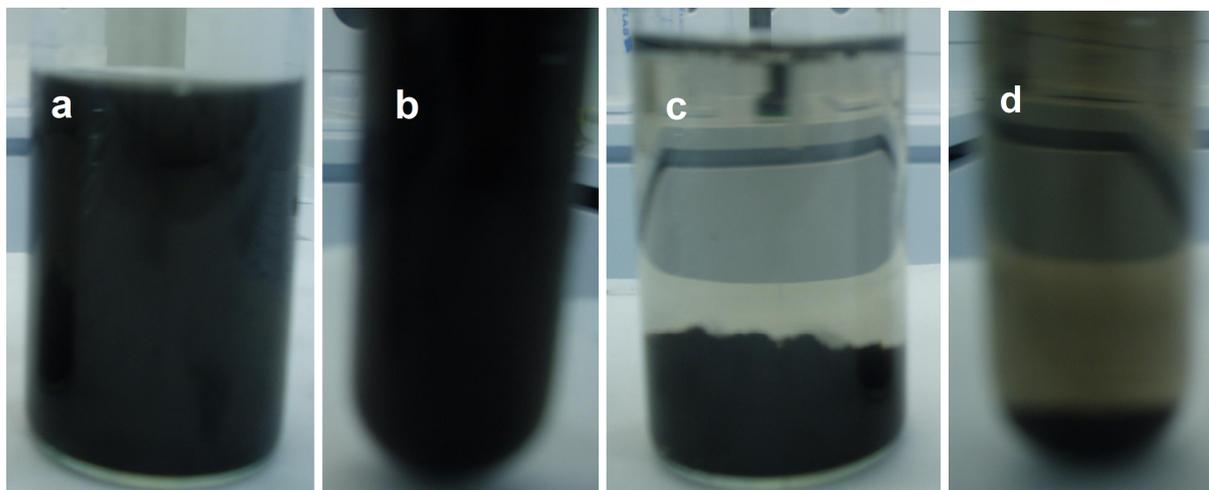


Figura 5.1 - **a)** SDS 1mg/ml antes da centrifugação: mistura homogenia;
b) SDS 0,1mg/ml após centrifugação: mistura homogenia, sem depósitos;
c) PE6400 antes da centrifugação, após poucas horas: duas as fases;
d) PE6800 após centrifugação: grandes depósitos (similar a solução em diclorobenzeno).

Tabela 5.1 - Sumário qualitativo das dispersões de NTs. "X" não testado.

Conc. de NT	SDS		SDBS		PE6400		PE6800		Dicloro-benzeno	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
0,1 mg/ml	Boa	Boa	Boa	Boa	Ruim	Ruim	Boa	Média	Boa	Média
1 mg/ml	Média	Ruim	Boa	Boa	X	X	X	X	X	X
5 mg/ml	X	X	Média	Ruim	X	X	X	X	X	X

5.1.3 Análise no MEV

As análises anteriores eram apenas visuais; para melhorar a interpretação sobre a qualidade das dispersões realizadas, gotas secas das soluções foram observadas no MEV, mas as imagens obtidas não permitem concluir sobre a qualidade da solução. O principal problema é devido à gota seca não ser representativa a solução de partida. No momento em que o solvente começa a secar, os NTs se aglomeram no meio da gota.

Contudo, as imagens MEV permitiram aperfeiçoar a preparação das amostras. O MEV não é sensível as amostras isolantes sem metalização prévia da sua superfície, formando uma imagem dita “carregada”: os elétrons restantes na amostra perturbam o feixe de elétrons do MEV, modificando a imagem (Figura 5.2a). No entanto, neste trabalho, a amostra é isolante devido à camada de surfactante em torno dos NTs.

Um aquecimento das amostras a temperaturas entre 150°C e 300°C foi insuficiente para retirar, mesmo parcialmente, esta camada surfactante. Contudo, o método descrito na revisão bibliográfica foi eficaz. No caso dos surfactantes iônicos, depositando a amostra em água sob aquecimento contínuo durante algumas horas (~8h) e seguidamente secando-o a 250°C (~8h), foi possível obter boas imagens.

Este método não é aplicável no caso do Pluronic. Quando a amostra é mergulhada na água, os NTs re-solubilizam e deixam a superfície da amostra. Contudo, as propriedades a baixa temperatura do Pluronic descritas na teoria foram úteis: um primeiro aquecimento da gota seca fixa esta a superfície, seguido do resfriamento da amostra (-10°C) e limpeza da superfície com uma gota de água fria (~0°C), seguida de secagem com pistola de nitrogênio.

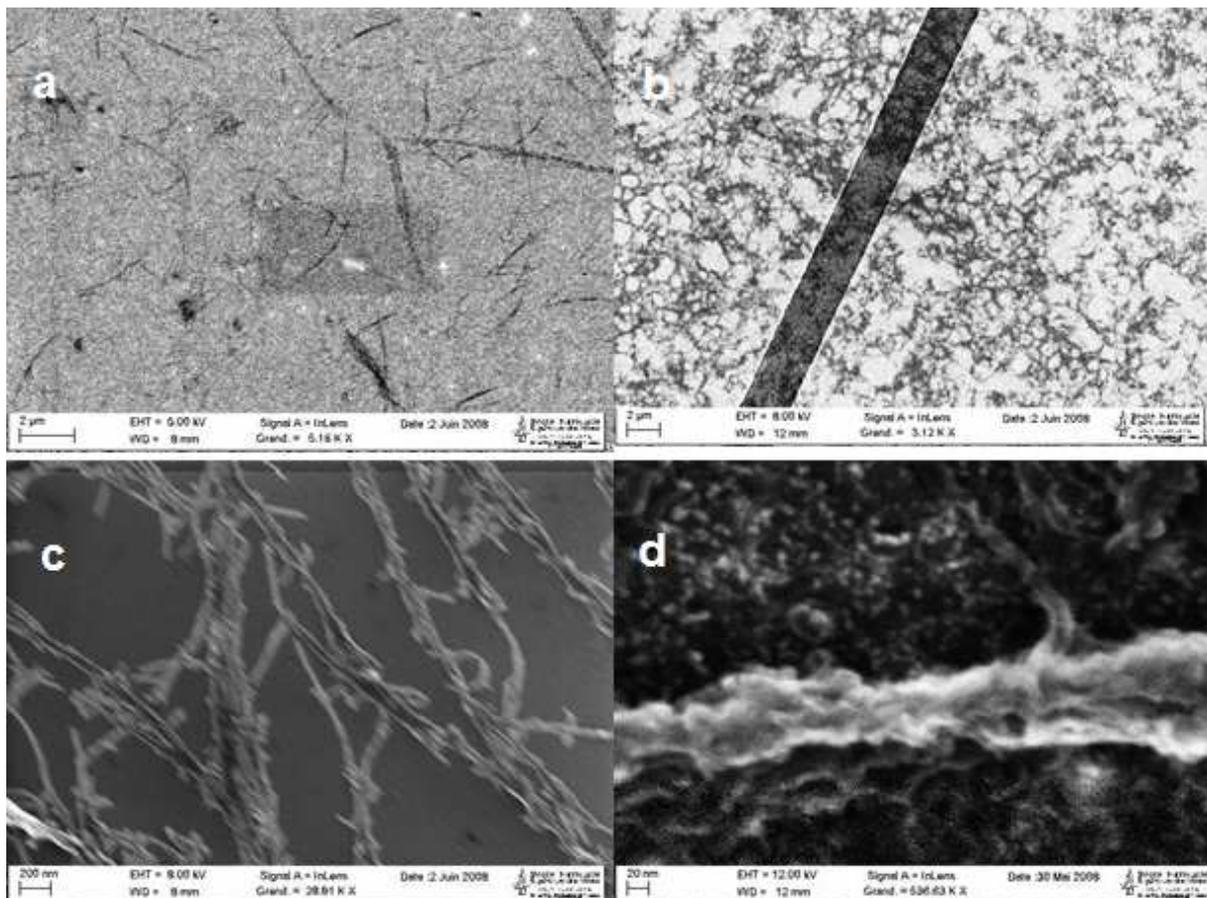


Figura 5.2 - **a)** O retângulo mais escuro é a parte “carregada” da imagem MEV **b)** *gap* entre os eletrodos e NTs antes do alinhamento **c)** NTs e aglomerações em forma de “cordas” de NTs da solução de PE6800 **d)** um ou mais (provavelmente) NTs. Esta camada disforme sobre este dever corresponder ao surfactante (SDS).

5.2 Validação do circuito

Antes de realizar o alinhamento, testou-se o circuito completo, do gerador ao *chip*, para se assegurar de que os resultados do alinhamento serão devido aos parâmetros escolhidos e não a outros parâmetros não controlados.

5.2.1 Defeitos no *chip*

Primeiramente, o *chip* soldado ao circuito foi analisado por microscopia óptica: observaram-se vários defeitos no *chip*: erros nas soldaduras e defeitos na concepção do *chip* formam um curto-circuito entre os eletrodos; cortes nas pistas de ouro que podem impedir a passagem da corrente.

Os circuitos impressos curto-circuitados (Figura 5.3a e 5.3b) foram imediatamente descartados. As pistas arranhadas (Figura 5.3c) foram analisadas no Prober. Estas medidas indicaram que as ranhuras (cortes) não impedem a passagem da corrente.

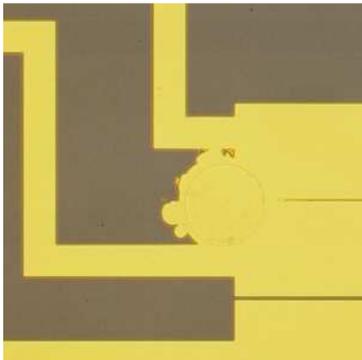


Figura 5.3a
Defeitos do chip

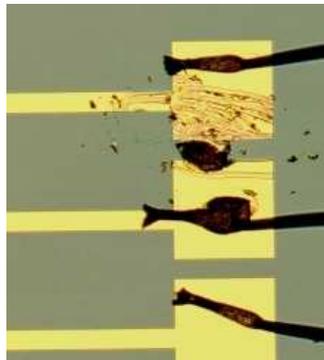


Figura 5.3b
Erros de solda

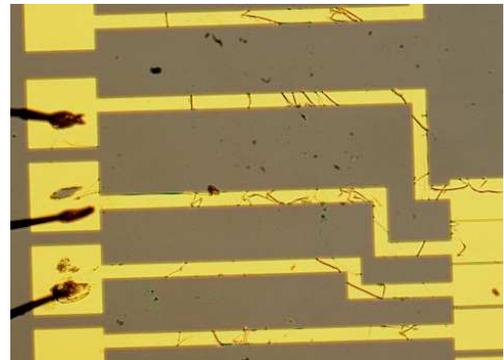


Figura 5.3c
Cortes

Outros defeitos que passaram despercebidos no microscópio óptico foram vistos no MEV. Qualquer curto-circuito entre um dos pares de eletrodos, mesmo por menor que sejam, inviabilizam todo o *chip*. Todos os *gap*'s de um mesmo *chip* estão ligados em paralelo (ver capítulo 0), assim um curto-circuito em um deles anula o campo elétrico em todos os outros.

