

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM
MICROELETRÔNICA

MATHEUS OLIVEIRA DE ARAÚJO

MEMBRANAS DE NANOTUBOS DE TiO₂ VISANDO
APLICAÇÕES EM MICROFLUÍDICA

São Paulo

Matheus Oliveira de Araújo

**Membranas de Nanotubos de TiO₂ Visando
Aplicações em Microfluídica**

Trabalho de conclusão de curso,
apresentado para obtenção do grau de
tecnólogo no curso de tecnologia em
Microeletrônica da Faculdade de
tecnologia de São Paulo, FATEC-SP.

Orientadora Prof^a. Dr^a. Inés Pereyra

São Paulo

2020

SUMÁRIO

1 Introdução	8
1.1- Dióxido de Titânio.....	8
1.2- Filmes de Nanotubos em substrato de titânio.....	9
1.3-Histórico do grupo de novos materiais e dispositivos	10
1.4- Aplicações.....	11
1.4.1- Desenvolvimento e Caracterização de Nanotubos de TiO ₂ em implantes de Titânio	12
1.4.2-Células Solares Sensibilizadas por Corante	11
1.4.3-Implantes Ósseos e Dentários	12
1.4.4-Membranas de Nanotubos de óxido de titânio.....	13
1.5-Efeito da fotodegradação do composto orgânico.....	15
1.6-Dispositivo Microfluídico.....	15
1.7-Motivação.....	18
2 Técnicas Experimentais	18
2.1-Anodização Eletroquímica.....	18
2.2-Microscopia Eletrônica de Varredura	20
2.3-Fabricação de PDMS	22
3 Parte Experimental	23
3.1- Materiais.....	23
3.2-Polimento Químico	24
3.3-Molde de Proteção	25
3.4-Produção do Nanotubos de TiO ₂	25
3.5-Tratamento Térmico dos Nanotubos de TiO ₂	27
3.6-Método de Destacamento da Membrana de Nanotubos	28
3.7-Fabricação do Microcanais de PDMS.....	29
3.8-Implementação da matriz de Nanotubos com o Dispositivo Microfluídico	31
3.9-Ajuste do Equipamento fotoelétrico	33
4-Resultados e Discussões	35
4.1-Estudo das fases de crescimento do Nanotubos de TiO ₂	35
4.2-Efeitos da Variação da Solução química para o crescimento das Nanoestruturas.....	35
4.2.1-Tempo de anodização	

4.2.2-Fluoreto de Amônio e Água Deionizada.....	43
4.2.3-Água Deionizada	43
4.3-Tratamentos Térmico.....	46
4.4-Destacamento da Membrana de Nanotubos de TiO ₂	48
4.5-Microcanais de PDMS	49
4.6-Métodos para inserção do Composto Orgânico	50
4.6.1-Composição do composto orgânico	51
4.7-Analise da Fotodegradação do Composto Orgânico	52
4.7.1-Dispositivo Microfluídico Um	52
4.7.2-Dispositivo Microfluídico Dois.....	55
4.7.3-Dispositivo Microfluídico Três.....	56
4.8-Estudo da emissão de calor para evaporação da solução orgânica	58
5-Conclusão.....	60
6-Referências.....	61

AGRADECIMENTOS

Agradeço à ajuda de toda minha família e amigos na ajuda nesse projeto.

Celebro essa vitória em nome de todas as pessoas que me ajudaram no projeto, seja com uma orientação, uma palavra de incentivo ou até mesmo uma crítica construtiva. Sem vocês nada disto seria possível. Obrigado por me mostrar que eu era capaz de grandes coisas. O melhor ainda está por vir.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha mãe que sempre me ajudou a fazer o meu melhor e sem ela nada disso seria possível, aos funcionários da USP por sempre estarem dispostos a me ajudar no que eu precisei e a minha orientadora por me dar a oportunidade de sempre fazer o melhor.

RESUMO

A proposta deste trabalho é o desenvolvimento de dispositivos microfluídicos baseados em membranas de nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2), feitos por anodização eletroquímica de titânio. O objetivo central é produzir dispositivos com dimensão bem definida das membranas autossustentadas de nanotubos de TiO_2 , e verificar sua eficiência fotocatalíticas visando sua eficiência para filtrar composto orgânicos . Com este propósito serão realizados os seguintes estudos: métodos para obtenção de membranas autossustentadas e desobstruídas, otimização fotocatalítica das membranas de nanotubos de TiO_2 e a produção de microdispositivos que permitem realizar análise química em pequena quantidade de fluido. Com este propósito serão realizados os seguintes estudos: métodos para obtenção de membranas autossustentadas e desobstruídas, otimização fotocatalítica das membranas de nanotubos de TiO_2 e a produção de microdispositivos que permitem realizar análise química em pequena quantidade de fluido.

Palavras-chave: Nanotubos de TiO_2 . Anodização eletroquímica. Dispositivo Microfluídico.

ABSTRACT

The purpose of this work is the development of microfluidic devices based on titanium dioxide (TiO₂) nanotube membranes, made by electrochemical titanium anodization. The central objective is to produce devices with a well-defined dimension of the self-supporting TiO₂ nanotube membranes, and to verify their photocatalytic efficiency aiming at their efficiency to filter organic compounds. For this purpose, the following studies will be carried out: methods for obtaining self-supporting and unobstructed membranes, photocatalytic optimization of TiO₂ nanotube membranes and the production of microdevices that allow chemical analysis in a small amount of fluid. For this purpose, the following studies will be carried out: methods for obtaining self-supporting and unobstructed membranes, photocatalytic optimization of TiO₂ nanotube membranes and the production of microdevices that allow chemical analysis in a small amount of fluid.

“ Um espírito nobre engrandece o menor dos homens ”

Dan Greaney

1.Introdução

Neste capítulo fazemos uma breve introdução das propriedades do dióxido de Titânio e apresentamos os aspectos que motivaram o estudo da incorporação de nanoestruturas de dióxido de titânio em dispositivo microfluídico e também o motivo da escolha deste material.

1.1Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um minério encontrado em três fases diferentes anastase, rutilo e brookita. Anastase na forma de pequenos cristais isolados e bem desenvolvidos e como o rutilo, uma forma cristalina no sistema tetragonal. [1,2]

O Rutilo é um mineral usualmente tetragonal de hábito prismático, geralmente com cristais mesclados, que consiste no intercrescimento racional de dois ou mais cristais do mesmo mineral.

A Brookita é idêntica ao rutilo e anatase em termos de sua composição química, porém cristaliza no sistema ortorrômbico que se caracteriza por três eixos cristalográficos mutuamente perpendiculares.

Figura 1: Anatase

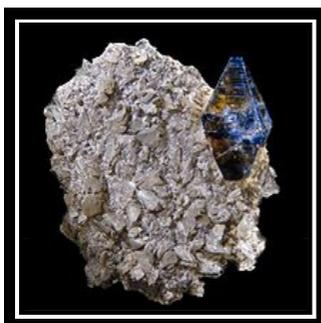


Figura 2: Rutilo



Figura 3: Brookita



Fonte: Wikipedia

1.2 Filmes de Nanotubos em substrato de titânio

Nanomaterias possuem graus estruturais na ordem de 10^{-9} m ou nanômetros. O dióxido de titânio em forma de nanotubos pode ser sintetizado por diversas formas, algumas delas é por anodização eletroquímica, processos hidrotérmicos, deposição em substrato nanoporoso de alumina e crescimento semeado.

O método de anodização eletroquímica é uma forma eficaz de se obter estruturas nanotubulares de titânia e é amplamente estudada em substratos de titânio comercialmente puros e ligas de baixa adição. Para se obter uma estrutura por anodização eletroquímica é necessário aplicar uma tensão constante sobre um substrato de titânio mergulhado numa solução fluorada.[3]

A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão mostrou que nanotubos de TiO₂ sintetizado através de um processo químico hidrotérmico simples formou um material cristalino estruturado com morfologias abertas e multi-paredes. Durante o tratamento alcalino, a matéria-prima TiO₂ cristalino sofreu delaminação na solução para produzir camada única de folhas de TiO₂. [4]

Nanotúbulos de anatase compactos, contínuos e uniformes com diâmetros na faixa de 50 ± 70 nm foram produzidos dentro de nano-moldes de PAO (Membranas porosas de óxido de alumínio anódico). Por impregnação de pressão dos poros de PAO com isopropóxido de titânio e, em seguida, decomposição oxidativa do reagente a 500 ° C.

A limpeza da superfície do molde e a repetição do processo inúmeras vezes produziram nanotubos de titânia com uma espessura de parede de 3 nm por impregnação. Os exteriores dos tubos pareciam ser réplicas fiéis dos poros nos quais foram formados. A cristalinidade e a forma (anatase) da titânia foram determinadas usando XRD (Cristalografia de raios X) e espectroscopia Raman. Túbulos nesta faixa de baixo diâmetro não puderam ser produzidos usando sol-gel. [5]

As nanoestruturas de titânia também podem ser facilmente preparadas como revestimentos conformados em um substrato. Os filmes nanoestruturados foram formados sobre um substrato de Ti semeado com nanopartículas de TiO_2 , caracterização por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) sugeriu que um mecanismo de dobramento de estruturas em forma de folha estava envolvido na formação dos nanotubos. As matrizes orientadas de nanotubos de TiO_2 , filmes contínuos e revestimentos devem ter potenciais para aplicações em catálise, filtração, detecção, células fotovoltaicas e eletrodos de alta área superficial.[6]

1.3 Histórico do grupo de novos materiais e dispositivos

Este trabalho de pesquisa foi desenvolvido dentro do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD) do Laboratório de Microeletrônica (LME) do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI), da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). O GNMD tem como interesse principal o desenvolvimento de novos materiais (filmes finos e materiais nanoestruturados) e suas aplicações em dispositivos.

No GNMD, pesquisas anteriores com nanotubos de dióxido de titânio foram direcionadas à produção, caracterização e aplicações eletrônicas (como em células solares e sensores) [7,8,9,10,11].

1.4 Aplicações

1.4.1-Desenvolvimento e Caracterização de Nanotubos de TiO_2 em implantes de Titânio

O comportamento apassivante da camada formada de óxido de titânio é uma característica relevante para a aplicação biomédica.

As interações com o meio biológico após a implantação de uma prótese estão diretamente ligadas, entre outros fatores, com as propriedades físico-químicas da superfície do material implantado. As superfícies de titânio que são tratadas química ou eletroquimicamente tendem a desenvolver camadas específicas com composição química e porosidade que promovem a osseointegração [12].

1.4.2 Células Solares Sensibilizadas por Corante

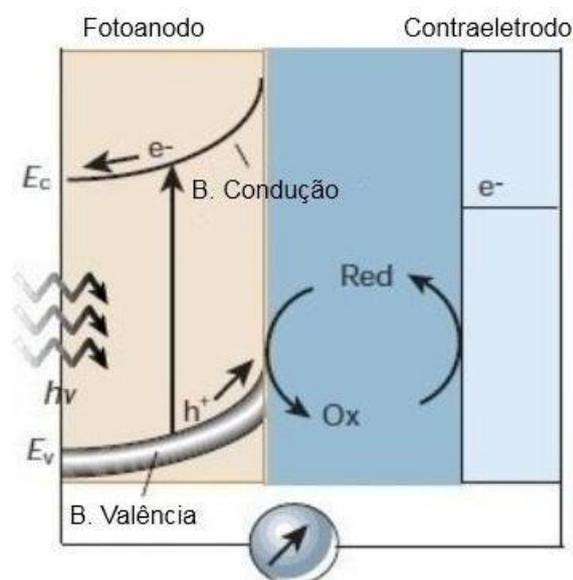
O desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corante (DSSCs, do inglês *Dye-Sensitized Solar Cells*) baseadas em nanopartículas de TiO₂, conhecidas como células de Grätzel, introduziu a possibilidade de obter energia renovável de baixo custo de maneira eficiente [13,14,15,16,17].

As DSSCs são dispositivos fotovoltaicos que convertem energia solar em energia elétrica. Esses dispositivos são basicamente formados por um material de trabalho (fotoanodo), solução eletrolítica, corante sensibilizador e um contraeletrodo [17,18,19,20].

O fotoanodo consiste em uma camada de nanopartículas de TiO₂ sobre um substrato de vidro condutor transparente de óxido de estanho dopado com flúor (FTO, do inglês *Fluorine-doped Tin Oxide*). Este filme nanocristalino de TiO₂ é revestido por um corante ou pigmento orgânico (incolor a preto) sensibilizador, que atua como uma matriz de transporte para elétrons fotoinjetados [18,21,22]. O contraeletrodo é formado por um material transparente de FTO modificado com uma camada fina de platina. Os dois materiais são colocados em contato e selados com um polímero termoplástico, e um pequeno orifício é feito no contraeletrodo para introduzir a solução eletrolítica contendo os íons tri-iodeto/iodeto (I^- / I_3^-) como par redox [21,23,24,25].

O funcionamento desta célula é esquematizado na Figura 4.

Figura 4: Ilustração esquemática de um DSSC.



Fonte: Adaptado de [14].

De acordo com a Figura 4, quando a luz incide no dispositivo, o corante fotoexcitado injeta elétrons na banda de condução do TiO_2 . O elétron foto injetado é coletado pelo contra eletrodo para gerar uma corrente anódica para o circuito externo da célula solar [18,21,23]. O corante fotoexcitado recebe elétrons do par redox do eletrólito e é, então, regenerado ao seu estado fundamental. Por sua vez, o par redox é regenerado pelos elétrons procedentes do circuito externo que são coletados no contraeletrodo [23].

1.4.3 Implantes Ósseos e Dentários

O titânio e as ligas de titânio são amplamente utilizados em materiais para implantes ósseos e dentários devido a características como biocompatibilidade [26,27,28,29,30], resistência à corrosão [27,28,30] e suas

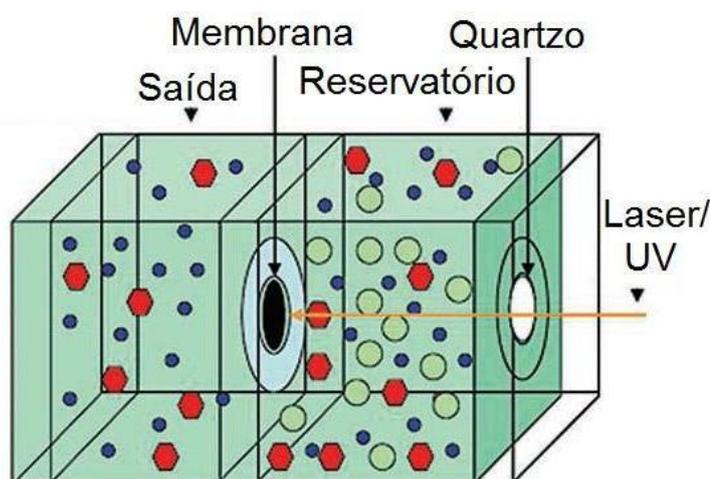
excelentes propriedades mecânicas [16,30]. Porém, a camada nativa de óxido não é capaz de induzir a formação de osso, pois a ligação entre um implante de Ti e o osso não pode ser formada inicialmente. Então, o biomaterial é encapsulado por tecidos fibrosos em vez de se ligar diretamente aos ossos justapostos, o que pode levar à luxação do implante e afrouxamento prematuro [28]. Por esse motivo, pesquisas se concentram na modificação superficial de implantes para melhorar a osseointegração [16,30].

