

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

POSMAT

Cléber Aparecido Rocha Dantas

**FABRICAÇÃO DE MICROCANAIS PARA INTEGRAÇÃO DE
UMA “LÍNGUA ELETRÔNICA” EM UM SISTEMA
LAB-ON-A-CHIP**

SOROCABA

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Cléber Aparecido Rocha Dantas

**FABRICAÇÃO DE MICROCANAIS PARA INTEGRAÇÃO DE UMA
“LÍNGUA ELETRÔNICA” EM UM SISTEMA LAB-ON-A-CHIP**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Caracterização de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Antonio Riul Jr.

SOROCABA

2009

Dantas, Cléber Aparecido Rocha.

Fabricação de microcanais para integração de uma
"língua eletrônica" em um sistema lab-on-a-chip /
Cléber Aparecido Rocha Dantas, 2009.

60 f.

Orientador: Antonio Riul Júnior

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciência, Bauru; Faculdade de
Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2009

1. Lab-on-a-chip. 2. Língua eletrônica. 3.
Microfluídica. 4. Filme automontado. I. Universidade
Estadual Paulista. Faculdade de Ciência. Faculdade de
Ciências e Tecnologia. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CLÉBER APARECIDO ROCHA DANTAS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 25 dias do mês de junho do ano de 2009, às 14:00 horas, no(a) Laboratório de Física - UFSCar/Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR do(a) Campus de Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. CLEBER RENATO MENDONCA do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ do(a) Campus Experimental / UNESP / Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de CLÉBER APARECIDO ROCHA DANTAS, intitulado "FABRICAÇÃO DE MICROCANAIS PARA INTEGRAÇÃO DE UMA "LÍNGUA ELETRÔNICA" EM UM SISTEMA "LAB-ON-A-CHIP"". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR

Prof. Dr. CLEBER RENATO MENDONCA

Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ

*Dedico este trabalho de mestrado aos meus pais
Izac Dantas de Oliveira e Helena R. M. Dantas, e
a todos aqueles que acreditaram em mim.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a DEUS pela “força e paz de espírito” nos momentos mais difíceis.

Ao pessoal do Laboratório de MicroFabricação: Ângelo Gobbi, Maria Helena e André Almeida, que além de compartilharem seus conhecimentos e equipamentos, essenciais para o desenvolvimento deste trabalho, me acolheram de braços abertos durante os períodos que passei no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS), em Campinas.

Aos professores do DFQB: Dr. José A. Giacometti, Dr. Carlos J.L. Constantino e Dr. Aldo E. Job, por disponibilizarem seus laboratórios e equipamentos. Aos demais professores, funcionários e amigos da UNESP de Presidente Prudente, com os quais convivi nesta fase da minha vida.

Em especial agradeço ao meu orientador, o prof. Dr. Antonio Riul Jr, pela confiança, paciência e apoio ao longo destes últimos anos e, principalmente, pelo exemplo de educação e humildade: ao invés de uma “bronca”, ele “nos mostra o erro” com um discurso gentil!

– VALEU TOTÓ!

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos (IMMP), pelo apoio financeiro.

DANTAS, C. A. R. **Fabricação de microcanais para integração de uma “língua eletrônica” em um sistema lab-on-a-chip**. 2009. 60f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT de Presidente Prudente, Sorocaba, 2009.

RESUMO

Fabricamos neste trabalho microcanais em uma matriz de PDMS para otimização de uma configuração que permita, futuramente, a inserção de eletrodos interdigitados no interior dos mesmos para a integração da “língua eletrônica” que estamos trabalhando ao longo dos últimos anos com dispositivos “lab-on-a-chip”. O objetivo final é a fabricação de um sensor “tongue-on-a-chip”, não havendo nada similar na literatura até o presente momento, tendo-se em vista, principalmente, o potencial de aplicação de ambos dispositivos (“língua eletrônica” e “lab-on-a-chip”). Neste sentido, esta dissertação torna-se uma chave importante para o desenvolvimento de uma tecnologia nova e com forte apelo comercial. Como a fabricação dos microcanais envolve técnicas e equipamentos de litografia que não dispomos em nossos laboratórios, estendemos colaborações com o laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS – através de um projeto específico nessa linha de atuação), onde fabricamos os microcanais e eletrodos interdigitados envolvidos neste trabalho. Como é a primeira vez que a microfluídica está sendo aplicada em dispositivos do tipo “língua eletrônica”, tivemos um trabalho minucioso de verificação das melhores condições envolvidas na fabricação dos dispositivos. As medidas em fluxo no interior dos microcanais mostraram-se mais rápidas e eficientes que as estáticas utilizadas anteriormente, e, adicionalmente à redução no volume das amostras analisadas com os microcanais, necessitamos ainda de um refinamento para aplicações futuras (análises clínicas e biológicas, controle ambiental, análise de bebidas...), pois o maior empecilho encontrado até o momento tem sido a selagem do dispositivo devido à deposição de filmes ultrafinos sobre os eletrodos metálicos, que esperamos resolver em trabalhos futuros.