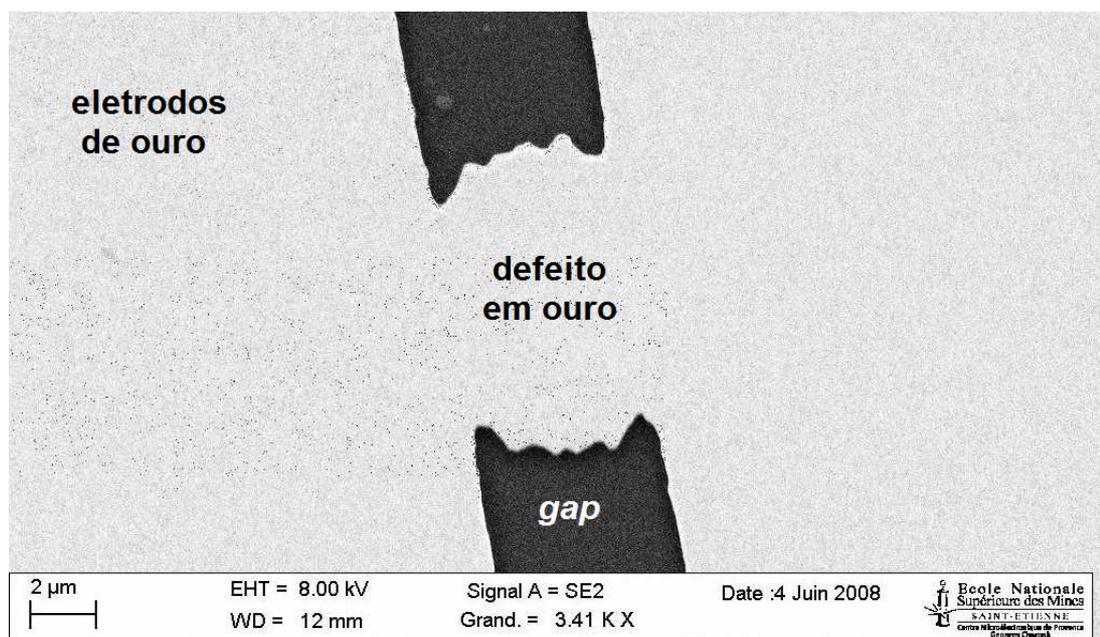


Figura 5.4 - Defeito entre dois eletrodos de ouro.

5.2.2 Validação do circuito completo

O circuito completo (chip, circuito externo, resistência, capacitor, gerador) foi então testado no Prober com seis pares de eletrodos sob tensão, aplicando a frequência e a tensão máximas previstas para as deposições (15Mhz e 10Vpp - tensão pico a pico). As tensões medidas no osciloscópio nos circuitos impressos do *chip* foram comparadas com a tensão de saída do gerador.

Inicialmente, a resistência (1G Ω) e o capacitor (22pF) impedem o sinal de chegar ao *chip*. As medições feitas neste circuito sem a resistência e sem o capacitor mostram ainda uma forte perda. Em contrapartida, com a diminuição da frequência, esta perda foi anulada. Primeiramente, foi atribuído este efeito aos inúmeros *gaps* que se comportariam como um capacitor de frequência de corte total mais baixa que 15MHz.

O circuito foi então medido parte a parte para saber se a perda estava realmente nos *gaps* ou em outra parte do circuito.

Estes testes foram feitos manualmente em todo o circuito; viu-se que a frequência de corte vinha das pontas do Prober e não do circuito. Contudo, novas medidas manuais com a resistência e o capacitor mostraram que a resistência ainda cortava o sinal e que o capacitor ocasionava mesmo assim uma frequência de corte. A mudança do capacitor, de 22pF por 22nF, sem a resistência, permitiu obter um bom sinal bem como uma diminuição da corrente total, como desejado.

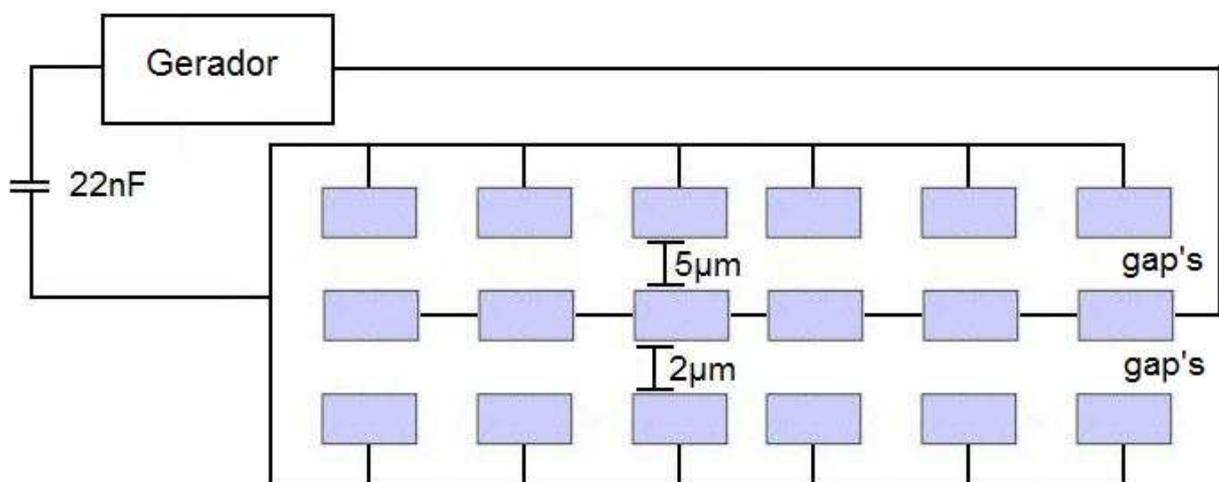


Figura 5.5 - Circuito final: gerador e capacitor conectados a 6 pares de *gaps*

(como descrito na secção *Procedimento Experimental*).

5.3 Alinhamento

As cinco soluções estáveis (SDS 0,1mg/ml, SDBS 0,1 e 1mg/ml, PE6800 0,1mg/ml e diclorobenzeno 0,1mg/ml) foram testadas sob diferentes parâmetros. Para cada parâmetro testado, verificou-se a qualidade do alinhamento, definindo como um bom alinhamento quanto mais perpendicular os NTs estão em relação ao *gap* e em maior quantidade total.

Para garantir a reprodutibilidade, todo ensaio foi feito no mínimo, em duas vezes separadamente e em 3 pares de *gaps* (2 e 5 μ m) simultaneamente.

5.3.1 Surfactante

Os três surfactantes mais a solução em diclorobenzeno foram testados nas mesmas condições, sob uma tensão de 10Vpp, frequência de 10MHz e concentração de 0,1mg/ml de NTs, para conhecer a influência do surfactante sobre a qualidade do alinhamento.

5.3.1.a SDS

Ótimos alinhamentos foram obtidos, tanto no posicionamento dos NTs relativamente ao *gap* (e não fora dele) quanto na quantidade depositada. As imagens são claras e a orientação do NTs é identificada facilmente. Contudo, estes estão geralmente sob a forma de “cordas” (vários NTs colados entre si numa mesma direção), com apenas um pequeno número de NTs individuais.

A resolução do MEB impede determinar a quantidade de NTs na corda, assim como verificar se NTs aparentemente individuais são realmente individuais. Já o AFM permite medir a dimensão das cordas o que dá uma ideia do número de NTs nas cordas e a presença de NTs individuais (Figura 5.6): aparentemente existem poucos NTs realmente individuais.