Uma estratégia para alcançar melhor osseointegração é utilizar revestimentos nanoestruturados de TiO_2 , que imitem as fibras de colágeno existentes em ossos nos implantes de Ti. Onde o titânio é formado na superfície do implante devido à oxidação, esta formação no substrato O_2 provoca a osteointegração. O fato da elasticidade do material ser semelhante a dos ossos contribui na aceleração da formação de mineral de fosfato de cálcio e pode ser adequado para administração local de antibióticos que ajudam na prevenção de infecções em implantes [26,30]. Por exemplo, nanopartículas de prata (Ag) vêm sendo incorporadas aos nanotubos de TiO_2 em implantes de Ti para combater a ação de bactérias e evitar a rejeição do implante a longo prazo [30].

1.4.4 Membranas de Nanotubos de TiO_2

As membranas de nanotubos de TiO_2 (com abertura nas extremidades) são uma das estruturas mais promissoras para aplicações fotocatalíticas [31]. Essas membranas são adequadas para separação de proteínas por seleção de tamanho [31,32,33], são utilizadas também para remover sal do sangue e transferir oxigênio e dióxido de carbono [33]. Na Figura 5 é mostrado um dispositivo para filtragem de proteínas por seleção de tamanho [31].

Figura 5: Esquema de um filtro de membrana de NTs-TiO₂ utilizado para separação seletiva de proteínas.



Fonte: Adaptado de [31].

Uma das vantagens das membranas de NT-TiO₂ com fluxo livre é a sua atividade fotocatalítica que pode ser utilizada para a desobstrução efetiva das membranas. A obstrução das membranas é um problema que ocorre em todos os dispositivos de separação por tamanho se as aberturas dos poros estiverem na faixa de tamanho das menores proteínas excluídas [31].

A eficiência do filtro é determinada pela relação entre o tamanho dos poros e o diâmetro hidrodinâmico efetivo (raio de Debye) das moléculas específicas em um determinado eletrólito [31]. As propriedades superficiais como ângulo de contato e energia livre de superfície total são os parâmetros mais importantes que afetam a eficiência do filtro e ajuda a prevenir contaminação [32].

1.5 Efeitos da fotodegradação em compostos orgânicos

O desenvolvimento da área dos materiais orgânicos luminescentes tem contribuído muito para o estudo e para análise do potencial tecnológico dos materiais como elementos ativos de dispositivos e sensores eletroluminescentes.

Apesar da importância do estudo da estrutura eletrônica destes dispositivos para a compreensão do seu princípio de operação, poucos trabalhos podem ser encontrados na literatura [33,34]. Entretanto, a degradação desses materiais quando em presença de luz (efeito conhecido como fenômeno de fotodegradação ou fotoxidação) e ou contato do ar e da umidade tem sido um dos principais efeitos que limitam a eficiência comercial dos dispositivos baseado neles [35,36]. Este fato constitui uma limitação intrínseca destes dispositivos e ainda hoje não são totalmente compreendidos os mecanismos de degradação envolvidos a ponto de evita-los [36,37].

Os filmes orgânicos moleculares são em geral amorfos, porém exibem uma complexa morfologia contendo áreas de ordem local ou microcristalinidade com tamanhos típicos bem à abaixo do comprimento de onda da luz visível e todas as suas propriedades ópticas, incluindo a fotoxidação, são dependentes destas variações em morfologia. Em particular, a mobilidade dos estados eletrônicos excitados, tais como éxcitons e polarons, é fortemente dependente da estrutura local [37,38,39].

1.6 Dispositivos Microfluídico

O trabalho sobre dispositivo microfluídico utilizando um reator fotocatalítico [40] permite ter uma ideia geral de como será aplicado no dispositivo microfluídico e analisar seu funcionamento. O objetivo desse trabalho é avaliar os fatores (físicos, químicos e estruturais) de um fotocatalisador (dióxido de titânio – TiO_2), bem como as variáveis de um reator fotocatalítico que interferem na fotocatalise heterogênea (um tipo de POA). Para isso, sintetizaram-se a partir do TiCl_4 , compostos de TiO_2 com diferentes: morfologias (microesferas e nanotubos), características físicas e químicas, de modo a avaliar suas propriedades fotocatalíticas na degradação de corantes (azul de metileno e rodamina B), comparando os resultados aos obtidos com o nano-pó comercial TiO_2 -P25. O reator fotocatalítico foi construído permitindo variar a potência, o comprimento de onda e a distância das lâmpadas para o sistema de reação. As microesferas sintetizadas a 550° (MT550) e nanotubos de titânia (NTT) apresentaram propriedades fotocatalíticas equivalentes ou superiores às do P25.

O reator otimizado operou com quatro lâmpadas UVA próximas. O pH do meio foi determinante nos ensaios de fotocatalise. Sob pH neutro, as microesferas atuaram como adsorventes e fotocatalisadoras da rodamina B e adsorventes do azul de metileno. O P25 apresentou alta capacidade catalítica, em particular para meios neutro e básico. NTT demonstrou alta capacidade de adsorção do azul de metileno, porém baixo rendimento na adsorção e fotocatalise da rodamina B [40].

Figura 6: Configuração otimizada do reator, utilizando 4 lâmpadas UVA próxima



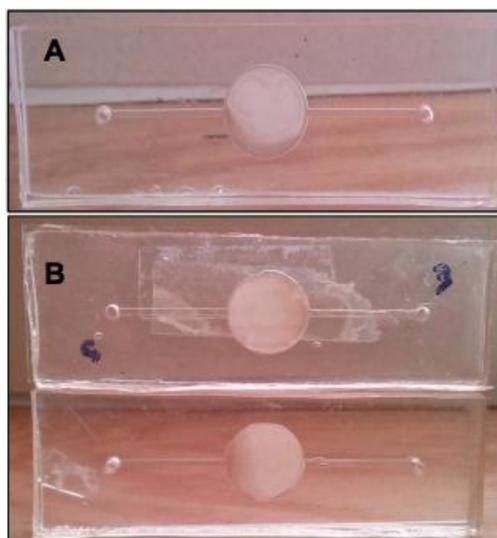
Fonte: Adaptado [40].

Neste trabalho destaco dois tópicos que acredito serem relevantes na aplicação do meu projeto no futuro – a caracterização do compósito PDMS/TiO₂ que envolve a imobilização e a homogeneidade do TiO₂ na superfície do PDMS – elas foram avaliadas com um microscópio eletrônico de varredura Marca JEOL- JSM-6701F e um Microscópio Raman Confocal da Horiba.

A análise a formação do compósito PDMS/TiO₂ foi avaliada pela técnica EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy), operando a 15 kV com uma distância de trabalho de 15 mm.

Pela técnica de espectroscopia Raman, foram feitas medidas dos componentes isolados puros, PDMS e TiO₂ e do compósito PDMS/TiO₂. As amostras foram excitadas com uma fonte laser de Ar-Kr (comprimentos de onda de 785 nm), uma lente objetiva de x100, grade de 1200 gr/mm e filtro de atenuação de 25%. A potência do laser sobre a amostra foi de 22,5 mW. Os mapeamentos 2D e 3D Raman de uma porção micrométrica da amostra PDMS/TiO₂ (20 x 20 x 10 µm) foram registrados utilizando uma mesa motorizada, obtendo um espectro Raman a cada 5 µm em todo o volume predefinido. E a outra coisa que achei prudente citar é o procedimento de medição espectrofotométrica do processo de fotodegradação que utiliza as medições espectrofotométricas foram feitas nas faixas de varredura de 400 a 800 nm para as soluções aquosas de rodamina B e azul de metileno, e de 200 a 400 nm para a solução aquosa de fenol. As medições quantitativas foram feitas nos comprimentos de onda máximos de cada solução, 553,0 nm (rodamina B), 662,9 nm (azul de metileno) e 270,0 nm (fenol) [40].

Figura 7: A) Microrreator individual; B) Microrreator duplo



Fonte: Adaptado [40].

1.7 Motivação

A principal causa da poluição das águas é o desenvolvimento desenfreado das atividades econômicas, poluindo os rios e lagos das grandes cidades, com o aumento da deposição de rejeitos provenientes do sistema de esgoto e saneamento. Sabendo disso, foi desenvolvido um dispositivo de base polimérica (PDMS) que contém uma membrana de nanotubos de óxido de titânio capaz de degradar um composto azulado e orgânico chamado azul de metileno, explorando suas habilidades fotocatalíticas.

2. Técnicas Experimentais

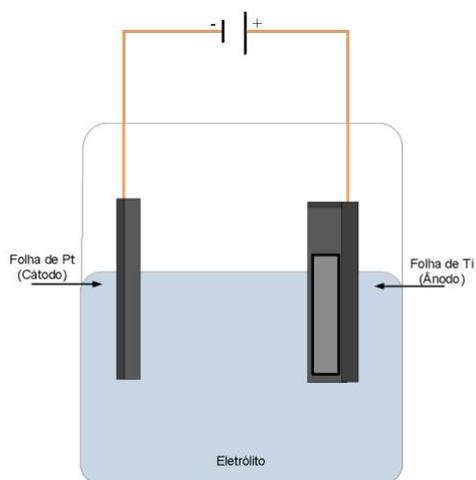
Neste capítulo apresentamos as técnicas necessárias para realizar os processos do projeto proposto.

2.1 Anodização eletroquímica

Este projeto de pesquisa tem como objetivo produzir membranas autossustentadas de nanotubos de óxido de titânio e aplica-las em dispositivos microfluídico também para à degradação de compostos orgânicos. Neste trabalho será utilizada a técnica de anodização eletroquímica para crescer nanotubos auto-organizados e com dimensões controláveis [41,42].

A anodização eletroquímica consiste em aplicar uma tensão (método potencioestático) entre a folha de titânio e o contra eletrodo de platina em uma célula eletrolítica, como esquematizado na Figura 8. . Quando a tensão é aplicada os ânions são forçados pelo campo elétrico a dirigirem-se do eletrólito para a interface metal/óxido e os cátions metálicos em direção à interface óxido/eletrólito [42].

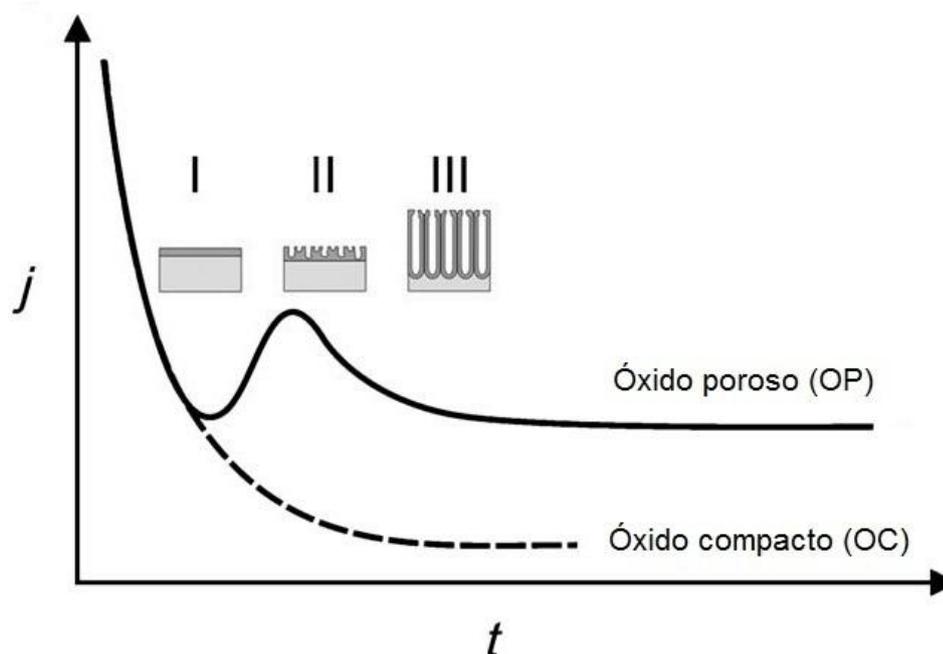
Figura 8: célula eletrolítica



Fonte: Imagem adaptada de [42].

Para o eletrólito que apresenta íons de flúor, três estágios podem ser observados, como na Figura 2 [32,43,44]. No estágio I ocorre a formação de uma camada de óxido não condutivo sobre o metal, como ocorre em eletrólitos sem flúor. O estágio II exibe os efeitos dos íons de flúor na oxidação. Nessa etapa ocorre um aumento na densidade de corrente em virtude da interação da camada de óxido de barreira com os íons de flúor, que resulta na dissolução da camada de óxido e leva à nucleação de nanoporos [45].

Figura 9: Curva característica de densidade de corrente em função do tempo.



Fonte: Adaptado de [48].

Dado o início da nucleação, o crescimento dos nanotubos ocorre a uma densidade de corrente de estado estacionário. Sob esta condição, a espessura da camada de nanotubos de TiO_2 dependerá linearmente do tempo de anodização. Quando atinge o estágio III, a densidade de corrente é estabilizada e o equilíbrio entre as reações de oxidação e dissolução é alcançado [46,47,48].