Palavras-chave: lab-on-a-chip; língua eletrônica; microfluídica; filmes automontados.

DANTAS, C. A. R. **Fabricação de microcanais para integração de uma “língua eletrônica” em um sistema lab-on-a-chip**. 2009. 60f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT de Presidente Prudente, Sorocaba, 2009.

ABSTRACT

In this work microchannels were fabricated in a PDMS matrix to optimize a configuration that allows, in future works, the insertion of interdigitated electrodes into the microchannel for the integration of the *electronic tongue* that we have been working in the last couple of years with *lab-on-a-chip* devices. The final goal is the fabrication of a *tongue-on-a-chip sensor*, having nothing similar in the literature up to date, bearing in mind the high potential of application of both devices (*electronic tongue* and *lab-on-a-chip*). In that sense, this Msc work becomes an important key to the development of a new technology with strong commercial appeal. As the microchannel fabrication needs equipments and techniques not available in our laboratory, we extend the collaboration with the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS – throughout a specific project in this area) where the microchannels and interdigitated electrodes were fabricated. As it is the first time microfluidic is applied in *e-tongue* sensors, we did a detailed work verifying the best conditions involved in the device fabrication. Flow measurements inside the microchannels shown to be faster and more efficient than the static ones previously made, and, besides the volume reduction of the samples analysed with the microchannels, we still need a refinement for future applications (clinical and biological analysis, environmental control, beverage analysis, ...), as the major problem has been the sealing of the device due to the deposition of ultra-thin films onto the interdigitated electrodes, which we hope to solve in future works.

Keywords: lab-on-a-chip; electronic tongue; microfluidic; self-assembled films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da impedância elétrica no plano complexo.....	17
Figura 2 – Diagrama esquemático da Capacitância total <i>versus</i> Frequência.	19
Figura 3 – Estrutura química do <i>polidimetilsiloxano</i> (PDMS).....	21
Figura 4 – Estrutura química da quitosana.	22
Figura 5 – Estrutura química do polipirrol.	22
Figura 6 – Esquema geral de fabricação de um eletrodo interdigitado (IDE).....	25
Figura 7 – Preparo do PDMS.	27
Figura 8 – Montagem do conjunto para a fabricação dos microcanais.	27
Figura 9 – Cura do PDMS: transição líquido → sólido.	28
Figura 10 – Delaminação: retirada da placa de PDMS do molde de SU-8.	28
Figura 11 – Foto do equipamento de plasma de O ₂ utilizado na selagem dos chips.....	29
Figura 12 – Representação esquemática do processo de automontagem: fabricação de uma bicamada.....	30
Figura 13 – Representação esquemática de um microeletrodo cortado por um microcanal de largura L.	34
Figura 14 – Chip composto por dois eletrodos interdigitados e um microcanal. Ao lado direito, curvas de “capacitância em função da frequência”, obtidas com o Solartron 1260A..	36
Figura 15 – Chip (A) conectado ao impedancímetro (B) através de uma interface dielétrica (C).....	37
Figura 16 – Solartron vs. Interface: medidas estáticas.....	37
Figura 17 – Inclusão de uma bomba de vácuo ao setup experimental utilizado nas medidas elétricas.....	38
Figura 18 – Detalhe da conexão do chip à interface dielétrica e à bomba de vácuo.....	39
Figura 19 – Influência do comportamento do fluxo na resposta elétrica.	39
Figura 20 – Medidas estáticas vs. fluxo.....	41
Figura 21 – Variação temporal da capacitância.....	41
Figura 22 – Medidas de impedância elétrica realizadas em três eletrodos (L, M e R) antes e após o processo de limpeza.	43
Figura 23 – Medidas de UV-vis referentes à deposição de um “filme ruim” de PAH/PPy.....	44
Figura 24 – Medidas elétricas após deposição de 5 bicamadas de um “filme ruim” de PAH/PPy.....	45