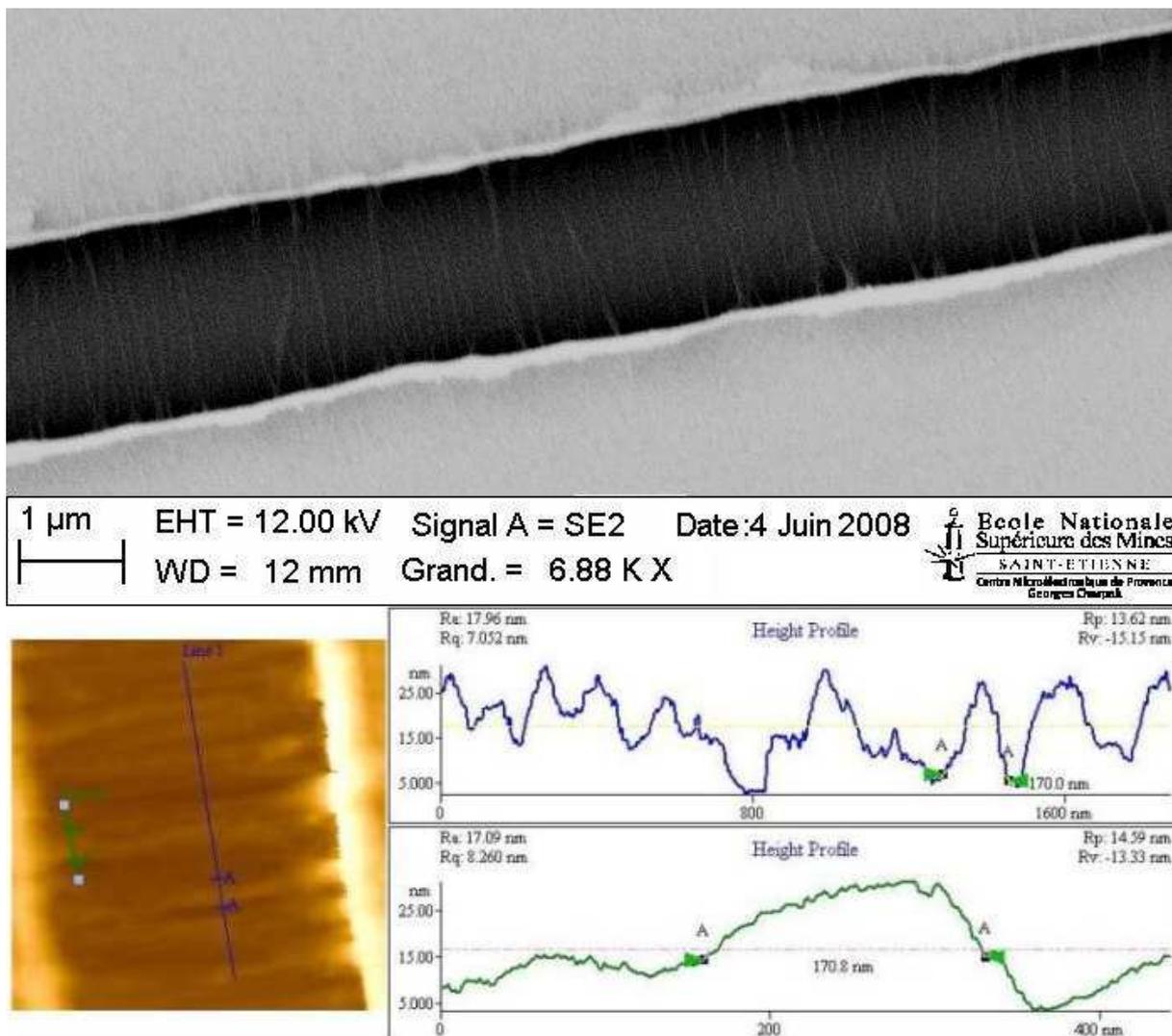


Figura 5.6 – Imagem no MEB (acima) e no AFM (abaixo) do *gap* de 2 μ m de SDS com 0,1mg/ml de NTs a 10MHz e 10Vpp. O tamanho da “corda” e de alguns NTs individuais pode ser medido no AFM.

5.3.1.b SDBS

O alinhamento é tão bom quanto com o SDS, com uma quantidade ligeiramente menor de NTs, mas esta diferença não é significativa tendo em vista que a análise qualitativa é feita apenas visualmente através do MEV.

5.3.1.c PE6800

Obteve-se um alinhamento semelhante ao obtido com o SDBS e SDS. Em compensação, a quantidade de impurezas sobre o *gap* é enorme, o que mostra a eficácia da centrifugação. Como o Pluronic não pôde ser centrifugado, as partículas polarizáveis e/ou as partículas aderidas aos aglomerados de NTs são atraídas pelo *gap* (ver Figura 5.7).

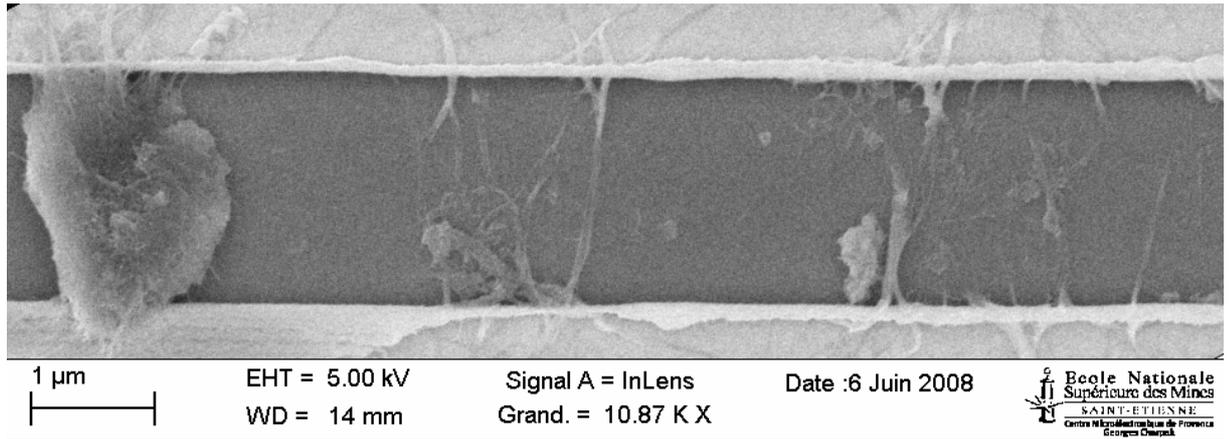


Figura 5.7– PE6800 com 0,1mg/ml de NTs a 10MHz e 10Vpp: região repleta de impurezas junto aos NTs

5.3.1.d Diclorobenzeno:

Os NTs se depositaram sobre o *gap* de forma completamente aleatória, mas principalmente, com uma estrutura distorcida não identificada sobre estes, aonde só existiriam NTs e 1,2-diclorobenzeno na amostra. Estas estruturas já foram visualizadas em outras amostras, mas em regiões isoladas e em quantidade desprezível.

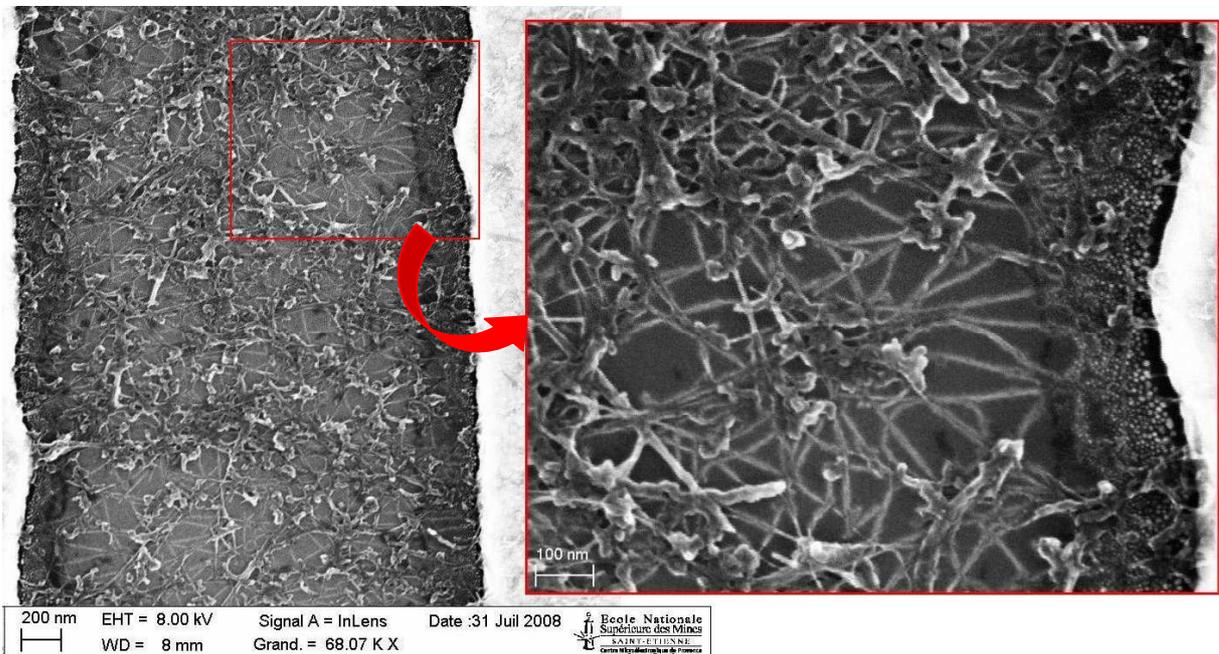


Figura 5.8 – 1,2-diclorobenzeno com 0,1mg/ml de NTs a 10MHz e 10Vpp. Estruturas distorcidas sobre os NTs, aumento de 2X, a direita.

5.3.2 Concentração

A única solução apta a solubilizar um maior número de NTs, SDBS com 1mg/ml de NTs, foi analisada sob as mesmas condições de alinhamento que a solução de SDBS com 1mg/ml (ou seja, 10Vpp e 10MHz), possibilitando a comparação entre as duas.

Esperava-se encontrar uma maior quantidade de NT depositados no *gap*, visto sua maior quantidade em solução. Os resultados foram surpreendentes: quase nenhum NT se depositou no *gap*, e os que se depositaram não têm nenhuma orientação específica.

Atribui-se isto a uma má dispersão. Embora a solução seja estável após a centrifugação, a solução comporta, provavelmente em sua maioria, pequenos aglomerados de NTs, e como a DEP age seletivamente sobre NTs individuais, nenhum NT é atraído para o *gap*.

5.3.3 Amplitude

Como o SDS rendeu aparentemente os melhores resultados, se utilizou esta solução para caracterizar o efeito da amplitude, aumentando a tensão a 16Vpp. Um ensaio suplementar com o PE6800 a 20Vpp também foi realizado. Os outros parâmetros, concentração (0,1mg/ml) e frequência (10MHz), permaneceram inalterados.

Os resultados aqui também contrariaram a lógica: o campo elétrico mais intenso resultou em um péssimo alinhamento com uma redução significativa da quantidade total de NTs depositados. Pôde-se mesmo visualizar alguns NTs individuais. Com o Pluronic, a quantidade de impurezas também diminuiu.

Com o aumento de tensão, outras forças podem ser preponderantes e afetar o sistema, como a força eletrotérmica devido à diferença de temperatura entre o *gap* (aquecido por efeito Joule) e as demais regiões da gota. Essas forças são bem discutidas para circuitos microfluídicos na referencia [24] e não são o objetivo deste estudo.