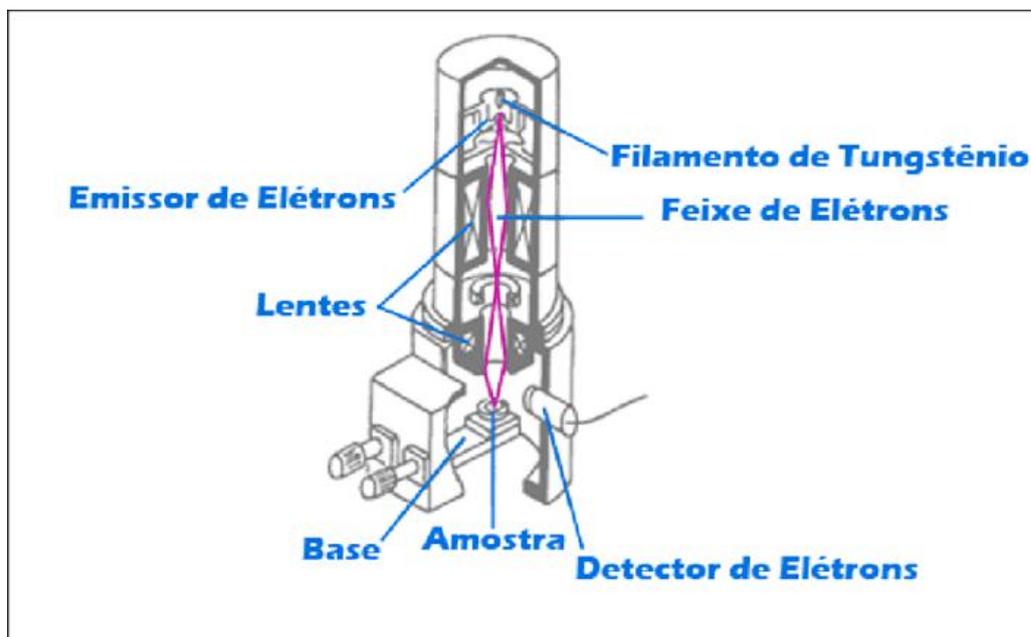
2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Após a obtenção dos nanotubos foi realizada a sua caracterização morfológica utilizando a Técnica de Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste em obter informações do material analisado através do espalhamento inelástico dos elétrons emitidos. Quando o feixe primário de elétrons interage com do material, os elétrons perdem energia por causa do efeito de absorção e espalhamento.

Deste modo são obtidos diferentes sinais que podem ser coletados pelas interações inelásticas auxiliando na formação da imagem. A figura a seguir esquematiza o funcionamento de um MEV.

Figura 10: Esquemática do funcionamento de MEV



Fonte: Adaptado [47].

O feixe de elétrons de alta energia é gerado na fonte, posteriormente acelerado, e depois focalizado pelo sistema de lentes condensadoras e objetivas para atingir a amostra.

Nessa técnica de microscopia o feixe de elétrons é defletido vertical e horizontalmente (nas direções x e y) pela ação das bobinas de varredura e passa sobre a amostra, o sinal coletado pelo detector é formado pelos elétrons secundários e os elétrons retroespalhados, essas informações são amplificadas e projetadas no monitor [47].

2.3 Fabricação de estruturas em PDMS

PDMS (Dimetil Polissiloxano) é uma mistura de materiais poliméricos, siloxano totalmente metilados, constituído por unidades de fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, e estabilizada por unidades terminais de fórmulas $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$.

2.3 Fabricação de estruturas em PDMS

PDMS (Dimetil Polissiloxano) é uma mistura de materiais poliméricos, siloxano totalmente metilados, constituído por unidades de fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, e estabilizada por unidades terminais de fórmulas $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$.

A hidrólise de Sílica origina um polímero composto por grupos silanol ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), que é análogo à função álcool para componentes de silício. Esses centros reativos são tipicamente capturados por reações com clorotrimetilsilano [48].

O PDMS é um polímero viscoelástico, isso consiste que ele se comporta como um líquido viscoso, similar ao mel, em temperaturas altas e ao longo de longas passagens de tempo. O PDMS em baixas temperaturas e em períodos curtos, seu comportamento se aproxima ao de um sólido elástico, como a borracha. Viscoelasticidade é a forma de elasticidade não linear, comum entre os polímeros não cristalinos. Quando do polímero se remove a carga aplicada, a tensão é recuperada de forma lenta. Essa deformação elástica dependente do tempo é resultado das cadeias longas do polímero. O processo descrito só é relevante quando as ligações cruzadas estão presentes; quando não estão, o PDMS não retorna ao seu estado inicial quando a carga é removida, resultando numa deformação permanente.

Deformações permanentes raramente são vistas no PDMS, uma vez que quase sempre sua cura é feita com agentes de ligação cruzada [49,50].

Microdispositivos analíticos, também chamados de Micro Sistemas de Análise Total (μTAS), têm se tornado cada vez mais importante no desenvolvimento da sociedade. A construção desses microdispositivos é baseada na escolha de um substrato adequado, já que o analítico pode interagir com o material utilizado na fabricação do μTAS . Polímeros, em especial o PDMS, tem sido favoravelmente utilizado na moldagem desses equipamentos, sobretudo através de técnicas como a litografia macia[51]

O PDMS em microdispositivos serve como ótimo substrato, nesse caso, por conta de suas propriedades elastoméricas, transparência óptica, permeabilidade gasosa, biocompatibilidade, fácil moldagem adesão ao vidro ou outros materiais, baixa temperatura de cura, resistência química relativamente alta e baixo custo de fabricação [52].

3. Parte Experimental

Nesse capítulo são descritas com detalhes todas as etapas da parte experimental, os materiais utilizados e as condições dos experimentos.

3.1 Materiais

- Lâmina de titânio com dimensões de $2,5\text{ cm}^2$ ($6,25\text{ cm}^2$) e também com $1,5\text{ cm}$ ($2,25\text{ cm}^2$).
- Eletro de platina em forma espiral de pureza 99,95 %.
- Contato elétrico feito de alumínio (caneta de contato elétrico).
- Pinça de titânio de pureza 99,9%.
- Pinça de Polipropileno.
- Béquer de Polipropileno.
- Fita de Policloreto de Vinila (PVC) modelo 3M-470.
- Barra magnética lisa revestida em politetrafluoretileno (agitador magnético).
- Software de programação gráfica LabVIEW para inserir as informações de tensão e tempo e analisar o gráfico fornecido pelo programa de corrente x tempo.

- Fonte de tensão Agilente E369A, precisão de leitura de tensão: $<0,05\%$ + 5mV.
 - Sonda Uretrak 04.
 - Bomba peristáltica MAS C/L.
 - Célula fotovoltaica Oriek.
 - Etileno Glicol Química Moderna.
 - Fluoreto de amônio Synth.
 - - Elastómero Sygard.
 - - Agente de Cura Sygard.

3.2 Polimento Químico

A configuração das placas de titânio foi determinada baseada em trabalhos passados e visando a caracterização do material no MEV. Foi utilizado chapas de titânio com dimensões de 1,5 cm por 1,5 cm. [1]

Figura 13: Chapa de titânio 1,5 cm



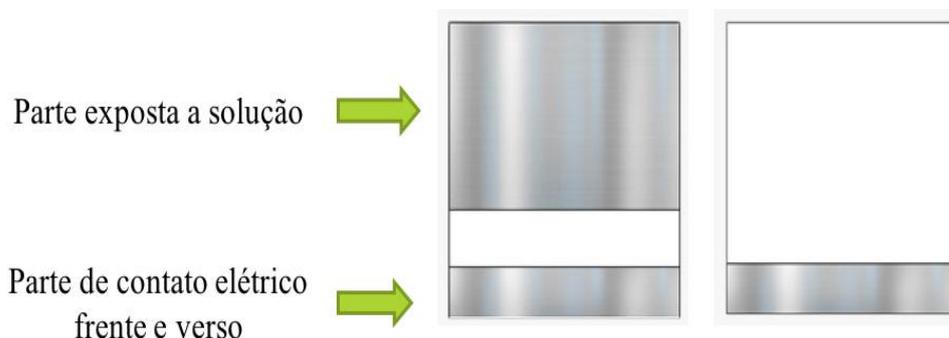
Fonte: Próprio Autor

O polimento químico das placas de titânio tem como objetivo remover as impurezas nas lâminas de titânio, como resíduos orgânicos, para isso, utilizou-se uma solução de ácido nítrico (HNO_3), ácido acético (CH_3COOH) e ácido fluorídrico (HF), numa proporção de 3-1-1 respectivamente. Para o processo de polimento, a chapa de titânio é mergulhada na solução durante dois minutos, e logo após mergulhada em água destilada para remoção de resíduos da solução e depois secada com gás nitrogênio (N_2).

3.3 Molde de Proteção

As molduras com fita de Policloreto de Vinila (PVC) colocadas sobre o substrato polido de titânio visa proteger as demais regiões de sofrerem o processo de anodização, como mostrado na figura 14. Esse procedimento é necessário para que a reação só aconteça na região central da lâmina, como mostra a figura a seguir:

Figura 14: Chapa de titânio 1,5 cm frente e verso com a fita de PVC simbolizada em branco



Fonte: Próprio Autor

Com a fita de PVC conseguimos padronizar as aberturas e regiões de contato no titânio, além de ter a possibilidade de aplicar outras configurações de estruturas.

3.4 Produção do Nanotubos de TiO_2

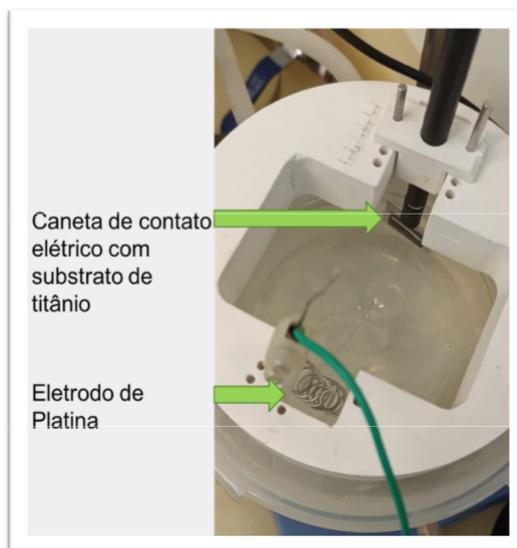
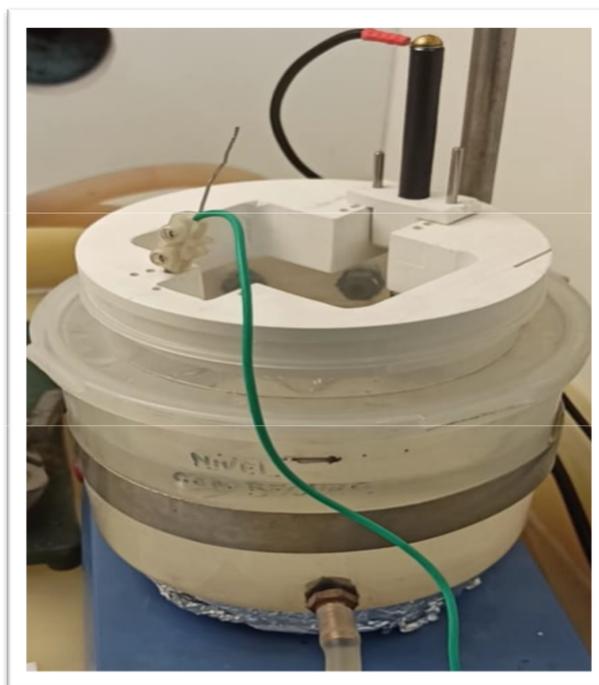
As matrizes de nanotubos de óxido de titânio (TiO_2) são obtidas pelo processo de anodização eletroquímica em uma solução que contém Fluoreto de Amônio (NH_4F), Etileno Glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) e Água Deionizada (DI) nas seguintes proporções:

Tabela 1: Concentração de compostos da solução de anodização

Composto Químico	NH_4F (g)	Água DI (ml)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (ml)
1	3,5	16	624
2	4,5	8	624
3	4,5	10	624

Posicionando o eletrodo de Platina (Catodo) e a Caneta de contato elétrico (Anodo) onde é fixado o substrato de titânio. O substrato de titânio é mergulhado na solução de anodização na parte que foi delimitado para o crescimento das nanoestruturas como mostrado na figura 15.

Figura 15: Sistema de anodização



Fonte: Próprio Autor

Foi utilizado um software feito no Labview, é inserido as informações de tensão aplicada no substrato de titânio e o tempo de duração do processo de anodização.

Nesse Software foram obtidas informações sobre o comportamento de crescimento dos nanotubos, é obtido um gráfico de tensão pelo tempo.

Figura 16: Software feito no Labview



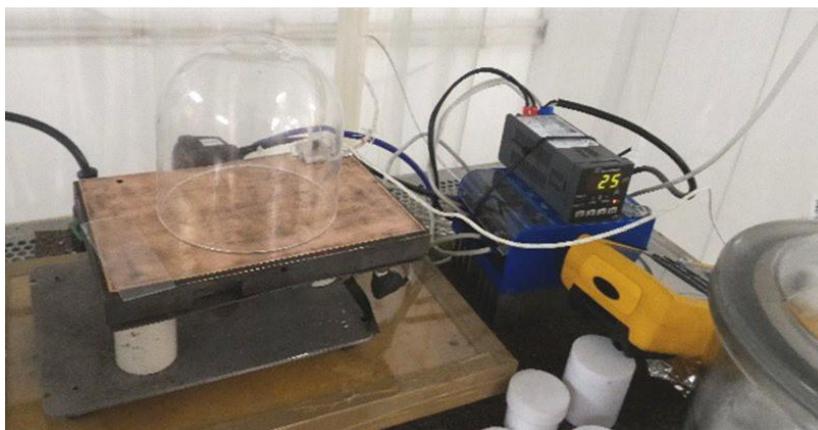
Fonte: Próprio Autor.

A concentração de água deionizada e de fluoreto de amônio foi variado nesse trabalho para estudar seus efeitos na morfologia dos nanotubos de TiO_2 , estudando assim as variações que esse composto tem no crescimento das matrizes de nanotubos de TiO_2 .

3.5 Tratamentos térmicos

Nesse procedimento é realizado uma dupla anodização, para obtenção de membrana de nanotubos de óxido de titânio com abertura nas duas extremidades afim de facilitar a passagem do fluido, já que sem esse procedimento a membrana do nanotubos não teria abertura em um dos seus lados, aprisionando o líquido na membrana. Para isso, é necessário um procedimento na *hotplate* durante 3 horas numa temperatura de 350 graus.

Figura 17: Hotplate



Fonte: Próprio Autor

Antes de realizar o procedimento, é necessário retirar a fita de PVC, utilizando uma solução de C_3H_6O (acetona) da lâmina de titânio.

As etapas da segunda anodização usando os procedimentos térmicos são:

- 1- Aumento dos comprimentos dos nanotubos com diferença de tensão.
- 2- Tempo da primeira anodização – visto que isso é importante para controlar seu crescimento.
- 3- Temperatura do tratamento térmico – necessário para que ocorra a formação do dióxido de titânio de forma fisicamente estável, favorecendo a união entre a primeira e segunda camada dos nanotubos.
- 4- Tempo da segunda anodização - necessário para se obter as membranas de nanotubos vazadas nas duas extremidades.