Figura 25 – Espectros UV-vis retirados a cada camada da deposição do filme LbL de PAH/PPy.....	46
Figura 26 – Relação entre o número de camadas depositadas e a absorbância em 229 nm para um filme LbL de PAH/PPy.	46
Figura 27 – Processo de lavagem do filme LbL de PAH/PPy.....	47
Figura 28 – Deposição de cinco bicamadas de Quit/PSS acompanhada através de medidas de espectroscopia de absorção UV-vis.....	48
Figura 29 – Absorbância em 230,05 nm em função do número de camadas Quit e PSS depositadas.	48
Figura 30 – Processos de lavagem de um filme LbL de Quit/PSS seguidos por medidas de absorção UV-vis.	49
Figura 31 – Chip “não-selado” contendo eletrodos cobertos com filmes poliméricos.	49
Figura 32 – Medidas elétricas após a deposição dos filmes poliméricos.....	50
Figura 33 – Medidas elétricas com o filme de quitosana/PSS.	51
Figura 34 – Filme de PAH/PPy: água remanescente no microcanal.....	51
Figura 35 – Duplo canal: influência do aumento da área de contato.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Números adimensionais importantes na microfluídica.	14
Tabela II – Materiais e condições de processos fotolitográficos para fabricação dos eletrodos.	24
Tabela III – Materiais e condições de processos fotolitográficos UV: fabricação do molde dos microcanais.	26
Tabela IV – Dimensões dos microeletrodos.	33

SUMÁRIO

1 – Introdução.....	12
2 – Fundamentos Teóricos.....	14
2.1 <i>Números adimensionais na microfluídica.....</i>	14
2.2 <i>O número de Reynolds.....</i>	15
2.3 <i>Espectroscopia de impedância elétrica.....</i>	17
2.4 <i>Medidas elétricas.....</i>	18
3 – Materiais e Métodos.....	21
3.1 <i>Polímeros utilizados.....</i>	21
3.2 <i>Fabricação dos chips.....</i>	23
3.2.1 <i>Fotolitografia.....</i>	23
3.2.2 <i>Eletrodos interdigitados.....</i>	24
3.2.3 <i>Fabricação dos microcanais em PDMS.....</i>	26
3.2.4 <i>Selagem do dispositivo.....</i>	28
3.2.5 <i>Processo de limpeza dos eletrodos.....</i>	29
3.3 <i>Fabricação de filmes ultrafinos.....</i>	30
3.3.1 <i>Técnica de automontagem.....</i>	30
3.3.2 <i>Preparo dos polieletrólitos.....</i>	31
3.3.3 <i>Fabricação dos filmes LbL.....</i>	32
4 – Resultados e Discussões.....	33
4.1 <i>Escolha dos designs.....</i>	33
4.2 <i>Medidas elétricas: adaptações no setup experimental.....</i>	35
4.3 <i>Presença da dupla camada nas medidas elétricas.....</i>	40
4.4 <i>Deposição dos filmes LbL.....</i>	42
4.4.1 <i>Um filme que não deu certo.....</i>	43
4.4.2 <i>Filme LbL de PAH/PPy.....</i>	45
4.4.3 <i>Filme LbL de Quitosana/PSS.....</i>	48
4.5 <i>Vazamentos.....</i>	49
5 – Conclusões.....	53

Referências	55
Trabalhos científicos produzidos no período.....	57
APÊNDICE: cálculo da constante de cela	59

1 – Introdução

O desenvolvimento da microeletrônica, primeiramente com o transistor e, posteriormente, com a agregação destes em semicondutores, chips de memória e controladores, possibilitou o surgimento de inúmeras máquinas que manipulam informação ao conduzir elétrons através do silício. O resultado foi uma revolução na computação pela enorme redução de espaço, trabalho e tempo necessários para realização dos cálculos. Analogamente, os sistemas microfluídicos abrem portas para a realização simultânea de numerosos experimentos de um modo rápido e com pequeno consumo de reagentes e amostras [1].