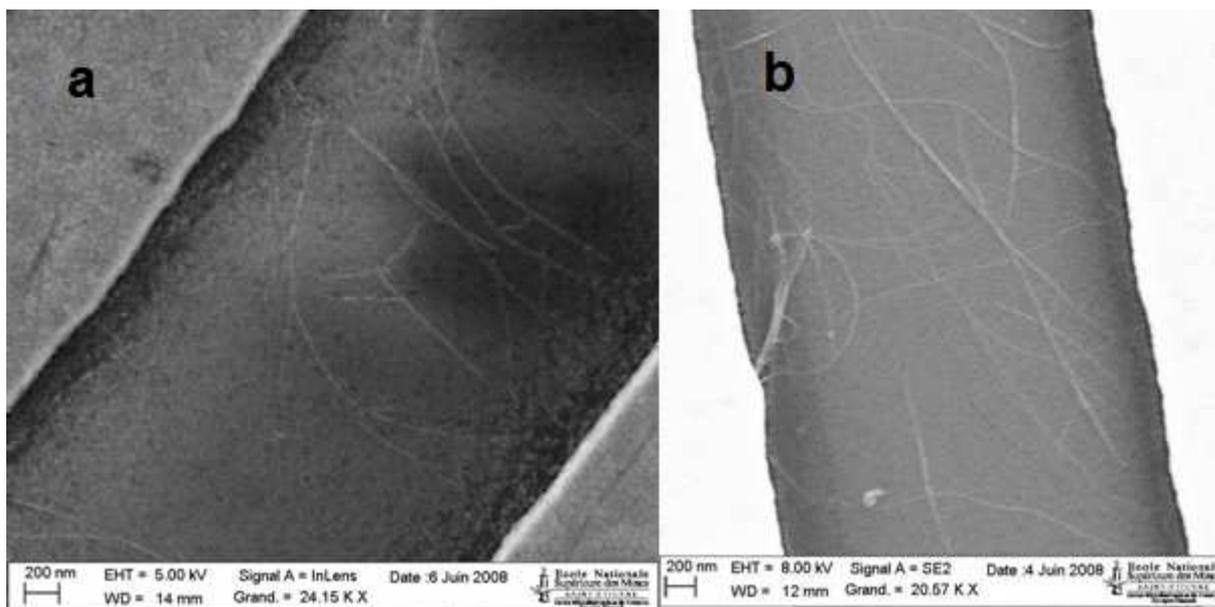


Figura 5.9 – **a)** SDS a 16Vpp e **b)** PE6800 a 20Vpp.
5.9 b mostra ainda algumas impurezas.

5.3.4 Frequência

Para este parâmetro, foram mantidas as condições anteriores, 10Vpp de amplitude do campo elétrico, SDS como surfactante com 0,1mg/ml de NTs. A frequência do campo AC foi alterada para 16 MHz.

Uma grande quantidade de NTs foi atraída ao *gap*, com a mesma qualidade de alinhamento que a 10MHz nas mesmas condições. Várias cordas se sobrepuseram de maneira orientada a diferentes níveis de profundidade do *gap*.

Estes resultados confirmam a teoria de que uma maior frequência do campo elétrico aumenta a DEP, e conseqüentemente, a quantidade de NTs depositado entre os eletrodos. Isto demonstra também que a frequência utilizada ainda está abaixo da frequência crítica de transição DEP positiva/negativa.

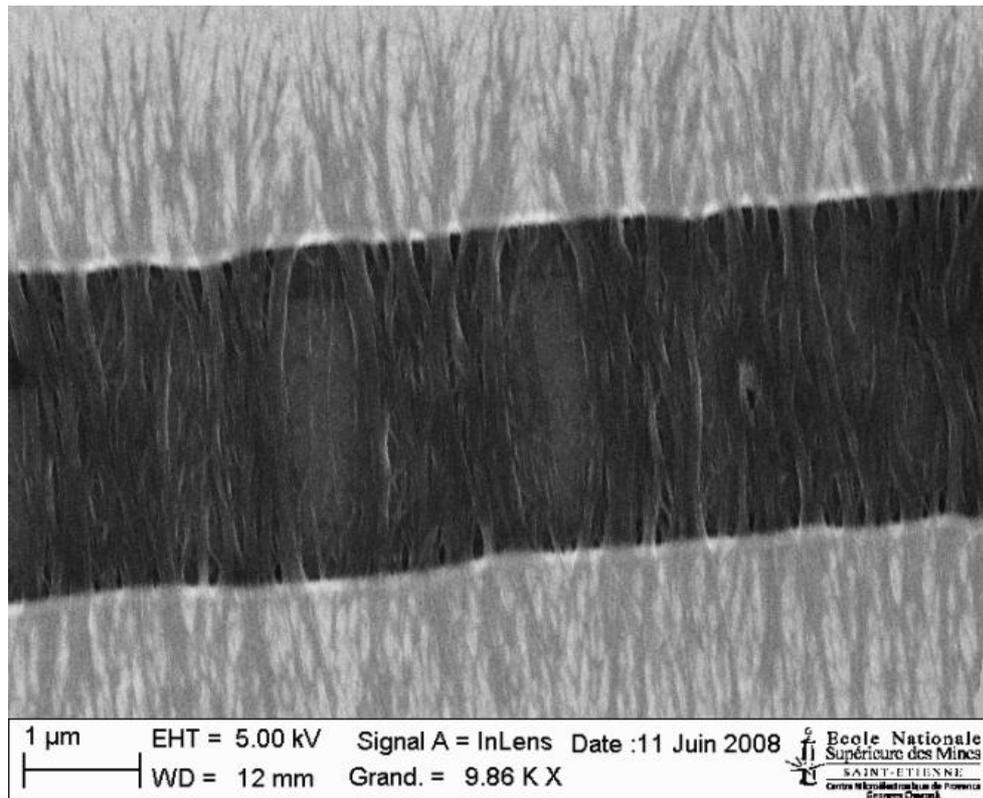


Figura 5.9 – SDS à 15MHz (0,1mg/ml de NTs à 10Vpp).

Muitas cordas bem alinhadas, aparentemente superpostas a diferentes alturas.

5.3.5 Campo elétrico DC/AC

O comportamento dos NTs com uma superposição do campo elétrico DC mais AC foi avaliado progressivamente. Primeiramente, foi fixada uma relação de amplitudes DC/AC igual a 0,20, como descrito na literatura com bons resultados (0,22 para a referência [7]), ou seja, 10Vpp e 2Vdc com os outros parâmetros iguais (SDS COM 0,1mg/ml de NTs a 10MHz).

Os resultados foram inconclusivos, as imagens são semelhantes aos obtidos com 10Vpp nas mesmas condições. É possível que a relação de amplitude seja demasiadamente baixa para induzir qualquer mudança visível. Dentro disto, a tensão DC foi aumentada à 4Vdc, elevando relação DC/AC para 0,4.

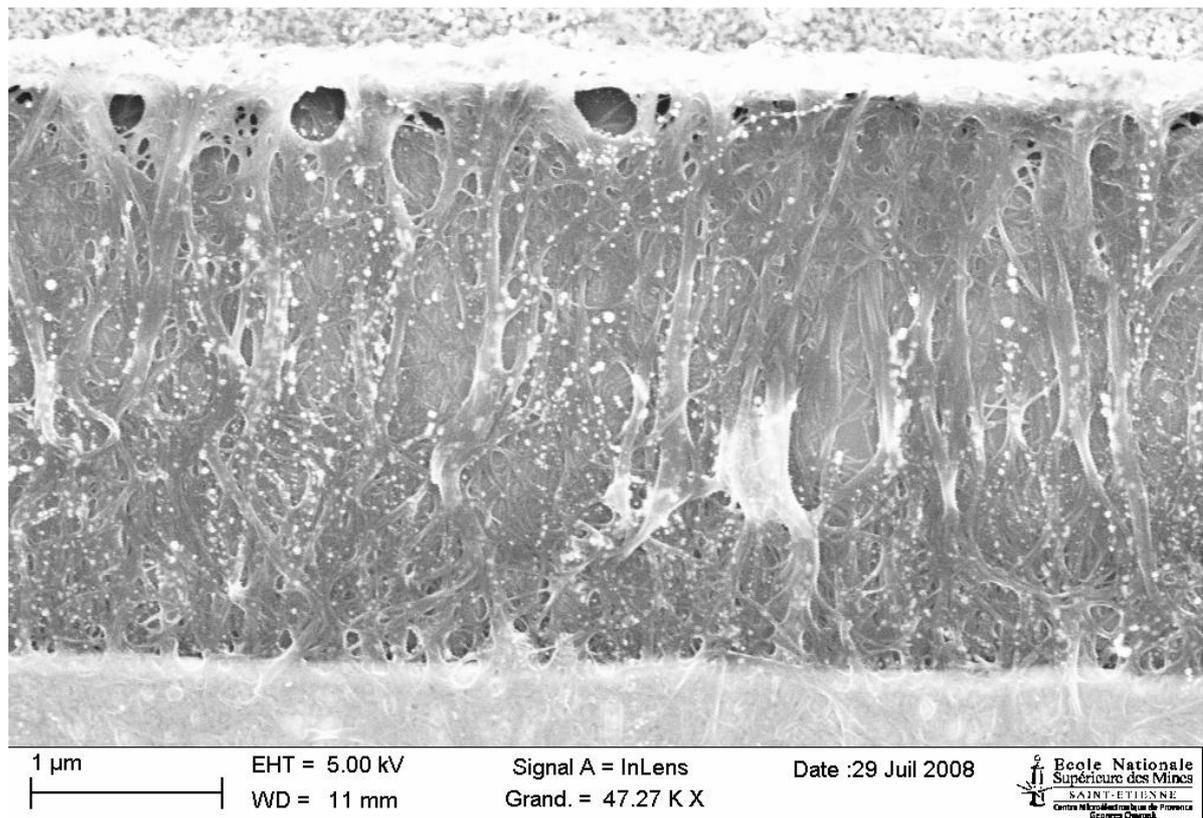


Figura 5.10 – SDS com 0,1mg/ml de NTs, 10Vpp/4Vdc e 10MHz.

A característica essencial destes ensaios é a grande quantidade das impurezas depositadas, possivelmente o metal catalisador. Observa-se também uma forte perda no alinhamento: há muitas cordas de NTs distorcidas e em ângulos aleatórios comparado ao sentido do campo.

Este resultado mostra efetivamente, que o campo DC é capaz de atrair as demais partículas, incluindo as impurezas.

5.3.6 Campo elétrico DC/AC e aumento da frequência

Com o bom resultado apresentado pelo aumento de frequência, resta saber se as vantagens previstas na teoria pelo campo elétrico DC, de melhora no alinhamento individual dos NTs e consecutiva redução na espessura da membrana, surgiram efeito nestas circunstâncias.