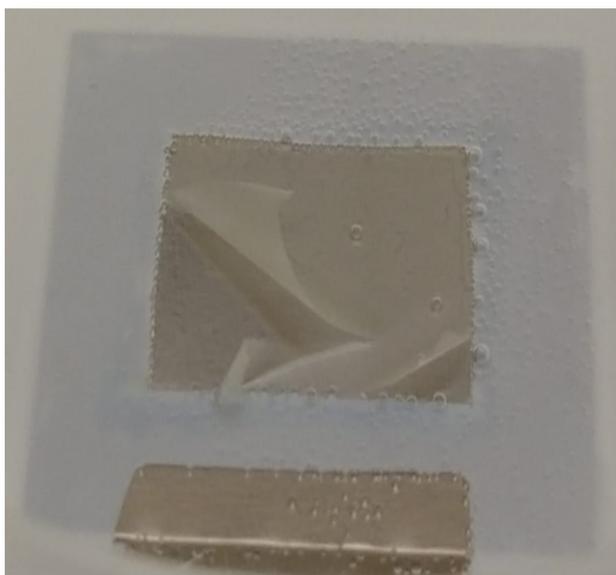
3.6 Método de Destacamento das Membranas de Nanotubos

Para destacar a membrana de Nanotubos do substrato de titânio é necessário mergulhar a lâmina de titânio numa solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), mas conhecida também popularmente como água oxigenada.

Como a matriz de nanotubos é um material que apresenta uma resistência baixa, para pesca-la é necessário posicionar uma tela de polipropileno por debaixo do substrato de titânio e após o completo destacamento da membrana de nanotubo

do substrato de titânio é necessário remover a lâmina de titânio para que a membrana de nanotubos não volte a permear novamente no titânio. Por fim, é necessário remover o líquido de onde a membrana de nanotubos estiver inserida, é indicado utilizar uma seringa de forma que o estres na membrana seja a menor possível.

Figura 18: Membrana de Nanotubos destacando do substrato de titânio



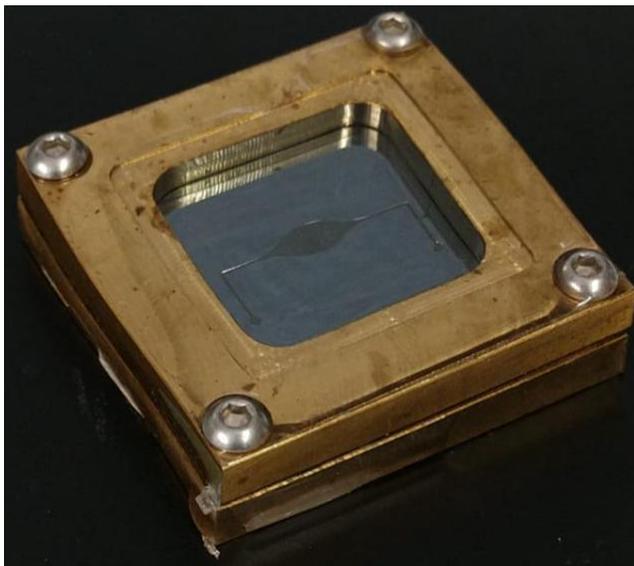
Fonte: Próprio Autor.

3.7 Fabricação do Microcanais de PDMS

Para o estágio de fabricação dos Microcanais, primeiramente sobre um fluxo laminar, foram misturadas dez partes de polímero e uma parte de agente de cura, por 10 minutos aproximadamente, em um pote de teflon. Após os 10 minutos de mistura obtêm uma solução homogênea, porém, com a presença de muitas bolhas e retirar essas bolhas foi preciso colocar a mistura em vácuo por aproximadamente 15 minutos.

Depois da retirada das bolhas a solução foi depositada em um molde de latão onde contém um molde SU8 (Fotorresiste negativo à base de epóxi) com a geometria do micro canais.

Figura 19: Molde de Latão com o padrão geometria dos micros canais

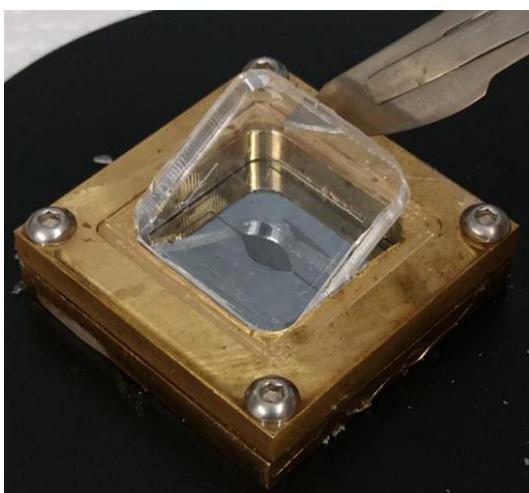


Fonte: Próprio Autor.

Quando a mistura é colocada no molde são geradas algumas bolhas nesse contato por isso, precisamos novamente colocar a mistura em vácuo para retirada das bolhas restantes. Após a retirada das bolhas restantes levamos o molde de latão para a Hot Plate (Chapa quente) para um processo térmico para solidificar a mistura, esse processo dura 1 hora e a temperatura usada foi 80 graus celsius.

Foi iniciado o processo de retirada do dispositivo já pronto do molde de latão para isso, utilizando um bisturi para destacar o dispositivo do molde.

Figura 20: Dispositivo sendo destacado do molde de latão



Fonte: Próprio Autor.

3.8 Implementação da matriz de Nanotubos no Dispositivo Microfluídico

Nesse procedimento acontece a união entre o dispositivo e a membrana de nanotubos, para isso é necessário um procedimento no reator de plasma (PECVD). Esse plasma aplicado sobre uma placa de vidro e a matriz de PDMS tem função de ser o promotor de aderência. Utilizamos gás N_2O iniciamos processo no reator com uma potência de 100W e com o tempo de procedimento de 60 segundos.

É colocado a placa de vidro a membrana de nanotubos e o dispositivo Microfluídico no reator de plasma para iniciar o processo.

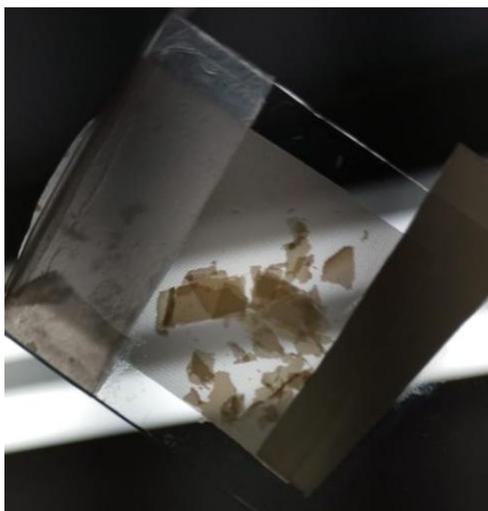
Figura 21: Processo no PECVD



Fonte: Próprio Autor.

Após 1 minuto de aplicação do plasma colocam-se os dois lados que estavam expostos ao plasma em contato para colagem, mas antes disso, é necessário colocar a membrana de nanotubos sobre a placa de vidro (no lado exposto ao plasma).

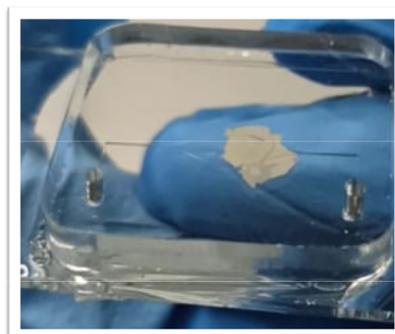
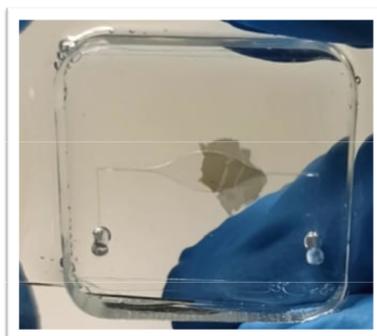
Figura 22: Pedacos destacados da Membrana de Nanotubos de óxido de titânio



Fonte: Próprio Autor.

No final do processo é obtido o dispositivo microfluídico com a membrana de nanotubos de óxido de titânio implantada. É observado na imagem abaixo o pedaço coletado da membrana de nanotubos está fora do padrão geométrico denominado "olho", isso se deve a ocorrência da frágil estrutura dos Nanotubos, assim tornando-se quebradiço e de difícil inserção no dispositivo.

Figura 23: Membrana de Nanotubos de TiO_2 implantada no Dispositivo Microfluídico



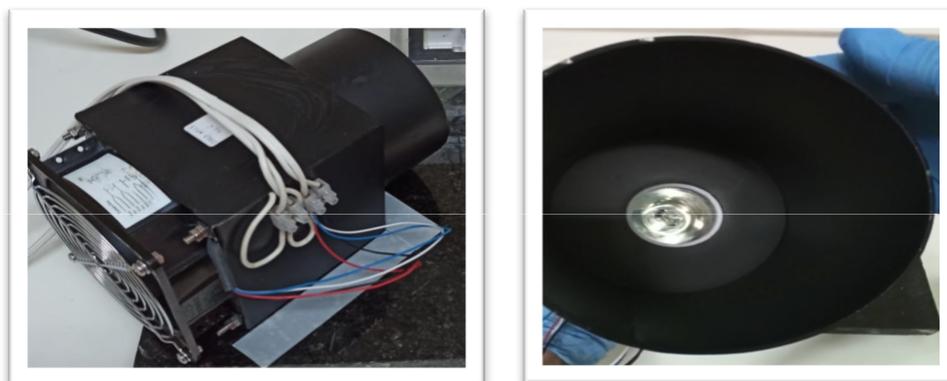
Fonte: Próprio Autor.

3.9 Ajustes do equipamento fotoelétrico

Para simular a luz do sol, foi utilizado uma lâmpada que simula à radiação ultravioleta e configurando na condição de AM 1,5 considerada a intensidade da luz do sol ao meio dia num ângulo de $48,2^\circ$. Foi utilizado uma célula fotovoltaica para fazer o ajuste da lâmpada para essa condição desejada [53].

O conjunto utilizado para o experimento contém uma lâmpada, um cooler para fazer a refrigeração do sistema e por fim é possível fazer o ajuste de tensão utilizando esse sistema.

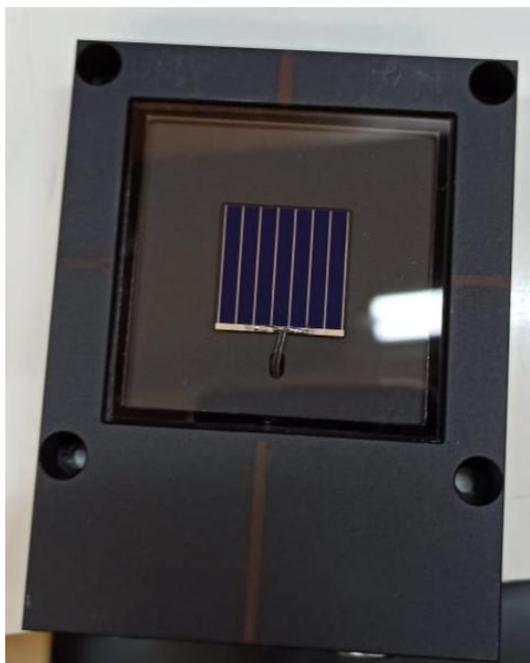
Figura 24: Sistema para Simular a intensidade da luz ultravioleta



Fonte: Próprio Autor.

É necessária a utilização célula fotovoltaica do modelo ORIEL para chegar no valor de 1 sol aproximadamente, para isso variamos a tensão do variac até chegar no valor desejado. A tensão necessária foi de 66,1 V e o valor em sol foi de 1,017 sol.

Figura 25: Célula Fotovoltaica



Fonte: Próprio Autor.

4.Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentamos os resultados significantes obtidos durante todo o trabalho e as avaliações desses resultados.

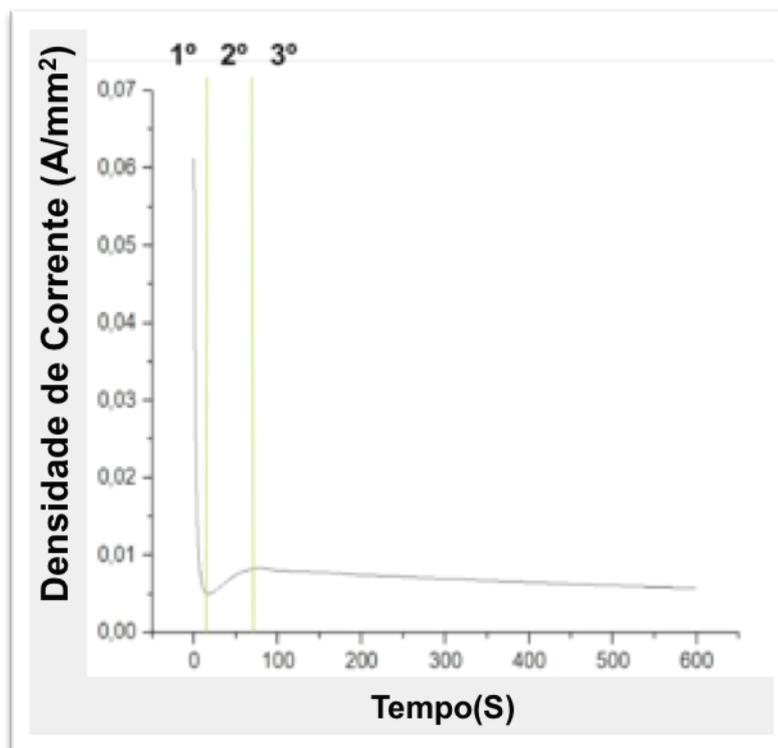
4.1-Estudo das fases de crescimento do Nanotubos de TiO_2

Analizando o gráfico é possível estudar as fases de crescimento do Nanotubos de TiO_2 , analisando o gráfico fornecido pelo programa de anodização feito em Labview. Observando o gráfico é recolhida as informações sobre o comportamento do crescimento sobre um gráfico que fornece informações de corrente pelo tempo.

4.1-Estudo das fases de crescimento do Nanotubos de TiO₂

Analizando o gráfico é possível estudar as fases de crescimento do Nanotubos de TiO₂, analisando o gráfico fornecido pelo programa de anodização feito em Labview. Observando o gráfico é recolhida as informações sobre o comportamento do crescimento sobre um gráfico que fornece informações de corrente pelo tempo.

Figura 26: Gráfico da Corrente(A/mm²) pelo Tempo(s) fornecido pelo programa de anodização

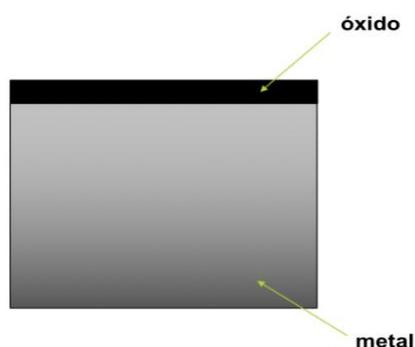


Fonte: Próprio Autor.