Microfluídica é uma definição geral para inúmeros princípios baseados no movimento de pequenas quantidades de líquidos pela ação da gravidade, pressão e eletrocinética, através de canais com dimensões inferiores a 100 μm [2]. Mais especificamente, novas definições amplamente aceitas como *lab-on-a-chip* (LOC, do inglês “*lab-on-a-chip*”) ou *micro total analysis systems* (μ -TAS), vão um passo adiante e combinam o movimento de fluidos com elementos de processamento, reação, mistura e fracionamento de amostras e reagentes [1,2]. Muitas destas tarefas individuais agora podem ser integradas dentro de um esquema complexo e altamente miniaturizado, e, esta tem sido a força motriz para dispositivos LOC mais complexos que, por fim, resultam em um sistema micro-eletromecânico analítico (MEMS, do inglês, *micro-electromechanical systems*) com aplicações ambientais, em diagnósticos clínicos e bioquímica, entre outras [2,3,4,5,6,7].

Embora a maioria dos esforços atuais na microfluídica esteja voltada para dispositivos com aplicações na química, biologia molecular e medicina, existem também aplicações na Física e Engenharia como, por exemplo, em sistemas de controle e condução de calor e geração de energia em displays [1,8]. Nesse sentido, mas cientes da nossa realidade,

pretendemos reunir os conceitos LOC e “*língua eletrônica*”, resultando em um dispositivo inédito que denominamos *tongue-on-a-chip* (TOC).

Apenas para ilustrar, há na literatura trabalhos semelhantes ao que pretendemos fazer, como, por exemplo, a integração de microcanais com medidas de impedância para o monitoramento quantitativo e em tempo real de migração celular, crucial para muitos processos fisiológicos e patológicos que ocorrem no desenvolvimento embrionário, em processos de cicatrização e de resposta imunológica [9]. Em outro trabalho, eletrodos interdigitados em diferentes configurações foram colocados no interior de microcanais e expostos a soluções de NaCl sob iluminação branca. Verificaram que a sensibilidade de resposta dos eletrodos varia com a intensidade de luz incidente devido a efeitos de polarização induzida na interface metálica, demonstrando que tanto a fotossensibilidade quanto a seletividade iônica são afetados pela escolha do material utilizado para selagem do dispositivo [10]. Não muito semelhante, mas igualmente interessante, tem sido o desenvolvimento de dispositivos LOC em tiras de papel para análises em lugares de difícil acesso, visando uma grande quantidade de possíveis aplicações [11]. Por exemplo, marcadores poderiam indicar a presença de doenças infecciosas e dados colorimétricos poderiam ser evidenciados com a utilização de nanopartículas. De qualquer maneira, ressaltamos que o dispositivo que será abordado neste trabalho, apesar de se encontrar ainda em sua infância, não possui análogos no mercado.

2 – Fundamentos Teóricos

2.1 Números adimensionais na microfluídica

Uma imensa variedade de fenômenos físicos ocorre em dispositivos de microfluídica sendo, portanto, necessário avaliar quais fenômenos nos são realmente relevantes. Números adimensionais expressando a relação destes fenômenos fornecem uma base para estimar onde se localiza determinado sistema no universo dos parâmetros da fluídica [1]. Alguns destes números adimensionais estão listados na Tabela I abaixo:

Tabela I – Números adimensionais importantes na microfluídica.

SÍMBOLO	DENOMINAÇÃO	FÓRMULA	ASPECTOS ASSOCIADOS
Re	Reynolds	$\frac{\rho U_0 D}{\eta}$	inercial/viscoso
PE	Péclet	$\frac{U_0 D}{\varphi}$	convecção/difusão
Ca	capilaridade	$\frac{\eta U_0}{\gamma}$	viscoso/interfacial
Wi	Weissenberg	$\tau_p \dot{\gamma}$	tempo de relaxação do polímero / taxa de cisalhamento
De	Deborah	$\frac{\tau_p}{\tau_{\text{flow}}}$	tempo de relaxação do polímero / tempo de escoamento
El	elasticidade	$\frac{\tau_p \eta}{\rho h^2}$	efeitos elásticos/inerciais
Kn	Knudsen	$\frac{\beta}{D}$	escalas micro/macrosscópicas

Tabela adaptada de “Microfluidics: Fluid Physics at the Nanoliter Scale” [1].