Para isto, foi realizado o alinhamento com o relação DC/AC inicialmente testada (0,20), e frequência de 15MHz numa solução de SDS com 0,1mg/ml de NTs.

Os NTs entre os eletrodos estão ainda em grande quantia como no ensaio a 15MHz mas um pouco melhor distribuídos espacialmente, principalmente no *gap* de

5 μ m. Em ambos os *gaps*, os NTs estão aparentemente formando uma camada fina e com redução dos vazios entre cordas. Este resultado é o que mais se aproxima dos objetivos descritos no início deste trabalho, tendo no *gap* de 5 μ m algo quase ideal.

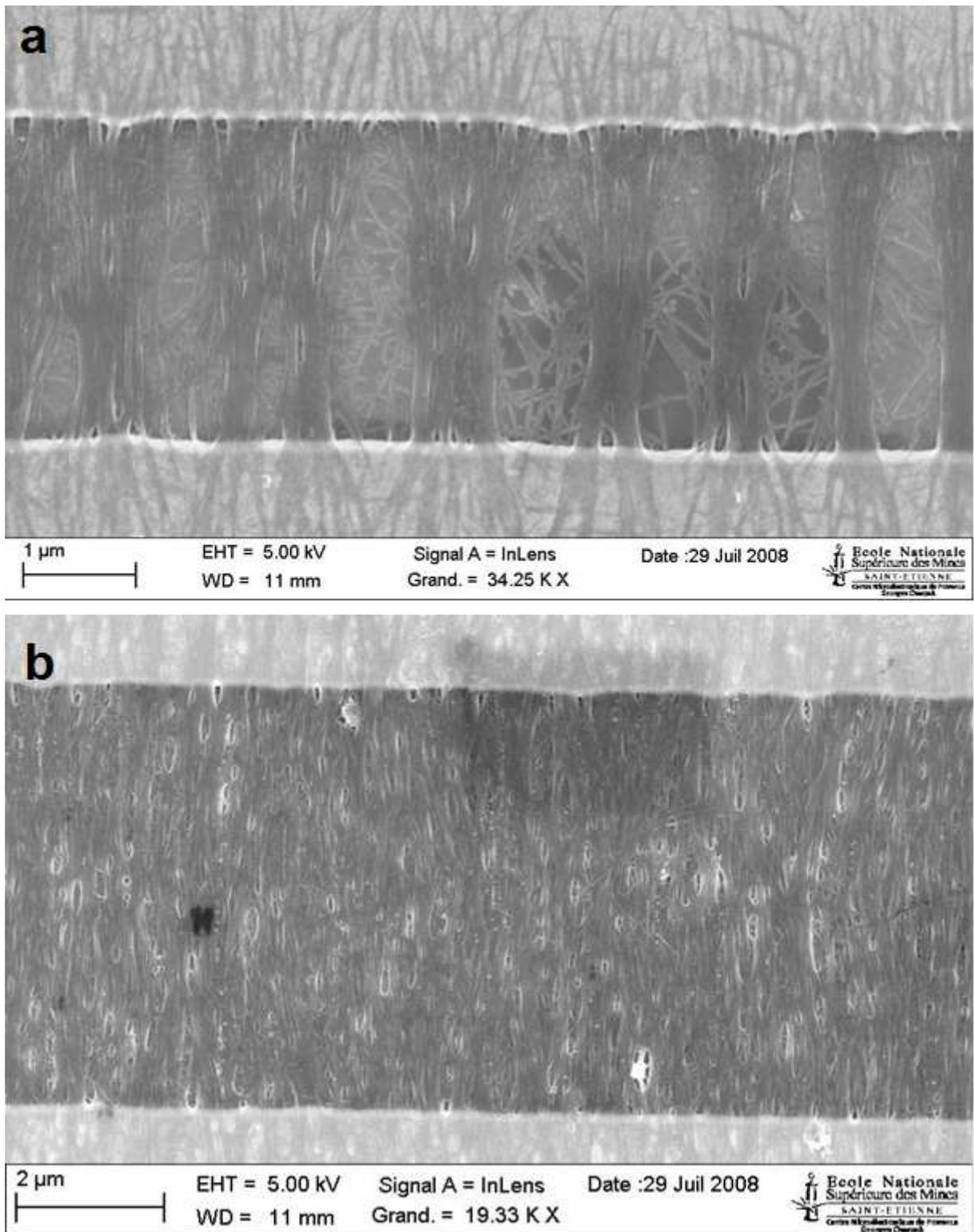


Figura 5.11 – SDS com 0,1mg/ml de NTs, 10Vpp/2Vdc e 15MHz.

a) *gap* de 2 μ m **b)** *gap* de 5 μ m.

Um novo aumento da frequência para 20MHz (mantendo 10Vpp e 2Vdc de tensão de SDS com 0,1mg/ml de NTs) causa um novo aumento da quantidade de NTs, o que implica em maior número de NTs (cordas mais largas e densas) e também nova distribuição dos NTs em níveis de profundidade do *gap*. Porém, se vê claramente que as cordas de NTs estão mais finas, ou “achatadas”. Isto confirma a teoria de repulsão dos NTs entre si, devido à tensão DC, limitando a sobreposição de NTs num mesmo cordão.

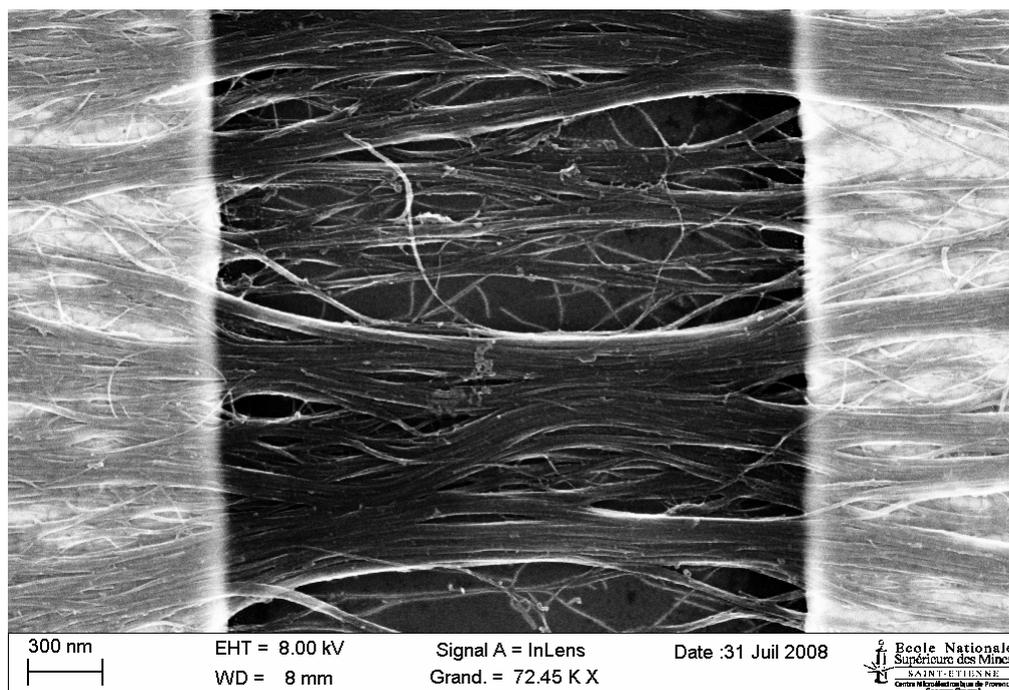


Figura 5.12 – Cordas mais largas e menos espessas (SDS com 0,1mg/ml de NTs a 20MHz e 10Vpp/2Vdc de tensão).

5.4 Medidas Elétricas

As propriedades elétricas destas membranas foram medidas no Prober, através de curvas corrente versus tensão. Várias características da membrana podem influir no aspecto desta, mas algumas em particular como a qualidade da junção NT/eletrodo, o grau de alinhamento e/ou quantidade de NTs na membrana e o ponto de fritagem* do NTs.

Em relação ao surfactante: A principal informação desta análise vem dos contatos membrana/eletrodo: a grande resistência presente na membrana de SDBS sugere que a reação de decomposição originalmente elaborada para o SDS não se

* Termo relativo a “grillage” em francês: ponto onde, devido a sobre-tensão, o material se deteriora

aplica ao SDBS. O SDBS provavelmente ainda cobre os NTs, formando uma camada isolante entre os tubos e os eletrodos. Aparentemente, esta reação não tem o mesmo efeito ou eficácia sobre SDBS, embora tenham estruturas químicas semelhantes.

SDS e PE6800 mostram claramente um bom acordo entre a resistência dos contatos, o que indica que em ambos os casos o surfactante foi, ao menos parcialmente, removido. A solução sem surfactante (em diclorobenzeno) mostra uma resistência um pouco menor, talvez devido às estruturas mostradas pela imagem MEV, mas também pela menor orientação e quantidade de NTs no *gap* como será visto mais adiante.