Nessa configuração é utilizada uma tensão de 80V, tensão essa padronizada durante toda pesquisa, por um período de 10 minutos. No gráfico é numeradas às 3 fases do crescimento das nanoestruturas:

1- O primeiro estágio de crescimento representado pelo número 1º no gráfico tem a formação da camada de óxido na superfície do titânio no início do processo de anodização, visualizada pela diminuição drástica da corrente.

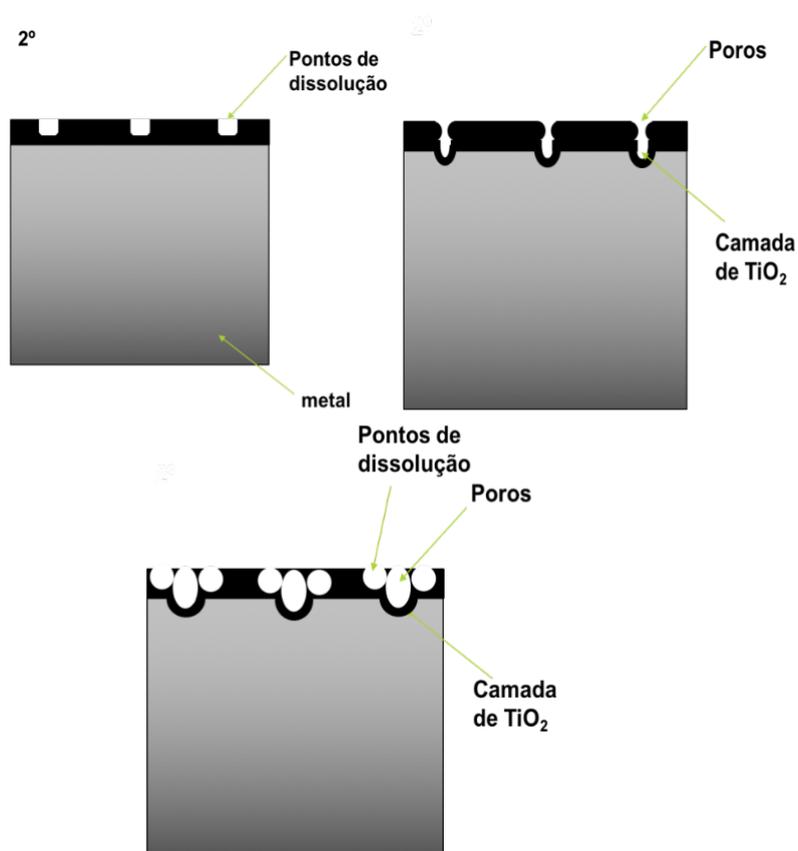
Figura 27: Camada de óxido formada na superfície do titânio



Fonte: Adaptado [60].

2- O segundo estágio ocorre um aumento da corrente até um máximo local, devido a formação dos pontos de dissolução, responsáveis pela formação da estrutura que darão origem aos nanotubos. Como mostrado na figura 28.

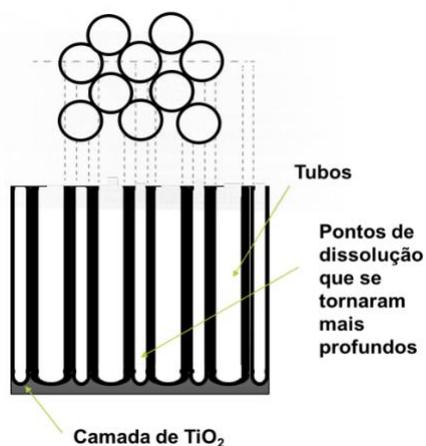
Figura 28: a) Pontos de dissolução. B) Poros. C) Formação dos pontos de dissolução entre os poros



Fonte: Adaptado [60].

3- O terceiro e último estágio ocorre a diminuição da corrente até um patamar constante, representando o crescimento dos nanotubos propriamente ditos, visto que a taxa de crescimento da camada de TiO_2 iguala-se a taxa de dissolução do mesmo. Na figura 29 é mostrado um desenho esquemático do processo de crescimento dos nanotubos.

Imagem 29: Fase de crescimento do nanotubos



Fonte: Adaptado 60.

4.2-Efeitos do Tempo de Anodização

Durante essa etapa do trabalho é mostrado os resultados do crescimento dos nanotubos variando alguns parâmetros como por exemplo: Tempo, concentração de fluoreto de amônio e concentração de água deionizada.

Para análise do comprimento dos Nanotubos de TiO_2 e diâmetro foi utilizado a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O modelo do Microscópio Eletrônico de Varredura Compacta JSM-6010LA, JEOL da Universidade Federal do ABC (UFABC).

Figura 30: Microscópio Eletrônico de Varredura Compacto JSM-6010LA, JEOL



Fonte: Site da UFABC

4.2.1-Tempo de anodização

Nessa etapa foi variado o tempo de anodização, para isso é mantido a concentração de Água deionizada, Fluoreto de amônio e Etileno Glicol. A concentração usada foi:

- 624 ml Etileno Glicol;
- 3,5g Fluoreto de Amônio;
- 16 ml Água DI.

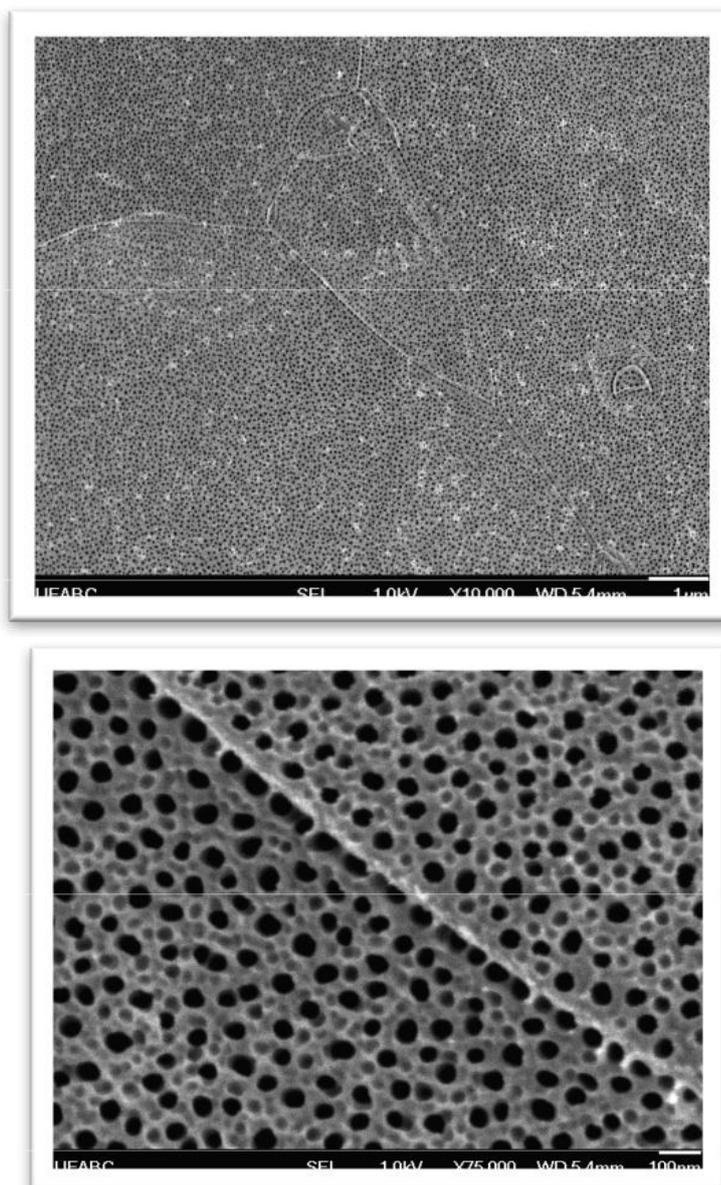
Utilizando o MEV é possível analisar o comprimento e diâmetro dos nanotubos, variando o tempo numa tensão constante de 80V podemos observar os seguintes aspectos:

Tabela 2: Experimentos de anodização com variação do tempo

	1° experimento 10 min	2° experimento 20 min	3° experimento 30 min	4° experimento 40 min	5° experimento 50 min
Comprimento	1,923 μ m	2,753 μ m	4,501 μ m	4,634 μ m	4,470 μ m
Diâmetro	55,83nm	62,27nm	65,8nm	69nm	x

Nas figura 31 podemos visualizar o contorno de grãos, que é o nome dado para esse tipo de agrupamento de estrutura.

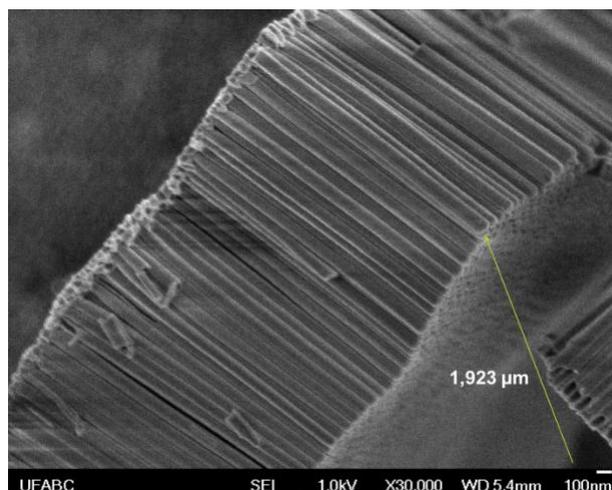
Figura 31: Microscópio Eletrônico de Varredura Compacto JSM-6010LA, JEOL



Fonte: Próprio Autor.

Para analisar melhor a estrutura dos nanotubos, fazemos um análise bem abrangente do comportamento de crescimento dos nanotubos com a variação do seu tempo de crescimento. Assim, analisando assim a boca dos tubos ~~e~~ analisando sua morfologia.

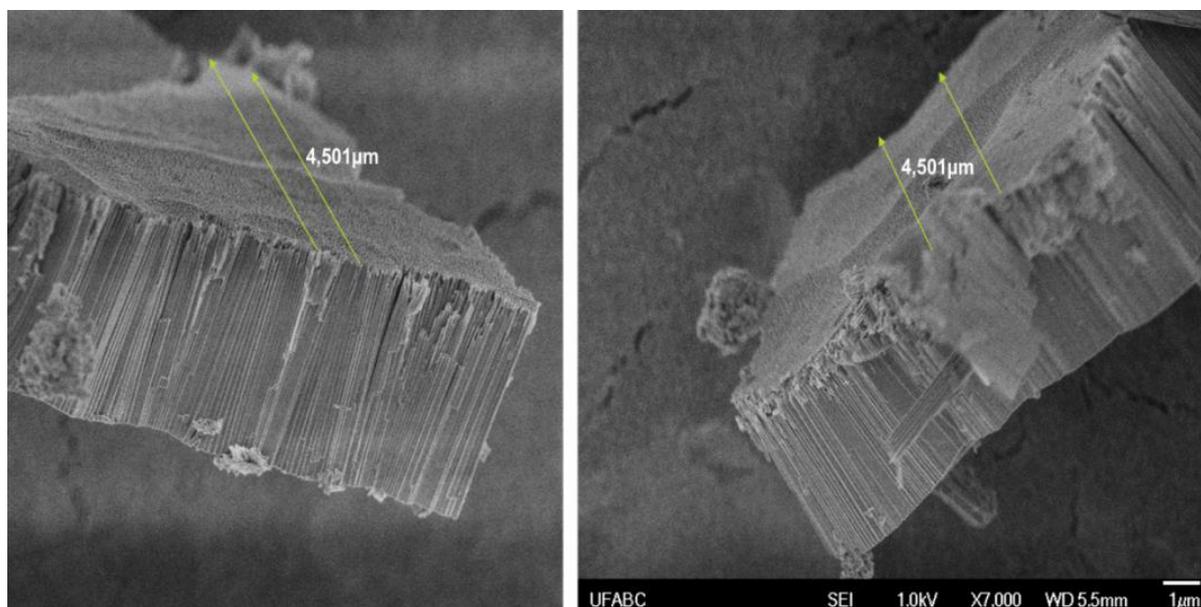
Figura 32: Nanotubos com tempo de crescimento de 10 min



Fonte: Próprio Autor.

No período de 10 minutos como mostrado na imagem acima podemos observar o crescimento do nanotubos. Já no período de 30 minutos observamos que a camada de nanotubos já está mais robusta.

Figura 33: Nanoestruturas com tempo de crescimento de 30min

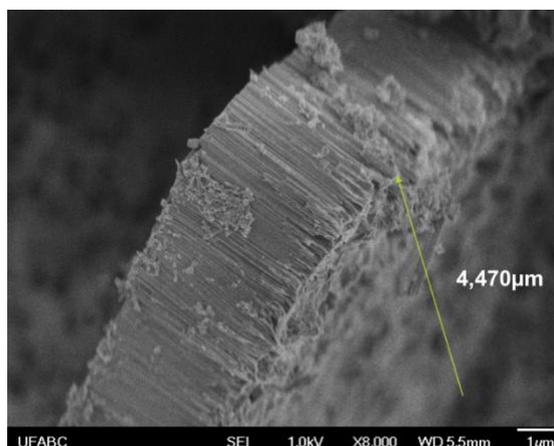


Fonte: Próprio Autor.

Para o fim dessa análise quantitativa observamos a amostra no período de 50 minutos. Como podemos observar a boca dos nanotubos está totalmente obstruída, a camada de óxido atingiu o tempo máximo de crescimento e se tornou extremamente frágil, por isso um dos objetivos do trabalho é obter a membrana de nanotubos com uma boa estabilidade física.

com a membrana de nanotubos com o maior comprimento possível, visando à utilização em um dispositivo microfluídico.

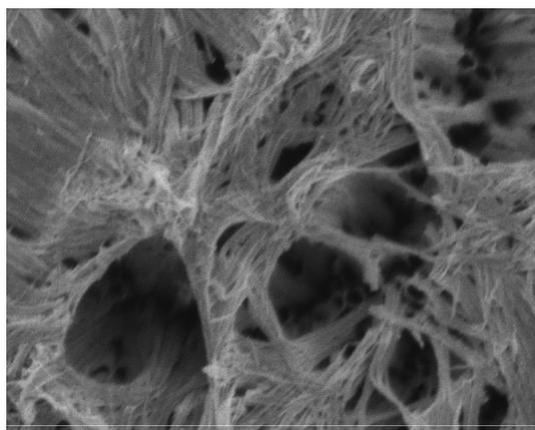
Imagem 34: Nanotubos com tempo de crescimento de 50 min



Fonte: Próprio Autor.

Podemos comparar o comprimento da membrana de nanotubos no tempo de 40 minutos com a de 50 minutos e observa o seu comprimento. Por fim, na imagem abaixo observamos a total obstrução das bocas do nanotubos e a impossibilidade de determina seu diâmetro.

Imagem 35: Bocas dos Nanotubos totalmente obstruída



Fonte: Próprio Autor.