Os símbolos na Tabela I correspondem a:

$\rho \rightarrow$ densidade do fluido, $\eta \rightarrow$ viscosidade, $\gamma \rightarrow$ tensão superficial,

$U_0 \rightarrow$ velocidade do fluido, $D \rightarrow$ dimensão característica do canal, $\varphi \rightarrow$ difusividade,

$\tau_p \rightarrow$ tempo de relaxação do polímero, $\tau_{\text{flow}} \rightarrow$ tempo de escoamento,

$h \rightarrow$ altura do canal e $\beta \rightarrow$ comprimento de deslizamento.

Dentre estes, o número de Reynolds (Re) despertou nosso interesse inicial por envolver medidas em fluxo, estando intimamente relacionado ao processo de integração da *língua eletrônica* nos dispositivos LOC. Desta maneira, os demais números adimensionais perdem interesse até o momento, já que:

- o número de Péclet (Pe) está relacionado ao transporte por convecção e difusão, geralmente associado à mistura de dois fluidos;
- a capilaridade (Ca) expressa a importância da tensão interfacial. Forças capilares podem promover o escoamento do fluido através de gradientes de concentração molar, gradientes de temperatura ao longo do microcanal, gradientes de tensão elétrica (campo elétrico) em medidas DC, e, também, através do uso de materiais hidrofílicos e hidrofóbicos na construção do microcanal;
- os números de Deborah (De), Weissenberg (We) e elasticidade (El) descrevem efeitos elásticos devidos à elementos com microestruturas deformáveis, como polímeros;
- por fim, o número de Knudsen (Kn) está associado a efeitos que aparecem quando a aproximação de continuidade perde sua validade, isto é, quando o fluido é composto por moléculas cujas dimensões não podem ser desprezadas.

2.2 O número de Reynolds

A natureza de um escoamento, *laminar* ou *turbulento*, é indicada pelo cálculo do número de Reynolds (Re). A saber, *escoamento laminar* é definido como aquele no qual o fluido se move em camadas, ou lâminas, com cada uma destas se deslizando suavemente sobre outra adjacente. Qualquer tendência para instabilidade e turbulência é amortecida por forças viscosas de cisalhamento que dificultam o movimento relativo entre camadas adjacentes do fluido. Contrariamente, no *escoamento turbulento* as partículas do fluido

movem-se em trajetórias irregulares, com grande troca de quantidade de movimento transversal [12].

O número de Reynolds associado a um duto (canal) que possua *dimensão característica* D é dado por:

$$\text{Re} = \frac{\rho U_0 D}{\eta} \quad (1)$$

na qual, ρ é a *densidade* do fluido que apresenta *viscosidade* η e escoa com *velocidade* U_0 pelo duto.

A dimensão característica D , presente na Eq. (1), às vezes é chamada de *escala genérica de comprimento* [1] e depende da geometria do duto. Para dutos não-circulares, como no caso dos microcanais utilizados neste trabalho, os quais possuem área de seção transversal retangular, o cálculo do *diâmetro hidráulico* (D_h) fornece uma excelente aproximação para a dimensão característica D , sendo definido da seguinte maneira:

$$D_h = \frac{4A}{P} \quad (2)$$

na qual, A é a área de seção transversal do duto e P é o seu perímetro [13]. Note que no caso de um tubo circular, $D_h = 4(\pi R^2)/(2\pi R) = 2R$, ou seja, é igual ao próprio diâmetro do tubo, como era de se esperar.

Escoamentos laminares, sem turbulências, estão presentes em dispositivos de microfluídica, onde, geralmente, os números de Reynolds estão no intervalo entre 10^{-6} e 10 [1].

2.3 Espectroscopia de impedância elétrica

A impedância elétrica (Z), medida em ohms, é definida como a razão entre diferença de potencial $V(t) = V_m \text{sen}(\omega t)$ aplicada aos terminais de um determinado circuito elétrico e o valor medido da corrente resultante $I(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \theta)$:

$$Z(\omega) = \frac{V}{I} \quad (3)$$

na qual, $\omega = 2\pi\nu$ é frequência angular e, ν é a frequência do sinal aplicado.

O conceito de impedância elétrica foi introduzido por Oliver Heaviside na década de 1880 e, em seguida, desenvolvido em termos de fasores e representação complexa por A. E. Kennelly e, especialmente por C. P. Steinmetz [14]. Por levar em consideração a diferença de fase (θ) entre a d.d.p. aplicada (V) e a corrente medida (I), o conceito de impedância é mais abrangente que o de resistência elétrica (R), tornando-se, conseqüentemente, fundamental na engenharia elétrica [14].