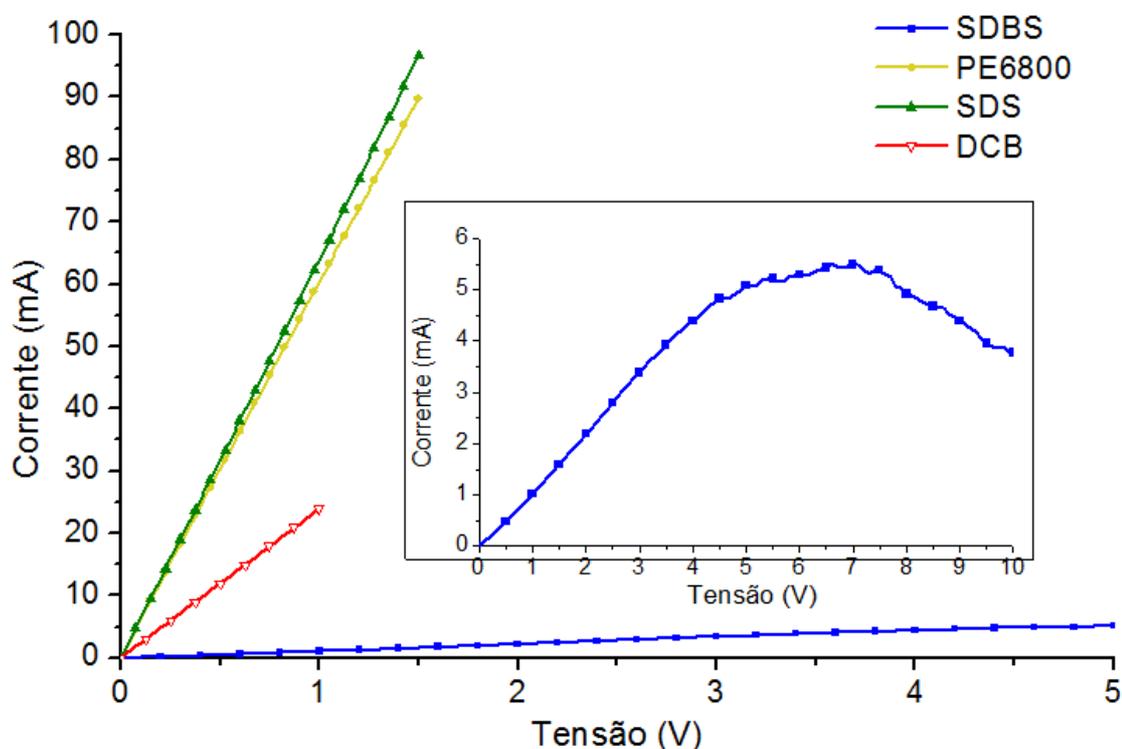


Figura 5.13 – O gráfico mostra a curva corrente/tensão para membranas com diferentes surfactantes (*gap* ET3 de 2 μ m, 0,1mg/ml de NTs, 10MHz, 10Vpp). O gráfico inserido mostra a curva completa para o SDBS. A tensão máxima analisada aqui não foi a mesma, pois as outras membranas atingem a corrente máxima do aparelho a tensões mais baixas.

Grau de alinhamento e/ou quantidade de NTs: A Figura 5.14 mostra a resistência total de cada membrana, para cada parâmetro testado. Não só uma quantidade maior de NTs diminui a resistência de cada membrana, como um alinhamento mais efetivo melhora a condução da mesma por percolação.

A partir disto, vê-se claramente que a amostra com maior número total de NTs, SDS sob 10Vpp e 15MHz, apresenta menor resistência. A 10Vpp e 10MHz, SDS e PE6800 apresentam imagens MEV similares, logo mostram resultados similares, diferentemente de diclorobenzeno que possui um péssimo alinhamento, logo maior resistência.

A 2Vdc/10Vpp, SDS tem uma resistência ainda mais baixa, reforçando a teoria de que a corrente DC exerce uma força repulsiva ao longo de cada NT, diminuindo a quantidade deste no *gap*, logo aumentando a resistência da membrana. O único fator contraditório é do fato da amostra sob maior frequência (20MHz), que contém mais NTs (ao menos visualmente), apresenta uma resistência quase idêntica, levemente menor.

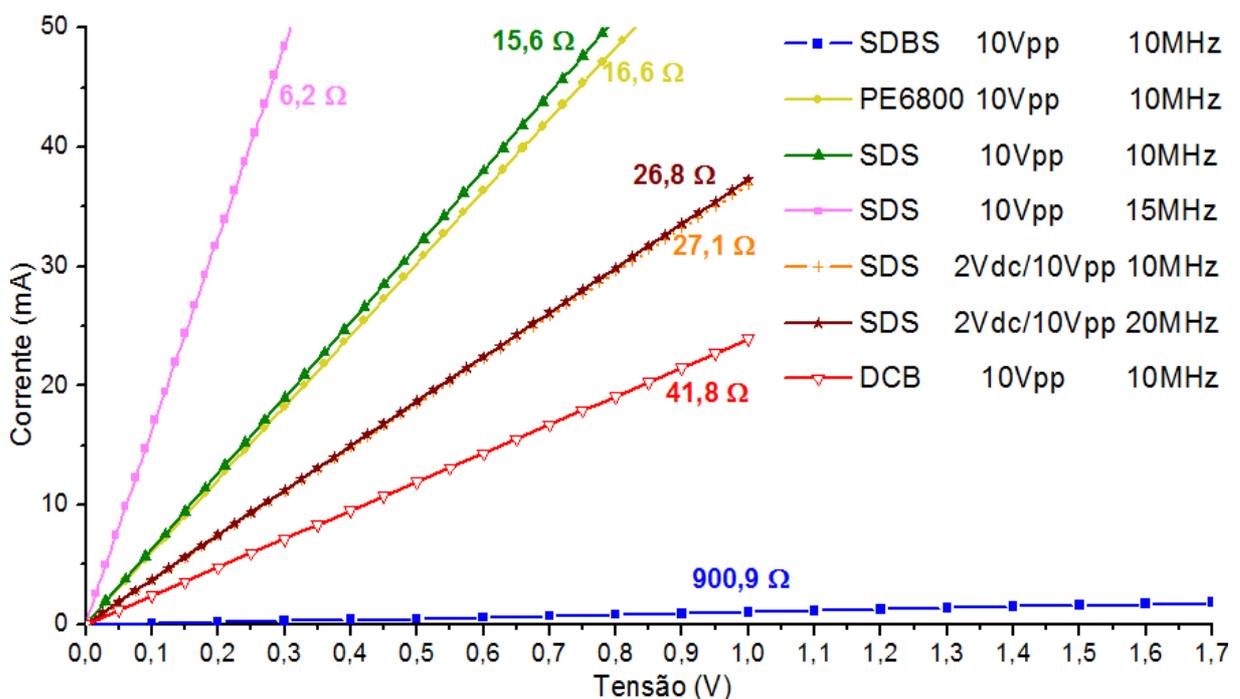


Figura 5.14 – O gráfico mostra a curva corrente/tensão de todas as amostras. Sobre cada curva o valor de resistência representa (o inverso) do ângulo de cada curva da parte linear.

Ponto de fritagem elétrica: Todas as curvas têm um comportamento ôhmico inicial (ver gráfico inserido na Figura 5.13), até um ponto de grande oscilação, a partir do qual a corrente cai drasticamente. Este comportamento também se observa para as demais curvas, mas a valores de corrente mais elevado (sob tensões não alcançáveis por este aparelho neste *gap*, mas vistos em *gap*'s maiores de maior resistência). Neste momento, o NTs (provavelmente metálicos) começam a se

desintegrar (efeito Joule), conseqüentemente, a resistência aumenta devido ao menor número de NTs presentes entre os eletrodos.

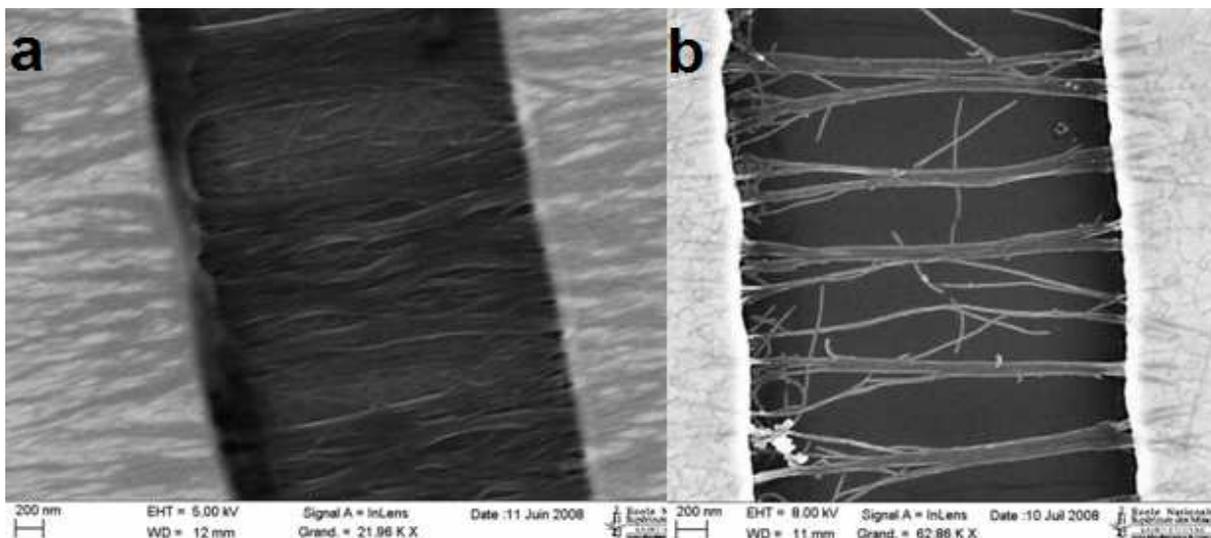


Figura 5.15 – SDS com 0,1mg/ml de NTs, 10Vpp e 15MHz.

a) antes da sobre-tensão **b)** após a sobre-tensão

A Figura 5.15 apresenta a mesma amostra vista no MEB, antes e após fritagem. A redução no número total de NTs entre os eletrodos é enorme, o que resta são cordas provavelmente constituídas em sua grande maioria por NTs semicondutores.