4.2.2-Fluoreto de Amônio e Água Deionizada

Nessa etapa do trabalho realizamos um estudo da variação da concentração do fluoreto de amônio e da água deionizada, no comprimento dos nanotubos a fim de obter uma membrana com uma boa estabilidade.

Fabricamos uma nova solução de anodização com os seguintes parâmetros e mantendo sempre a tensão constante de 80V:

- 624ml Etileno Glicol;
- 4,5g Fluoreto de Amônio;
- 8ml Água DI.

Tabela 3: Experimentos de anodização com variação do fluoreto de amônio e água deionizada

	7° experimento 10 min	8° experimento 20 min	9° experimento 30 min	10° experimento 40 min	11° experimento 50 min
Comprimento	2,356 μ m	2,954 μ m	3,760 μ m	4,231 μ m	3,375 μ m
Diâmetro	57nm	68nm	75nm	x	x

Analisando os dados obtidos com a nova configuração da solução anodização podemos notar que o diâmetro já não é obtido no tempo de 40 minutos, ou seja, como o aumento do fluoreto de amônio e a diminuição da concentração de água deionizada o crescimento dos nanotubos fica mais acelerado, em outras palavras a solução ataca mais rapidamente o titânio e a camada de óxido acaba atingindo o tempo máximo de crescimento quando comparado à solução antiga. Notamos também que o comprimento dos nanotubos está mais curto e isso pela variação da água e o fluoreto de amônio.

4.2.3-Água Deionizada

Para isolar mais os parâmetros que influência no comprimento das nanoestruturas, nessa parte do trabalho foi variada a concentração de água

deionizada. A solução de anodização ficou com os seguintes parâmetros, seguindo sempre com a tensão constante de 80V:

- 624ml Etileno Glicol;
- 4,5g Fluoreto de Amônio;
- 10ml Água DI.

Para ter uma análise mais abrangente, utilizamos mais intervalos de tempo com essa solução de anodização como notado nas tabelas abaixo:

Tabela 4: Experimentos de anodização com variação da água deionizada

	12° experimento 10 min	13° experimento 15 min	14° experimento 20 min	15° experimento 25 min	16° experimento 30 min
Comprimento	2,445 μ m	2,817 μ m	3,817 μ m	4,590 μ m	5,387 μ m

	17° experimento 10 min	18° experimento 15 min	19° experimento 20 min	20° experimento 25 min
Comprimento	6,287 μ m	6,287 μ m	6,287 μ m	6,287 μ m

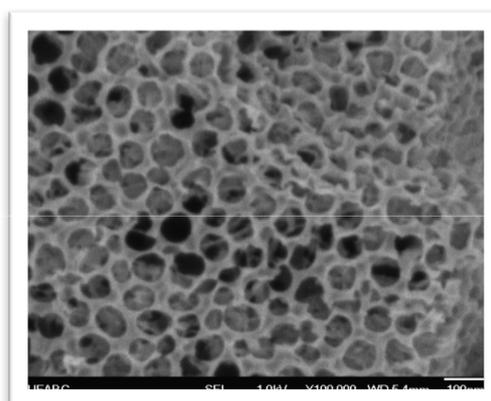
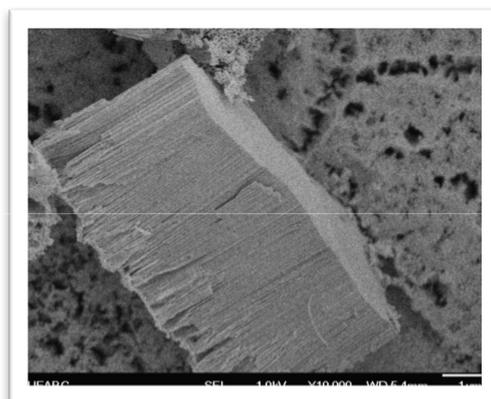
Analisando os dados obtidos podemos analisar que com essa concentração de água deionizada os nanotubos apresentaram um maior comprimento, isso é observado pelo fato da solução de anodização estar mais hidratada. Assim a concentração de água se mostrou parâmetro chave para controlar o crescimento e obter a estabilidade física que desejamos implementar no dispositivo microfluídico.

A fim de obter a membrana com o maior comprimento e a melhor estabilidade física estudamos as membranas 18,19 e 20 para implementação no dispositivo microfluídico.

A amostra 20 foi descartada por apresentar o encurtamento do comprimento quando comparado com a amostra 19°. A 19° se mostrou promissora, mas apresento início de obstrução nas bocas das nanoestruturas,

isso demonstra que a amostra 19 está chegando ao seu tempo limite de crescimento como observado na imagem abaixo.

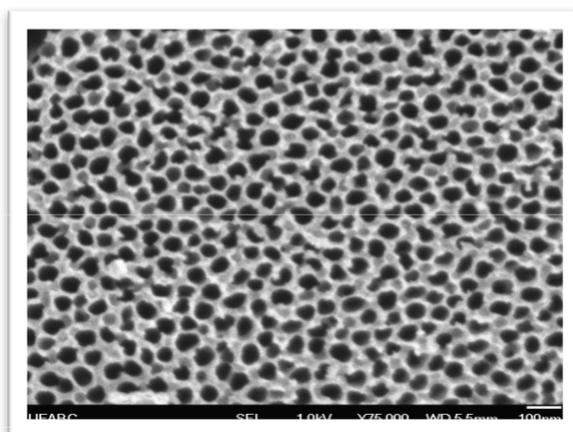
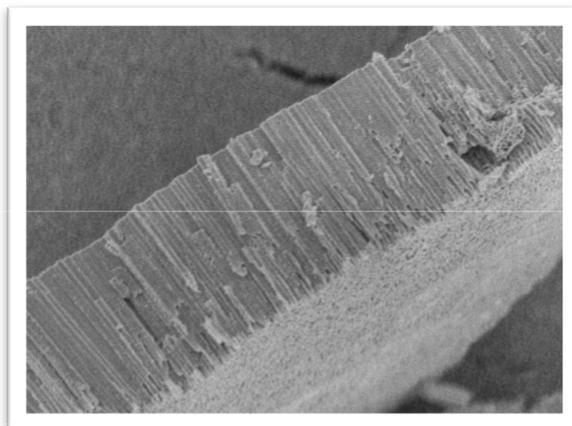
Figura 36: Amostra 19 ° que demonstra as bocas dos nanotubos ataca pela solução de anodização



Fonte: Próprio Autor.

Por fim analisamos a amostra 18, mesmo que não tenha demonstrado um comprimento maior comparado com as 19 e 20, notamos nas imagens à abaixo que também apresenta uma estrutura sem sinais de obstrução nas bocas e um ótimo comprimento notando que ainda vamos realizar mais um procedimento nas nanoestruturas.

Imagem 37: Amostra 20 ° que demonstra as estruturas das nanoestruturas



Fonte: Próprio Autor.

Foi concluído que a amostra 18 foi a mais indicada para implementação no dispositivo microfluídico dado seu comprimento e estabilidade física.

4.3-Tratamentos Térmico

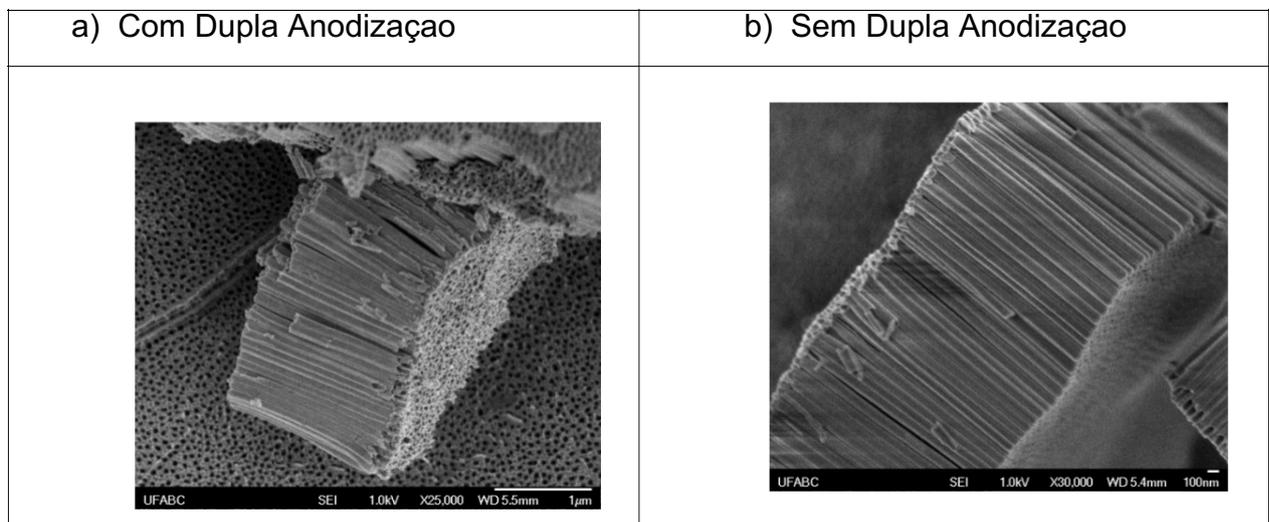
Para analisar o efeito da dupla anodização no comprimento e diâmetro dos nanotubos comparamos uma amostra com dupla anodização no tempo de 10 minutos e outra com 10 minutos sem esse procedimento:

Tabela 5: Comparação dos parâmetros com tratamento térmico e sem tratamento térmico

	Com tratamento térmico 10 min	Sem tratamento térmico 10 min
Comprimento	1,707 μ m	1,923 μ m
Diâmetro	50,8nm	55,83nm

Podemos verificar que o comprimento da amostra com dupla anodização é menor do que a amostra sem tratamento, sugerindo que os tubos são encurtados com o tratamento térmico. Esse processo é necessário para abertura dos nanotubos nas duas extremidades.

Figura 38: Nanotubos analisados no MEV com e sem dupla anodização



Fonte: Próprio Autor.

O processo de dupla anodização se mostrou efetivo para a produção de membranas autossustentadas com abertura nas duas extremidades. Esse procedimento se vê necessário pela necessidade de ajudar o líquido passar pelas bocas dos nanotubos, fazendo com que o líquido passe por todo material.

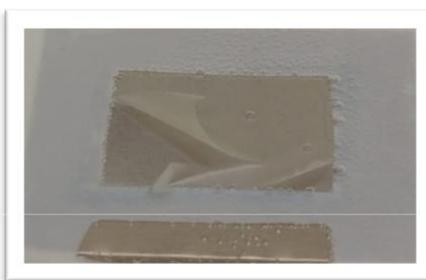
Finalizamos assim a parte de estudo da morfologia e focamos para conseguir implementar no dispositivo microfluídico.

4.4-Destacamento da Membrana de Nanotubos de TiO_2

O destacamento da matriz dos nanotubos de óxido de titânio foi um processo desafiador para o projeto, dado a frágil estrutura da camada de óxido e a dificuldade de manipular a membrana de nanotubos para o dispositivo microfluídico.

Como observado na imagem abaixo a membrana de nanotubos não destaca de maneira uniforme e acaba enrolando nas suas extremidades, ela é uma estrutura mais quebradiça.

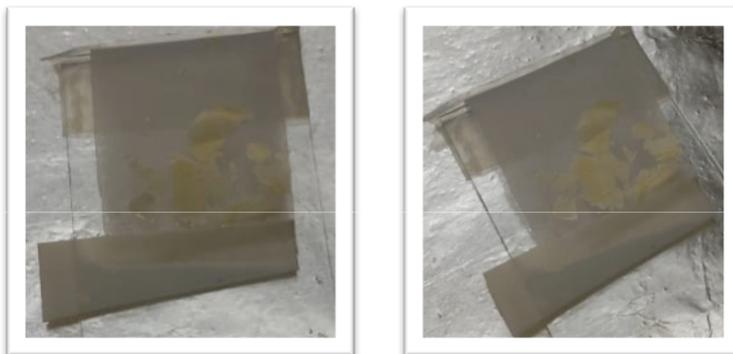
Figura 39: Membrana de Nanotubos colada no substrato de titânio



Fonte: Próprio Autor.

Nas extremidades da membrana de nanotubos o nano-material após enrolar e acabar se dividindo em algumas partes acaba descolando da membrana de nanotubos e nessa etapa analisamos o método para testar o substrato de titânio. Mas para utilizar a membrana de nanotubos de titânio necessita passar pelo tratamento citado no tópico anterior.

Imagem 40: Pedacos da membrana de nanotubos

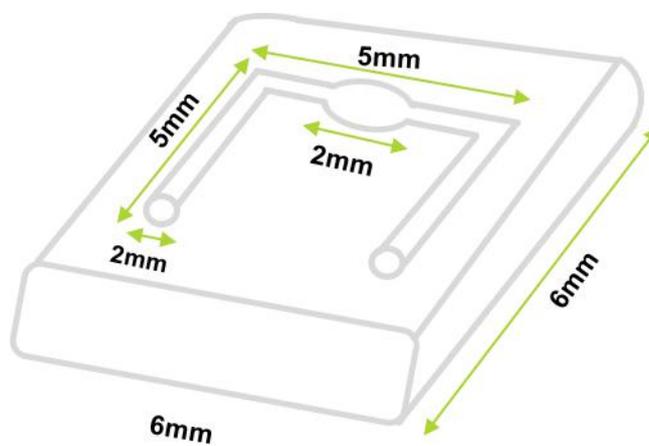


Fonte: Próprio Autor.

4.5-Microcanais de PDMS

O objetivo do trabalho é a degradação do composto orgânico. Para isso temos que ter o conhecimento sobre as dimensões do dispositivo microfluídico.

Figura 41: Dimensões do dispositivo microfluídico



Fonte: Próprio Autor.

Utilizamos um furado modelo 2mm para abrir os microcanais e permitir que seja inserido uma sonda uretral de medidas de 1,6mm. Essa sonda uretral será responsável pela passagem do composto orgânico.

4.6-Métodos para inserção do Composto Orgânico

Foi utilizado uma bomba peristáltica modelo MASTERFLEX C/L, onde foi medido sua velocidade de bombeamento máximo e mínima. Sua velocidade máxima é de 13 micro litros por minuto e sua velocidade mínima é de 1 micro litros por minuto.