Uma vez que a impedância é tratada como uma grandeza complexa, ela pode ser escrita como:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (4)$$

sendo $j \equiv \sqrt{-1}$ o operador imaginário. Na Figura 1 a seguir, é feita a representação da impedância no plano complexo:

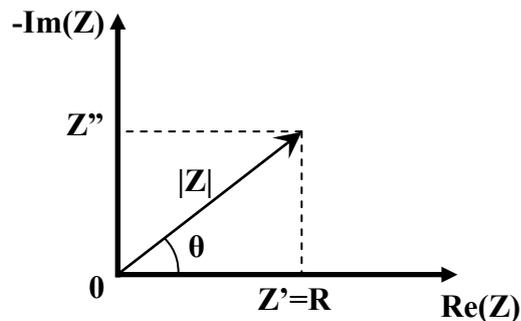


Figura 1 – Representação da impedância elétrica no plano complexo.

Na Figura 1, as duas coordenadas retangulares da impedância são claramente:

$$\operatorname{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cdot \cos \theta \quad \text{e} \quad \operatorname{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \cdot \operatorname{sen} \theta \quad (5)$$

com ângulo de fase

$$\theta = \operatorname{arctg}(Z'' / Z') \quad (6)$$

e módulo

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (7)$$

Das equações acima e da relação de Euler, $\exp(j\theta) = \cos \theta + j \operatorname{sen} \theta$, obtêm-se a impedância em coordenadas polares:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' = |Z| \cdot (\cos \theta + j \operatorname{sen} \theta) \Rightarrow Z(\omega) = |Z| \cdot \exp(j\theta) \quad (8)$$

A impedância elétrica é uma das mais importantes ferramentas na análise e caracterização de materiais e dispositivos, e em muitos casos ela varia com a frequência da tensão aplicada, indicando que essa variação depende das propriedades do líquido ou do sólido analisado. Portanto, se a medida da impedância for feita em uma faixa de frequência adequada é possível relacionar os resultados observados às propriedades físicas e químicas do material estudado [15,16,17].

2.4 Medidas elétricas

Nas medidas realizadas com o sistema de *língua eletrônica* utilizamos eletrodos interdigitados (sensores co-planares), que podem ser associados a capacitores de placas planas paralelas através da Teoria de Transformações Conformacionais (*Theory of Conformal Transformations*, também conhecida como *Conformal Mapping*) [15,18,19]. Devido à analogia com capacitores é natural que nos interessemos pela capacitância (C) do sistema eletrodo/solução. Portanto, uma vez conhecida a impedância, podemos determinar a capacitância da seguinte maneira:

(i) a admitância (Y) é definida como o inverso da impedância, de onde encontramos:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{Z' + jZ''} = \frac{Z' - jZ''}{(Z')^2 + (Z'')^2} = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} - j \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (9)$$

(ii) por outro lado, a admitância pode ser escrita em termos da capacitância (C) e da condutância (G):

$$Y = G + j\omega C \quad (10)$$

(iii) comparando as equações (9) e (10), encontramos:

$$G = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad e \quad \omega C = -\frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (11)$$

resultando em

$$C = -\frac{1}{\omega} \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} = -\frac{1}{2\pi\nu} \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (12)$$

No Sistema Internacional de unidades (S.I.) a capacitância é expressa em *Farad* (F), e um gráfico típico de capacitância em função da frequência nos sistemas que trabalhamos é apresentado a seguir:

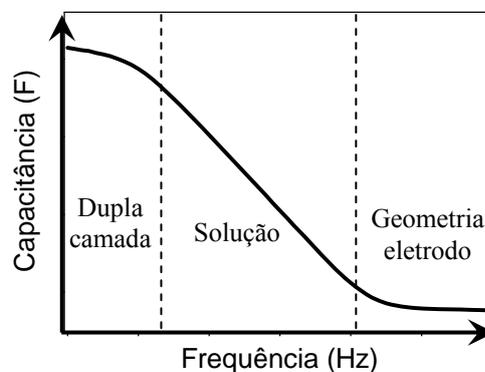


Figura 2 – Diagrama esquemático da Capacitância total *versus* Frequência.