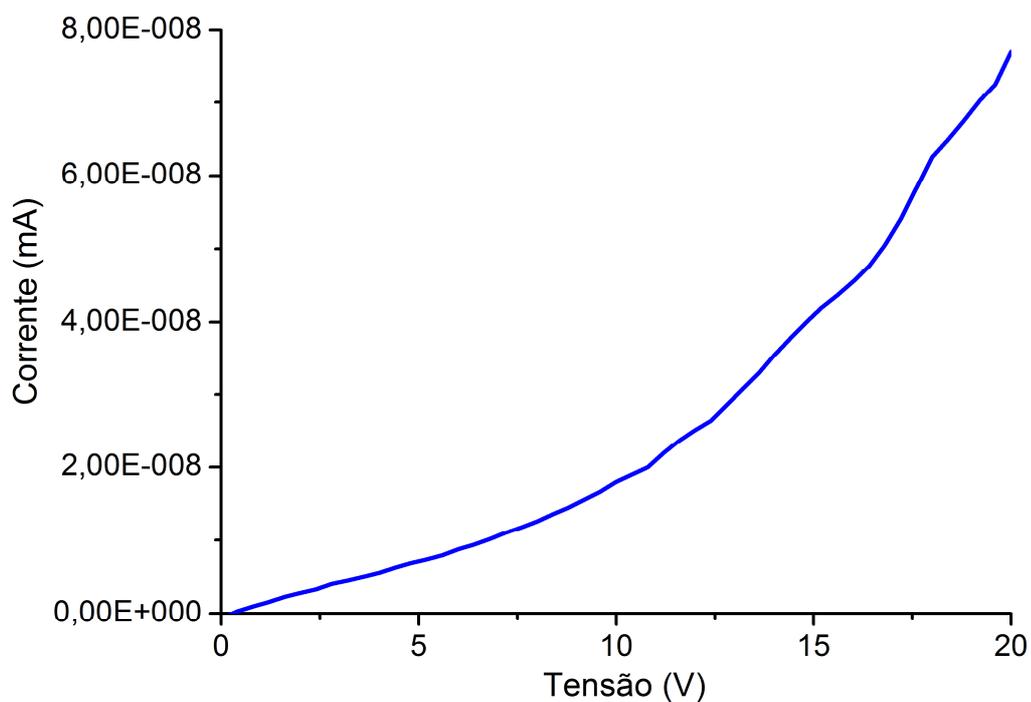


Figura 5.16 – Gráfico da corrente versus tensão após a sobre-tensão elétrica (SDS com 0,1mg/ml de NTs a 10Vpp e 15MHz em um *gap* ET3 de 2µm).

A Figura 5.16 mostra o comportamento do *gap* após a sobrecarga elétrica dos NTs (relativo a Figura 5.15b). Além de a corrente ser extremamente baixa ($\sim 10^{-8}$ mA) o comportamento não é mais ôhmico.

5.5 Análise de resultados

Destes resultados, duas análises globais podem ser feitas:

1. Campo elétrico: A dimensão do *gap*, e por consequência a intensidade do campo elétrico, é um fator importante. Os NTs que estão sujeitos a uma tensão fixa entre os *gap*'s de $5\mu\text{m}$ tem um grau de alinhamento (ou seja uma quantidade total de NTs perpendiculares aos eletrodos), mais fraco que no caso dos *gaps* de $2\mu\text{m}$ (sob mesma tensão).

Dois explicações parecem razoáveis:

a) se o campo é mais fraco, DEP é mais fraca, logo o número de NTs e o alinhamento são menos efetivos;

b) como o *gap* é maior que o comprimento dos nanotubos, a probabilidade que dois (ou mais) NTs colarem-se entre os dois eletrodos é muito menor.

Esta análise é bem ilustrada pelas Figuras 5.17a e 5.17b. Fora do *gap*, o campo é mais fraco, e a quantidade de NTs colados é menos importante, enquanto que no meio do *gap*, eles estão em maior concentração.

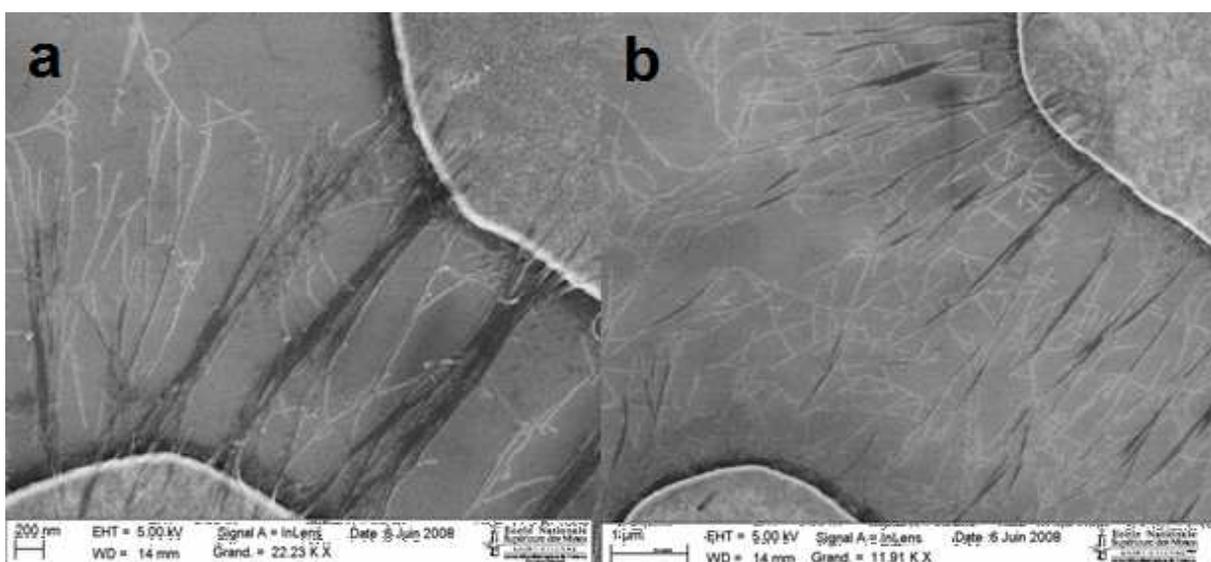


Figura 5.17 – SDS com 0,1mg/ml de NT a 10Vpp e 10MHz.
Imagens da borda de um *gap* de a) $2\mu\text{m}$ e b) $5\mu\text{m}$

Pode-se ver também que os NTs se posicionam seguindo as linhas de campo elétrico. No meio do *gap*, eles estão retos perpendicularmente aos eletrodos, enquanto na saída do *gap* seguem um sentido mais circular como o das linhas de campo.

2. Formação da corda: Quanto mais os NTs estão alinhados, mais eles estão aglomerados em forma de cordas. Todos os ensaios parecem confirmar esta observação. NTs não alinhados aparecem quase que individualmente. Para as amostras fortemente alinhadas, uma grande quantidade de cordas posiciona-se sobre o *gap*. Este fato também está de acordo com a primeira observação: no *gap* de 5 μ m, as cordas são menos espessas quando estão menos alinhadas.

Este fenômeno é interpretado da seguinte maneira: durante o tempo que o campo elétrico é aplicado sobre a solução (gota), os NTs estão alinhados individualmente, mas com a remoção da fase líquida (com um jato de N₂), os NTs começam a se aproximar o um dos outro até a formar cordas. Na Figura 5.17, é visível a extremidade de cada corda e que esta é formada por várias outras cordas menores e/ou NTs individuais.

As cordas são formadas por NTs colados entre si, graças a forças de coesivas (van der Waals, capilaridade,...) geradas durante a remoção do solvente: estas forças de natureza atrativa agem diminuindo a superfície total do sistema (NTs). Na literatura, a formação de pacotes (aglomerados) de NTs em solução é vinculada exclusivamente a qualidade da dispersão.

6 Previsões e perspectivas

A partir destes resultados, algumas alterações devem ser feitas para atingir os objetivos propostos no início.

6.1 Otimização

De imediato, a otimização das variáveis do processo estabelecido deve ser considerada. Tomando SDS com 0,1mg/mL de NTs como a solução base, e a tensão de 10Vpp/2Vdc com 15MHz de frequência como a membrana mais próxima do ideal, esta tensão e frequência devem ser agora progressivamente alteradas para se obter um melhor resultado. Como comprovado aqui, a tensão DC realmente melhora a distribuição dos NTs entre os eletrodos, e a frequência aumenta a quantidade total de NTs, assim um leve aumento desses parâmetros deve melhorar os resultados já alcançados. Porém, foi visto que estes parâmetros tem um limite próximo, 4Vdc e 20MHz mostram uma perda no alinhamento, aumento da quantidade de impurezas e excesso do número de NTs.

Sem dúvida, alguns detalhes mais práticos ainda podem ser aperfeiçoados, como a utilização de uma centrífuga de maior aceleração, usada na literatura para a purificação destas soluções.

Outros detalhes de ordem prática facilitariam a obtenção de novos resultados como uma pistola de N₂ mais adaptável ao processo (de pressão calibrável e de aplicação mais local sobre a membrana) para remoção do solvente. Um novo circuito externo já foi desenvolvido para agilizar a troca dos *chips* e consecutivamente um maior número de ensaios por tempo.

6.2 Caracterização da membrana

Imagens MEV e medidas elétricas, apesar de terem dado uma boa visão geral do trabalho realizado, não são os meios mais adaptados para o estudo de certas características.

Imagens mais detalhadas das membranas poderiam ser realizadas com um MET (o que necessitaria de uma remodelação do *chip* para a confecção desta amostra), mas principalmente através de um STM (*Scanning Tunneling Microscope*).

Outra análise, talvez de mais fácil realização, seria a análise por raio-x para caracterizar, de maneira mais precisa, a quantidade de surfactante presente em cada amostra. Nos casos de SDS e SDBS, o pico de enxofre (referente à cabeça do surfactante) daria uma resposta precisa não só da quantidade como localização desses resíduos, se esta for analisada por um MEV associado a um sistema de microanálise por Raio-X, ou por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) ou por espectroscopia por comprimento de onda dispersivo (WDS).

6.3 Métodos Alternativos:

Outras rotas, talvez mais interessantes do ponto de vista científico, podem completar este estudo:

- **Cristais líquidos:** o estudo descrito no começo deste trabalho ainda pode ser aplicado à atual membrana, melhorando ainda mais o grau de alinhamento. Tanto SDS (que possui um diagrama de fase bem definido na literatura [18]) como outro Pluronic que promova uma melhor dispersão dos NTs e tenha uma fase CL adequada, podem ser úteis para isto.

Assim, é possível que o campo elétrico seja ainda mais eficaz, uma vez a solução CLs+NTs já esta previamente orientada. Outros métodos como orientação, sob campo magnético, como descrito na referencia 18, poderiam ser aplicados simultaneamente. Porém, antes disso ainda teria de ser feita uma análise de como estes NTs alterariam as fases CLs da solução água/surfactante.

- **Múltiplas deposições de pequenas quantidades de NTs:** deposição, remoção do solvente, deposição, remoção do solvente, etc. Essa sequência talvez possibilitasse um melhor alinhamento individual dos NTs e impediria a formação das “cordas” de NTs. Esta proposta seria de mais fácil aplicação que a anterior, mantendo toda a plataforma de alinhamento a mesma.

Para isto, cada deposição deverá ser feita, quer com uma frequência mais baixa, quer com uma concentração mais fraca, ou os dois juntos. A alteração da concentração não mostrou nenhuma mudança efetiva na quantidade total de NTs, assim diminuir a frequência do campo elétrico parece mais promissor.