Figura 42: Bomba Peristáltica modelo MAS C/L

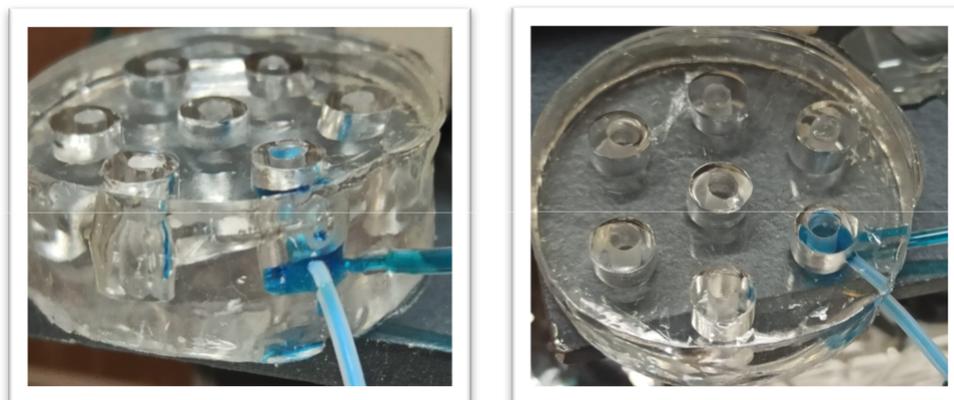


Fonte: Próprio Autor.

Um problema decorrente nos sistemas fluídicos são as indesejáveis bolhas de ar, que em excesso podem dificultar a passagem do composto orgânico e aprisionar o composto em áreas indesejáveis.

Por isso, foi fabricado um dispositivo feito de PDMS para eliminar essas bolhas de ar e permitir que o sistema funcione da maneira adequada.

Figura 43: Dispositivo de aprisionamento de bolhas



Fonte: Próprio Autor.

O funcionamento do dispositivo é muito simples, o líquido passa pelo reservatório onde a bolha de ar é aprisionada e impedida de sair da câmara onde fica confinada e quando o líquido sai do reservatório a bolha acaba ficando nele e o líquido ficando sem as bolhas.

4.6.1-Composição do composto orgânico

O composto orgânico que escolhemos para fotodegradação é o azul de metileno $C_{16}H_{18}N_3SCL_3H_2O$,. aA concentração que usamos neste trabalho foi de 0,0718g diluído em 220 ml de água deionizada.

Podemos perceber que o composto tem uma coloração azulada o que nos permite obter uma boa visualização quando o composto estiver sendo degradado e mudando sua coloração.

Imagem 44: Azul de metileno



Fonte: Próprio Autor.

4.7-Analise da Fotodegradação do Composto Orgânico

Nessa parte do trabalho realizamos teste no dispositivo microfluídico analisando sua capacidade de fotodegração. Utilizamos um cronometro para medir o tempo que o dispositivo microfluídico demora a degradar o composto orgânico.

Para isso fabricamos três dispositivos com diferentes configurações para analisar sua eficiência fotocatalítica.

4.7.1-Dispositivo Microfluídico Um

Para iniciar o teste no primeiro dispositivo microfluídico, é necessário coloca-lo no suporte de alumínio como ilustrado abaixo. Esse suporte é responsável pela fixação do dispositivo numa posição fixa

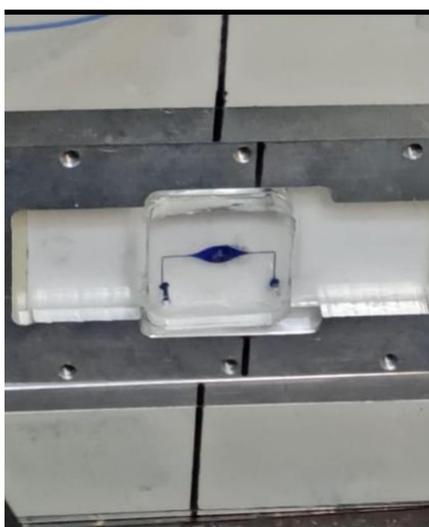
Imagem 45: Suporte para dispositivo microfluídico



Fonte: Próprio Autor.

Inserimos as mangueiras nos microcanais e utilizando a bomba peristáltica para bombear o líquido azulado para dentro do dispositivo. Nesse primeiro teste não realizamos a circulação do líquido, deixamos a solução preencher por completo os microcanais de uma extremidade a outra, ou seja, deixando a solução estanque.

Imagem 46: Dispositivo microfluídico com a solução em estanque



Fonte: Próprio Autor.

Com a fonte que emite a radiação configurada na tensão ideal para realizar o procedimento, mostrado no 3.9-Ajuste do equipamento fotoelétrico do trabalho. Encostamos a fonte de luz no suporte como mostrado na figura abaixo e começamos a realizar o primeiro teste de degradação fotocatalítica.

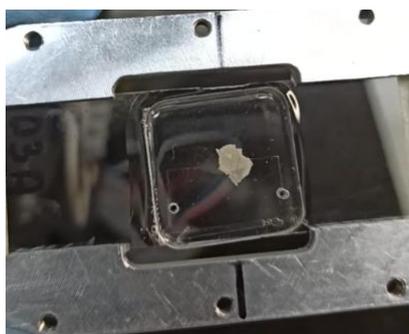
Figura 47: Dispositivo microfluídico em funcionamento



Fonte: Próprio Autor.

Cronometramos o experimento e depois de 20 minutos foi observado na imagem abaixo, que o composto orgânico foi completamente degradado, ou seja, a coloração azulada do azul de metileno fica transparente e com isso constatamos que o dispositivo microfluídico foi capaz de realizar a fotodegradação do composto azul de metileno.

Figura 48: Dispositivo microfluídico depois da degradação do composto orgânico.

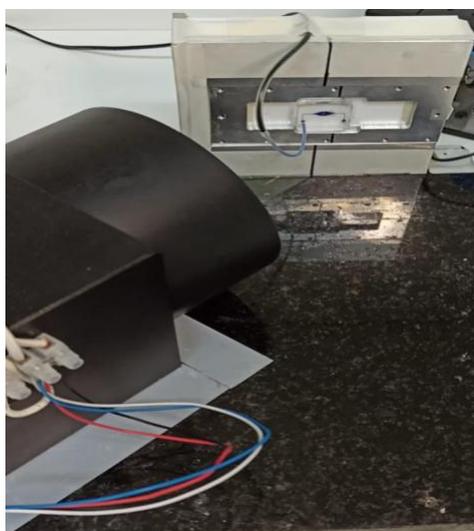


Fonte: Próprio Autor.

4.7.2-Dispositivo Microfluídico Dois

Neste segundo dispositivo microfluídico foi utilizada uma configuração diferente para se obter uma visualização melhor do processo. Como o primeiro dispositivo fica totalmente coberto, configuramos nesse segundo dispositivo uma forma de analisar a fotodegradação sem que ele perca sua eficiência fotocatalítica.

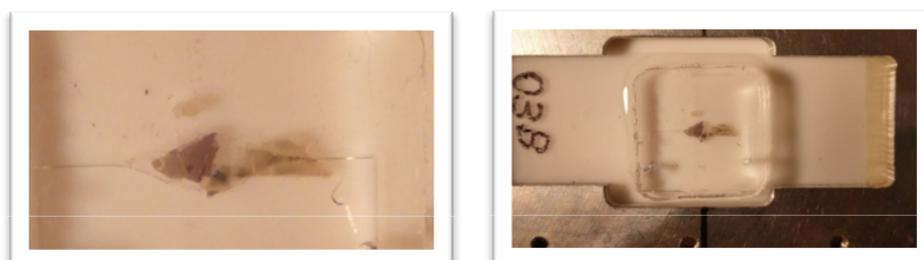
Figura 49: Configuração do segundo dispositivo microfluídico



Fonte: Próprio Autor.

Foi posicionado a fonte que emite radiação num ângulo de 45° e posicionado à uma distância de 12,7 cm do dispositivo microfluídico. Para isso, foi preciso configurar a fonte novamente utilizando a célula fotovoltaica para respeitar a condição AM1,5.

Figura 50: Resultados da fotodegradação do segundo dispositivo microfluídico



Fonte: Próprio Autor.

Nessa configuração o composto orgânico foi degradado em 45 minutos, percebemos que a membrana em algumas regiões mais escuras, isso se deve ao fato da presença de uma bolha de ar que dificultou a degradação do composto orgânico nessa região.

4.7.3-Dispositivo Microfluídico Três

O terceiro dispositivo microfluídico foi utilizado uma configuração totalmente diferente das anteriores, foi utilizada a bomba peristáltica para circulação do líquido e para realizar a fotodegradação do composto orgânico fluído.

O sistema foi colocado dentro de uma caixa de papelão para isolar a radiação ultravioleta emitida. Nessa nova configuração, todo o sistema foi distribuído para concentrar a emissão de luz ultravioleta para o dispositivo microfluídico.

Nas imagens abaixo, podemos observar a estrutura onde foi colocado todo o sistema do dispositivo microfluídico tentando compactar da melhor maneira possível.

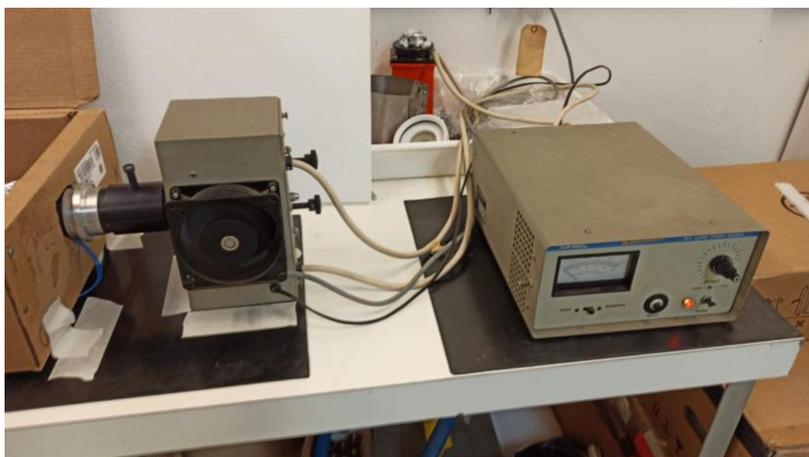
Figura 51: Estrutura do terceiro dispositivo microfluídico



Fonte: Próprio Autor.

Foi utilizado uma fonte de luz, do modelo ORIEL também ajustada para condição AM1,5. Podemos observar abaixo que a caixa contém um buraco onde foi encaixado o sistema para que a amostra receba a luz ultravioleta.

Figura 52: Fonte de luz que emite à luz ultravioleta



Fonte: Próprio Autor.

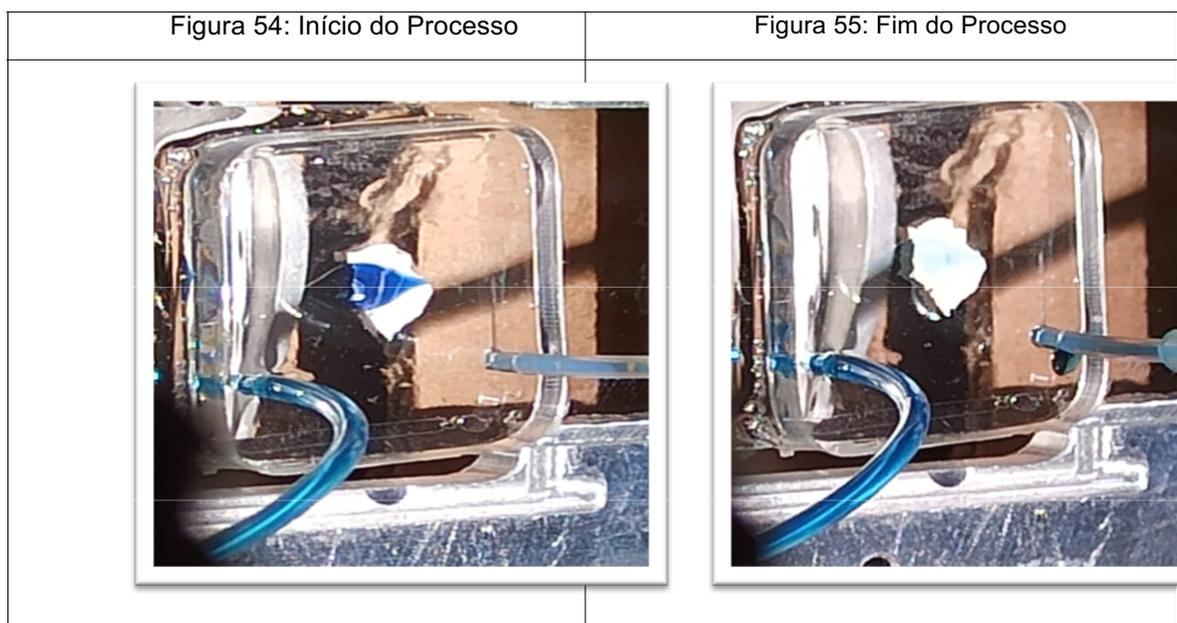
Na figura 53 visualizamos onde é fixado o dispositivo microfluídico. Observamos as mangueiras já conectadas nos microcanais permitindo o bombeamento do composto orgânico num sistema fechado e o sistema que será responsável pela eliminação das bolhas de ar. A bomba peristáltica se encontra fora da caixa, porque essa bomba não pode ser aquecida pela luz ultravioleta.

Figura 53: Fonte de luz que emite luz ultravioleta



Fonte: Próprio Autor.

É fechada a caixa e ligada a bomba peristáltica para bombear 25 micro litros do composto orgânico. Por fim ligamos a luz ultravioleta e com um buraco feito na caixa especialmente para visualização do processo iniciamos a análise da eficiência do dispositivo microfluídico.

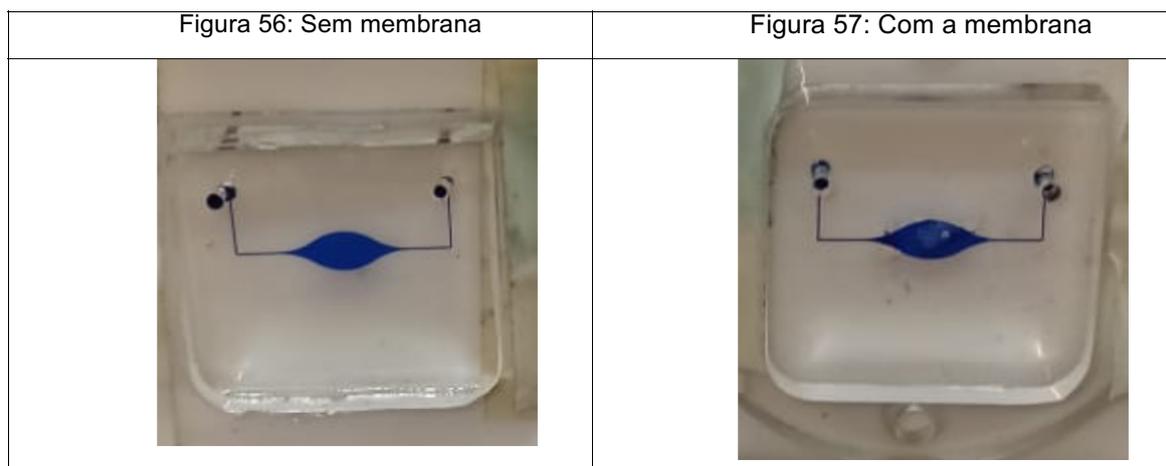


Fonte: Próprio Autor.