Na Figura 2 estão destacadas três regiões no espectro de capacitância e a dependência da frequência destas regiões pode ser interpretada da seguinte maneira:

- há uma deficiência natural de cargas na interface entre um eletrodo metálico em contato com um eletrólito, e partículas carregadas provenientes da solução ali se acumulam de maneira a manter a neutralidade elétrica da região. Este acúmulo de íons na interface,

formando uma espécie de barreira, recebe o nome de *dupla camada elétrica*, sendo dominante na resposta elétrica do sistema em baixas frequências [15];

- na faixa de frequências intermediárias, a resposta elétrica do sistema é atribuída à resistência (R_{sol}) da solução analisada [15,20]. Adicionalmente, a presença de algum filme ultrafino como, por exemplo, os polímeros utilizados neste trabalho, tem maior importância na região entre 100 Hz – 10 kHz devido à forte interação filme/solução [15,20,21];

- por fim, a região de frequências elevadas é dominada pela geometria do eletrodo [20], sendo a capacitância nesta região conhecida como “capacitância geométrica”, com seu módulo diretamente proporcional à *constante de cela*[†] do eletrodo.

Todas as medidas elétricas realizadas neste trabalho foram efetuadas com o analisador de impedância Solartron, modelo 1260A, no Departamento de Física, Química e Biologia da UNESP de Presidente Prudente.

[†] Veja o apêndice sobre o cálculo da constante de cela via Teoria de Transformações Conformacionais.

3 – Materiais e Métodos

3.1 Polímeros utilizados

O material escolhido para a fabricação dos microcanais foi o *polidimetilsiloxano* (PDMS), por ser amplamente citado na literatura em diversas aplicações [22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32]; sua estrutura química encontra-se ilustrada na Figura 3.

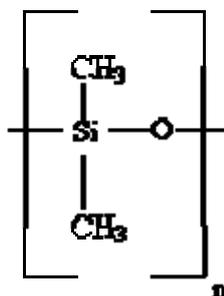


Figura 3 – Estrutura química do *polidimetilsiloxano* (PDMS).

Sob a ação de um catalisador (agente de cura) e aquecimento o PDMS torna-se um elastômero [33]. Durante a transição de líquido para sólido o PDMS molda-se às imperfeições e estruturas da superfície onde está sendo depositado, e essa propriedade faz com que ele seja muito interessante para aplicações em microfluídica por reproduzir fielmente os moldes construídos através do processo de fotolitografia [22]. Além de ser um material barato com excelentes propriedades ópticas [23], ele também é compatível com muitos ensaios biológicos [24]. Portanto, vem sendo amplamente utilizado na selagem de dispositivos de microfluídica [25,26,27], em terminais conectores [28] e como base para a fabricação dos próprios microcanais [29,30,31,32].

A quitosana (Quit) é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, sendo um derivado da quitina, que é um polímero natural encontrado nas paredes celulares dos fungos, leveduras, insetos e, principalmente, nas carapaças de crustáceos, notadamente camarão, lagosta e caranguejo [34]. Na Figura 4 está ilustrada a estrutura química da quitosana.

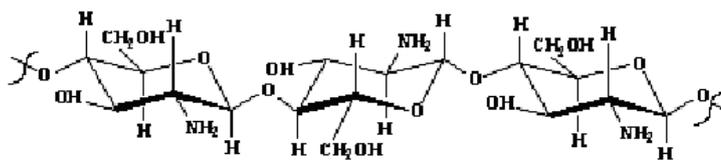


Figura 4 – Estrutura química da quitosana.

O interesse na quitosana provém de seu baixo custo e abundância na natureza, sendo um material potencialmente ativo quanto à capacidade de complexação com íons metálicos, mostrando ótima sensibilidade na diferenciação de paladares para a aplicação, na forma de filme ultrafino, em um sensor do tipo “*língua eletrônica*” [35,36]. O material foi extraído e purificado da casca de camarões pelo Dr. David S. dos Santos Jr. (Universidade de Montreal – Canadá).

O outro material escolhido para a fabricação de filmes ultrafinos foi o polipirrol (PPy). O PPy é um polímero que graças à conjugação na cadeia polimérica, alternância entre ligações simples e duplas (Figura 5), une as propriedades mecânicas dos polímeros convencionais com as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas de materiais condutores e/ou semicondutores [37].

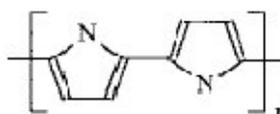


Figura 5 – Estrutura química do polipirrol.

Uma vantagem na utilização do PPy é que o seu filme polimérico gera um aumento de sensibilidade em alguns sensores, podendo ainda, em alguns casos, suprimir o efeito de reações interferentes [37,38]. O PPy utilizado foi obtido da Aldrich (5% de massa em água).