A etapa de eliminação surfactante deverá ser feita apenas no fim dos depósitos para não provocar um curto circuito com os NTs. Assim mesmo, outros parâmetros terão que ser alterados após a primeira deposição (como a diminuição da tensão aplicada) pra impedir a queima dos NTs, que estão em pequena quantidade no início.

6.4 Adaptação dos testes ao dispositivo final (membrana suspensa inserida dentro do sensor)

O tamanho levemente menor (de $1\mu\text{m}$, comparado aos testes em $2\mu\text{m}$) implicará em alterações nos parâmetros desenvolvidos, pois a redução do *gap* altera o campo elétrico, e assim tudo se altera.

Como pode ser visto em algumas imagens e comprovado posteriormente, estas membranas estão depositadas no fundo do *chip*, sobre o substrato, ou seja, elas se curvam a partir dos eletrodos em direção ao fundo (Figura 6.1a). Assim, para que esta membrana fique plana e suspensa, propõe-se deixar os eletrodos e o plano inferior ao mesmo nível, inserindo um polímero dentro do *gap* que possa ser removido posteriormente por vias químicas, térmicas e/ou com ajuda de fótons (Figura 6.1b).

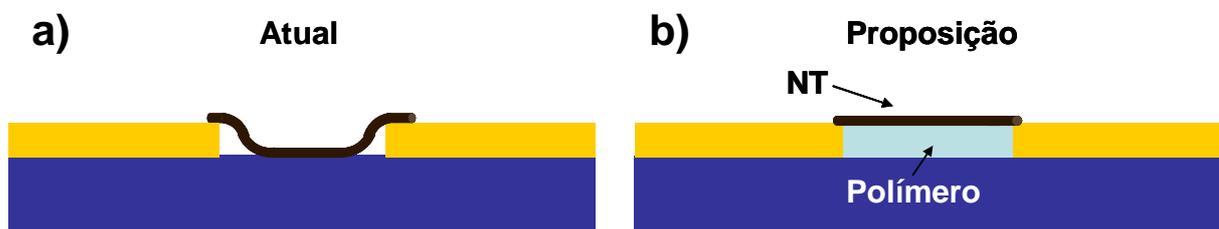


Figura 6.1 – Representação dos NTs depositados

a) Situação atual, NTs curvados **b)** Sugestão, NTs suspensos por um polímero.

Para a inserção da membrana no dispositivo, todos estes parâmetros ainda terão que ser adaptados. É impossível deslocar a membrana do *chip* para o sensor final, assim a confecção desta deverá ser *in situ*.

7 Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

-Foi possível obter membranas de nanotubos de carbono, a partir de sua dispersão em solução, utilizando-se diferentes surfactantes como agentes de dispersão e dielectroforese como método de alinhamento.

-A dispersão é também um fator muito importante para o alinhamento final. Uma boa centrifugação e uma escolha certa do surfactante são responsáveis por um melhor desempenho do alinhamento. Mais precisamente, surfactante não tem relação direta com o alinhamento, mas condicionam a forma como os nanotubos de carbono são dispersos, o que influencia no alinhamento. Como visto através da utilização do diclorobenzeno, os parâmetros a serem utilizados para o alinhamento com surfactantes não são de forma alguma os mesmos para o alinhamento sem estes.

-Uma vez que a etapa de dispersão foi realizada, a aplicação do campo elétrico é mais facilmente reproduzível. A dielectroforese se mostrou bem adaptada para os objetivos propostos e sua boa controlabilidade permite uma boa exploração das diversas variáveis associadas.

-Boa parte das hipóteses formuladas na parte teórica foram elucidadas:

- Um campo elétrico DC realmente altera o campo elétrico ao redor dos NTs, promovendo um alinhamento mais individual destes, mas por outro lado atrai mais facilmente impurezas;
- A quantidade de NTs no *gap* esta diretamente ligada a frequência do campo AC, por outro lado a concentração de NTs da solução não influi efetivamente a presença destes;
- A reação de remoção dos surfactantes iônicos é adaptada apenas para SDS e não para SDBS. As propriedades termodinâmicas dos Pluronic parecem também serem úteis para a remoção destes.

É importante frisar que este trabalho partiu do zero, nenhum trabalho prévio havia sido realizado e todos os métodos foram escolhidos durante o estágio onde este trabalho foi concebido. Mesmo assim, mais do que resultados apenas preliminares, como se era esperado, este trabalho evoluiu quase que a confecção da membrana final.

O processo de dispersão foi realmente a etapa mais árdua. Complicações apareceram mesmo nas tarefas mais simples, como a escolha do material do frasco onde é preparada a solução. Todas as variáveis, de temperatura da cuba de ultrassom até a preparação da amostra, têm de ser lavadas em conta e analisados antes de passar a etapa seguinte.

Por fim, ainda não foi obtida a membrana completa com todas as características necessárias, porém os resultados mostram o rumo para isto. O importante aqui não era obter valores exatos dos parâmetros utilizados, mas sim entender e confirmar para onde ruma a membrana com a alteração destes. Além disso, a revisão bibliográfica e proposições descritas fornecem meios alternativos para o aprimoramento dos resultados obtidos.

8 Referências

1. LEBENTAL, B., BOURQUIN, F., CAUSSIGNAC, J., ACAUAN, L., SANAUR, S. and GHIS, A., *In-situ non-destructive testing of cementitious materials with embedded ultrasonic transducers made up of carbon nanotubes*, in *NDTCE'09, Non-Destructive Testing in Civil Engineering*. 2009: Nantes, France.
2. BURGARELLA, S., BIANCHESSI, M. e FAZIO, M.D., *Numerical modeling of dielectrophoretic forces acting upon biological cells in silicon lab-on-chip devices*, in *COMSOL Conference R.I.e.-H. Advanced System Technology*, STMicroelectronics, Agrate Brianza, Editor. 2007: Italy.
3. DIMAKI, M. e BOGGILD, P., *Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes: A numerical study*. *Nanotechnology*, 2004. 15(8): p. 1095.
4. SUBRAMANIAN, A., VIKRAMADITYA, B., DONG, L., BELL, D.J. e NELSON, B.J., *Micro and nanorobotic assembly using dielectrophoresis*, in *Robotics: Science and Systems*. 2005, The MIT Press.
5. JONES, T.B., *Electromechanics of particles*. 1995, Cambridge, En: Cambridge University Press.
6. KRUPKE, R., HENNRICH, F., KAPPES, M.M. e LOHNEYSEN, H.V., *Surface conductance induced dielectrophoresis of semiconducting single-walled carbon nanotubes*. *Nano Letters*, 2004. 4(8): p. 1395.
7. CHUNG, J.Y., LEE, K.H., LEE, J.H. e RUOFF, R.S., *Toward large-scale integration of carbon nanotubes*. *Langmuir*, 2004. 20(8): p. 3011.
8. DIERKING, I., SCALIA, G., MORALES, P. e LECLERE, D., *Aligning and reorienting carbon nanotubes with nematic liquid crystals*. *Advanced Materials*, 2004. 16(11): p. 865.
9. SINGH, S., *Phase transitions in liquid crystals*. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 2000. 324(2-4): p. 108.
10. TAVIS, D., TAGMATARCHIS, N., BIANCO, A. e PRATO, M., *Chemistry of carbon nanotubes*. *Chemical Reviews*, 2006. 106(3): p. 1105.
11. BRITZ, D.A. e KHLOBYSTOV, A.N., *Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes*. *Chemical Society Reviews*, 2006. 35(7): p. 637.
12. HOLMBERG, K., *Surfactants and polymers in aqueous solution*. 2007, Chichester [u.a.]: Wiley.
13. O'CONNELL, M.J., BACHILO, S.M., HUFFMAN, C.B., MOORE, V.C., STRANO, M.S., HAROZ, E.H., RIALON, K.L., BOUL, P.J., NOON, W.H., KITTRELL, C., MA, J.P., HAUGE, R.H., WEISMAN, R.B. e SMALLEY, R.E., *Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes*. *Science*, 2002. 297(5581): p. 593.

14. VAISMAN, L., WAGNER, H.D. e MAROM, G., *The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes*. Advances in Colloid and Interface Science, 2006. 128: p. 37.
15. ZHANG, J.Z., *Self-assembled nanostructures*. Nanostructure science and technology. 2003, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
16. MOORE, V.C., STRANO, M.S., HAROZ, E.H., HAUGE, R.H., SMALLEY, R.E., SCHMIDT, J. e TALMON, Y., *Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants*. Nano Letters, 2003. 3(10): p. 1379.
17. LAGERWALL, J., SCALIA, G., HALUSKA, M., DETTLAFF-WEGLIKOWSKA, U., ROTH, S. e GIESSELMANN, F., *Nanotube alignment using lyotropic liquid crystals*. Advanced Materials, 2007. 19(3): p. 359.
18. KÉKICHEFF, P., GRABIELLE-MADELMONT, C. e OLLIVON, M., *Phase diagram of sodium dodecyl sulfate-water system: 1. A calorimetric study*. Journal of Colloid e Interface Science, 1989. 131(1): p. 112.
19. WANG, W.L., WANG, Y., WAN, C.C. e LEE, C.L., *Self-assembly of pd nanoparticles in dodecanol in situ generated from sodium dodecyl sulfate and its potential applications*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. 275(1-3): p. 11.
20. WANKA, G., HOFFMANN, H. e ULBRICHT, W., *Phase-diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous-solutions*. Macromolecules, 1994. 27(15): p. 4145.
21. Sigma Aldrich Co. St. Louis, Missouri, EUA. Disponível em: www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html (Acessado em: junho de 2008).
22. BROMBERG, L.E. e RON, E.S., *Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery*. Advanced Drug Delivery Reviews, 1998. 31(3): p. 197.
23. ISLAM, M.F., ROJAS, E., BERGEY, D.M., JOHNSON, A.T. e YODH, A.G., *High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water*. Nano Letters, 2003. 3(2): p. 269.
24. CASTELLANOS, A., RAMOS, A., GONZALEZ, A., GREEN, N.G. e MORGAN, H., *Electrohydrodynamics and dielectrophoresis in microsystems: Scaling laws*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003. 36(20): p. 2584.