Como estamos trabalhando com um volume muito maior do composto orgânico, isso requer muito mais da habilidade fotocatalítica do dispositivo, já que para ele seja capaz de degradar uma quantidade maior de composto orgânico é necessário uma área maior do dispositivo, o processo no total durou 2 horas e 30 minutos de processo. Podemos concluir que se deixarmos um tempo ainda maior para que a amostra seja capaz de fotodegradar totalmente o composto orgânico. Mas para objetivos estipulados para esse trabalho, concluímos que eles foram atingidos.

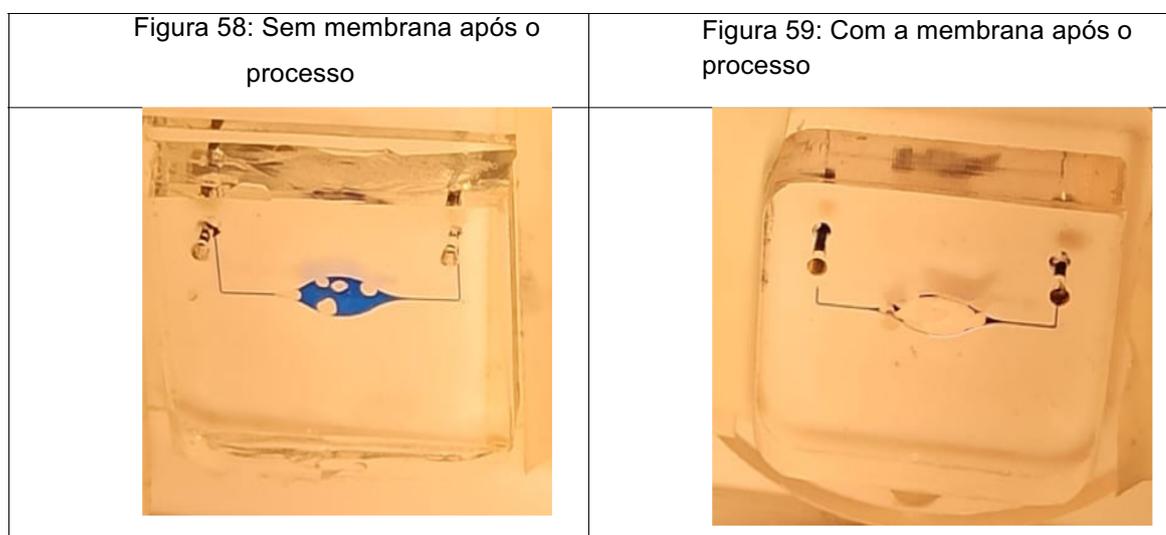
4.8-Estudo da emissão de calor para evaporação da solução orgânica

Um dos estudos para testar a habilidade fotocatalítica da membrana de nanotubos de óxido de titânio é o teste entre uma amostra com a membrana de TiO_2 e outra sem. Justamente para testar o quanto a emissão de calor da luz ultravioleta influencia no processo de fotodegradação.



Fonte: Próprio Autor.

As condições do processo foram as mesmas do primeiro dispositivo microfluídico citado no trabalho de maneira que as duas amostras recebam a luz ultravioleta com a mesma intensidade.



Fonte: Próprio Autor.

Após 20 minutos de processo, constatamos que a amostra sem a membrana de nanotubos foi capaz de evaporar um pouco da solução, já na amostra com a membrana de nanotubos em 20 minutos a solução foi totalmente degradada.

Concluimos que mesmo com um cooler resfriando o sistema de emite a luz o efeito da temperatura é algo a se considerar, mas podemos afirmar que seu efeito ajuda muito pouco na fotodegradação do composto

orgânico, ainda mais se fizéssemos o teste na condição do terceiro dispositivo microfluídico citado nesse trabalho.

5. Conclusão

Para a primeira etapa do projeto foi estipulado obter uma membrana de nanotubos de óxido de titânio com dimensões controlada para implementar no dispositivo microfluídico, ou seja, variando os parâmetros de concentração de água deionizada e concentração de fluoreto de amônio em função do tempo. É concluído que para implementar no dispositivo microfluídico a membrana de nanotubos de óxido de titânio é amostra 18 com a concentração de 4,5 g de fluoreto de amônio, 10 ml de água deionizada e mantendo a concentração 624 ml de fluoreto de amônio. Controlando esse parâmetros e mantendo uma tensão constante de 80V aplicado na lâmina de titânio é possível a obtenção de uma membrana de 6,354 micrometros que apresenta um comprimento ótimo para realizar as experiências em microfluídica.

Na implementação da membrana de nanotubos com o dispositivo de matriz polimérica (PDMS) é necessário diminuir o estresse da membrana de nanotubos. Uma das formas é quando a membrana for destacada do substrato de titânio, utilizar uma seringa para retirada do líquido de forma vagarosa.

Por fim, foi verificado três tipos de configuração para o dispositivo microfluídico. No primeiro foi constatado que configurando o sistema que emite a luz de intensidade solar na condição de AM 1,5 o sistema de degradação do composto orgânico demora 20 minutos para remover a coloração azulada em estado estanque, ou seja, parada. No segundo sistema as condições são parecidas, a única diferença foi que o sistema que simula o sol é colocado em um ângulo de 45° para verificar sua eficiência fotocatalítica e a degradação acontece em 30 minutos. No último sistema o composto orgânico é colocado em circulação com auxílio de uma bomba peristáltica. A experiência demora 2 horas e 30 minutos para se observar as primeiras diferenças na coloração do composto mudar, a demora do processo se deve pela concentração do composto orgânico ser maior. Uma das forma de se resolver é aumentar a área para acontecer a degradação, ou seja, aumentar as dimensões da membrana ou fabricar mais dispositivos e coloca-los em série.

6. Referências

- [1] PELAEZ, M.; et. al. **A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications.** Applied Catalysis B: Environmental 125 (2012) 331-349.
- [2] AHMADI, M; et. al. **Study of different parameters in TiO₂ nanoparticles formation.** Journal of Minerals and Materials and Engineering 5 (2011), 87-93.
- [3] Damas, R; et. Al. **Comparative analysis of electrochemical anodization of α -Ti e β -TiNi substrates to achieve titania nanotubes formation.**
- [4] YAO, B. D.; CHAN, Y. F.; ZHANG, X. Y.; ZHANG, W. F.; YANG, Z. Y.; WANG, N. **Formation mechanism of TiO₂ nanotubes.** Applied Physics Letters 82 (2003), 281-283.
- [5] MICHAJLOWSKI, A.; ALMAWLAWI, D.; CHENG, G.; MOSKOVITS, M. **Highly regular anatase nanotubule arrays fabricated in porous anodic templates.** Chemical Physics Letters 349 (2001) 1-5.
- [6] TIAN, Z. R.; VOIGT, J. A.; LIU, J.; MCKENZIE, B.; XU, H. **Large oriented arrays and continuous films of TiO₂-based nanotubes.** Journal of the American Chemical Society 125 (2003), 12384-12385.
- [7] FRAGA, T. M. **Produção de nanotubos de TiO₂ visando sua aplicação em células solares.** Dissertação de mestrado em engenharia elétrica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, (2012).
- [8] ALBERTIN, K. F.; et. al. **Study of TiO₂ nanotubes for sensor and integrated devices.** Precision Instrument and Mechanology, v. 2, (2013), p. 114-121.
- [9] FRAGA, T. M.; et. al. **TiO₂ nanotubes production and characterization.** ECS Transactions, v. 49, (2012), p. 199-205.
- [10] ALBERTIN, K. F.; et. al. **Optimized Ti polishing techniques for enhanced order in TiO₂ NT arrays.** Applied Surface Science, v. 284, (2013), p. 772-779.
- [11] Membranas de Nanotubos de TIO2 visando aplicações na fabricação de sensores e células solares/P.Marques—versão corr. – São Paulo, 2018.
- [12] Bessauer, L.H.; et. al. **Desenvolvimento e Caracterização de Nanotubos de TiO₂ em implantes de Titânio.** (2011).
- [13] GRÄTZEL, M.; et. al. **A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films.** Nature 353 (1991) 737-740.
- [14] GRÄTZEL, M. **Photoelectrochemical cells.** Nature 414 (2001).
- [15] LI, L. L.; et. al. **Detachment and transfer of ordered TiO₂ nanotube arrays for front-illuminated dye-sensitized solar cells.** Energy and Environmental Science 4 (2011) 3420-3425.
- [16] MOHAMMADPOUR, F.; et. al. **High-temperature annealing of TiO₂ nanotube membrane for efficient dye-sensitized solar cells.** Semiconductor Science and Technology 31 (2016) 1-9.
- [17] ZHOU, Q.; et. al. **Applications of TiO₂ nanotube arrays in environmental and energy field: a review.** Microporous and Mesoporous Materials 202 (2015) 22-

35. [60] SHIN, D. H.; et. al. **Wettability changes of TiO₂ surfaces.** *Nanotechnology* 22 (2011) 1-7.
- [18] ZHANG, Z.; et. al. **Transfer and assembly of large area TiO₂ nanotube arrays onto conductive glass for dye sensitized solar cells.** *Journal of Power Sources* 247 (2014) 807-812.
- [19] THOMAS, S.; et. al. **A review on counter electrode materials in dye- sensitized solar cells.** *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 4474-4490.
- [20] HIGASHINO, T.; et. al. **Porphyrins as excellent dyes for dye-sensitized solar cells: recent developments and insights.** *Dalton Transactions* 44 (2015) 448- 463.
- [21] LEE, K.; et. al. **Role of transparent electrodes for high efficiency TiO₂ nanotube based dye-sensitized.** *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 16562-16566.
- [22] HENDRY, E.; et. al. **Local field effects on electron transport in nanostructured TiO₂ revealed by terahertz spectroscopy.** *Nano Lett.*, Vol. 6, No. 4 (2006).
- [23] RÓZ, A. L.; et. al. **Grandes áreas da nanociência: princípios e aplicações.** *Coleção Nanociência e Nanotecnologia*, 1 ed., V.2 (2015).
- [24] HARA, K.; et. al. **Dye-sensitized solar cells.** *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Second Edition (2011) 642-674.
- [25] GRIMES, C. A.; MOR, G. K. **TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties, and applications.** Springer (2009).
- [26] REGONINI, D. **Anodized TiO₂ nanotubes: synthesis, growth mechanism and thermal stability.** Degree of Doctor of Philosophy, submitted in September (2008).
- [27] GHICOV, A.; SCHMUKI, P. **Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO_x structures.** *Chemical Communications* (2009) 2791–2808.
- [28] ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. **TiO₂ nanotubes: synthesis and applications.** *Angew. Chem. Int.* 50 (2011), 2904-2939.
- [29] SUL, Y-T.; et. al. **Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition.** *Biomaterials* 23 (2002) 491-501.
- [30] HUO, K.; et. al. **Fabrications, modification, and biomedical applications of anodized TiO₂ nanotube arrays.** *RSC Advances* 4 (2014) 17300-17324.
- [31] PARAMASIVAM, I.; et. al. **A review of photocatalysis using self-organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures.** *Small* 20 (2012) 3073-3103.
- [32] ROY, P.; et. al. **Size-selective separation of macromolecules by nanochannel titania membrane with self-cleaning (declogging) ability.** *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 7893-7895.
- [33] LIU, G.; et. al. **Progress on free-standing and flow-through TiO₂ nanotube membranes.** *Solar Energy Materials&Solar Cells* 98 (2012) 24-38.

- [34] R. Treusch et al, J. Appl. Phys. 86, 88 (1999).
- [35] A. Curioni et al, Appl. Phys. Lett. 72, 1575 (1998).
- [36] G. Kalyuzhny, M. Buda, J. McNeill, P. Barbara, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. In press (2003).
- [37] J.R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D.
- [38] H. Aziz, Z. Popovic, S. Xie, A. Hor, N. Hu, C. Tripp, G. Xu, App. Phys. Lett. 72 (1998) 756.
- [39] ROBERTA L. ZIOLI E Wilson F.Jardim et. al FOTODEGRAÇÃO DE COMPOSTO ORGÂNICO PUC-RIO(1998)
R. Bianchi, Tese de Doutorado, IFSC-USP (2002).
- [40] G.M. Credo, G.M. Lowman, J.A. Aro, P.J. Carson, D.L. Winn, S.K. Buratto, J. Chem. Phys. 112 (2000) 7864.
- [41] Produção, Caracterização Morfológica e Nitretação de Nanotubos de TiO₂/ T.S. Bonelli—versão corr. – São Paulo, 2017.
- [42] Membranas de Nanotubos de TiO₂ visando aplicações na fabricação de sensores e células solares/P.Marques—versão corr. – São Paulo, 2018.
- [43] SMITH, Y. R.; RAY, R. S.; CARLSON, K.; et al. Self-ordered titanium dioxide nanotube arrays: anodic synthesis and their photo/electrocatalytic applications. *Materials* 6 (2013).
- [44] KOWALSKI, D.; et. al. TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: self-organized formation and applications. *Nano Today* 8 (2013) 235-264.
- [45] MOHAMED, A. E. R.; ROHANI, S. Synthesis of titania nanotube arrays by anodization. *AIDIC Conference Series*, Vol. 9 (2009).
- [46] Membranas de Nanotubos de TiO₂ visando aplicações na fabricação de sensores e células solares/P.Marques—versão corr. – São Paulo, 2018.
- [47] “Produção de nanotubos de TiO₂ visando sua aplicação em Células solares, Mestrado de Tiago Marques Fraga, defendido em 2012 no Depto, d Eng. De Sistemas Eletrônicos , Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [48] Crescimento de nanotubos de TiO₂ sobre ligas de Ti-Cu para aplicação em fotocatalise.
- [49] Desenvolvimento e caracterização de nanotubos de TiO₂ em implantes de titânio/Luciano Herbstrith Bessauser-UCRGS 2011.
- [50] Agudelo, Natalia Andrea; Pérez, León Dario («Synthesis and Characterization of Polydimethylsiloxane end-Modified Polystyrene from Poly(Styrene – co – Vinyltriethoxysilane) Copolymers». *Materials Research*. **19** (2): 459–465 11 de março de (2016).

- [51] WASILKOSKI, CLEUZA. *COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOSUFPR(2020)*.
- [52] Courtney, Thomas H). *Mechanical Behavior of Materials 2nd ed. Reimp ed. New Delhi: McGraw Hill Education (India) (2013)*.
- [53] Sean E.Shaheen, Chistoph J.B. e N. Serdar Sariciftci. Células solares de plátisco orgânico 2,5% eficientes(2001).