3.2 Fabricação dos chips

3.2.1 Fotolitografia

A técnica de fotolitografia reproduz padrões em diferentes escalas, designs e geometrias em aplicações diversas de microeletrônica utilizando luz. Desenvolvida inicialmente para reprodução de gravuras e fotografias, atualmente tem vasta aplicação na área de fabricação de componentes de sistemas microfluídicos [39]. Nesta técnica, uma resina sensível à luz (fotoresiste) é espalhada uniformemente sobre um substrato com o auxílio de um equipamento de rotação (*spinner*). Posteriormente, o fotoresiste é exposto a uma determinada radiação (UV, no nosso caso), na qual a resina sensibilizada adquire o formato do padrão desejado. A seguir estão listadas, de maneira mais detalhada, as etapas envolvidas no processo de fotolitografia:

1^a – Limpeza do substrato: processo fundamental, pois na escala de 10^{-6} m pequenas impurezas podem interferir no processo, além da resina fotossensível não ter boa aderência sobre superfícies sujas;

2^a – *Spin coating*: consiste na aplicação do fotoresiste e espalhamento uniforme do mesmo mediante o uso de um equipamento de rotação (*spinner*);

3^a – Aquecimento Pré-Exposição: tratamento térmico feito para a remoção do solvente do fotoresiste;

4^a – Exposição à luz UV: o fotoresiste é submetido à radiação UV e sua estrutura é sensibilizada adquirindo a imagem do padrão desejado através do uso de uma “máscara[‡]”;

5^a – Revelação: o fotoresiste é imerso em uma solução química, denominada revelador, que, ou “dissolve” as áreas que não foram polimerizadas, ou “dissolve” as regiões que sofreram decomposição – dependendo do fotoresiste utilizado.

[‡] Todas as máscaras utilizadas neste trabalho foram desenhadas pelo próprio aluno usando um software apropriado (AutoCAD 2004), cujas fotoplotagens foram realizadas por uma empresa especializada (DGM Design, Curitiba/PR, Brasil).

Para esclarecer a 4ª e a 5ª etapas, tomamos como o exemplo o SU-8, que é um “fotoresiste negativo”. Neste caso, as regiões atingidas pela luz UV durante a exposição sofrem polimerização e, portanto, não são removidas durante a revelação. Por outro lado, se utilizarmos um “fotoresiste positivo”, a região exposta à radiação UV sofrerá decomposição e será removida pelo revelador [40].

Ao final das etapas supracitadas, o substrato apresentará regiões cobertas com fotoresiste e regiões sem a proteção do mesmo. Neste trabalho, esta técnica foi utilizada tanto na fabricação de eletrodos interdigitados quanto na construção do molde para os microcanais.

3.2.2 Eletrodos interdigitados

Através de processos fotolitográficos descritos anteriormente, foi realizada a gravação dos eletrodos (Figura 6B) sobre um substrato de vidro. Os dados referentes a esta etapa encontram-se listados na Tabela II, a seguir:

Tabela II – Materiais e condições de processos fotolitográficos para fabricação dos eletrodos.

Fotoresiste POSITIVO	Shipley Microposit S1811 (Marlborough, MA, USA)
<i>Spin coating</i>	4000 rpm por 30 s
Espessura da camada de fotoresiste	~ 1,3 μm
Aquecimento Pré Exposição	90 °C durante 4 min
Tempo de exposição à luz UV	15 s
Revelador	Clariant AZ351 Developer (Summerville, NJ, USA)

Após a revelação, o substrato de vidro apresentava regiões cobertas pelo fotoresiste e outras regiões desprotegidas (Figura 6C). Na seqüência, uma evaporadora (Leybold Univex 300 e-beam, COLOGNE, Germany) foi utilizada para realizar a deposição de um filme metálico composto por 200 Å de titânio (Ti) e 1000 Å de ouro (Au) (metalização).

Por fim, o substrato de vidro já metalizado (Figura 6D) foi imerso em acetona para a remoção do fotoresiste remanescente, levando consigo o metal depositado sobre ele, restando,

conseqüentemente, apenas metal nos locais onde não havia fotoresiste antes da metalização (Figura 6E). Um esquema geral do processo de fabricação do eletrodo é apresentado na Figura 6, logo a seguir:

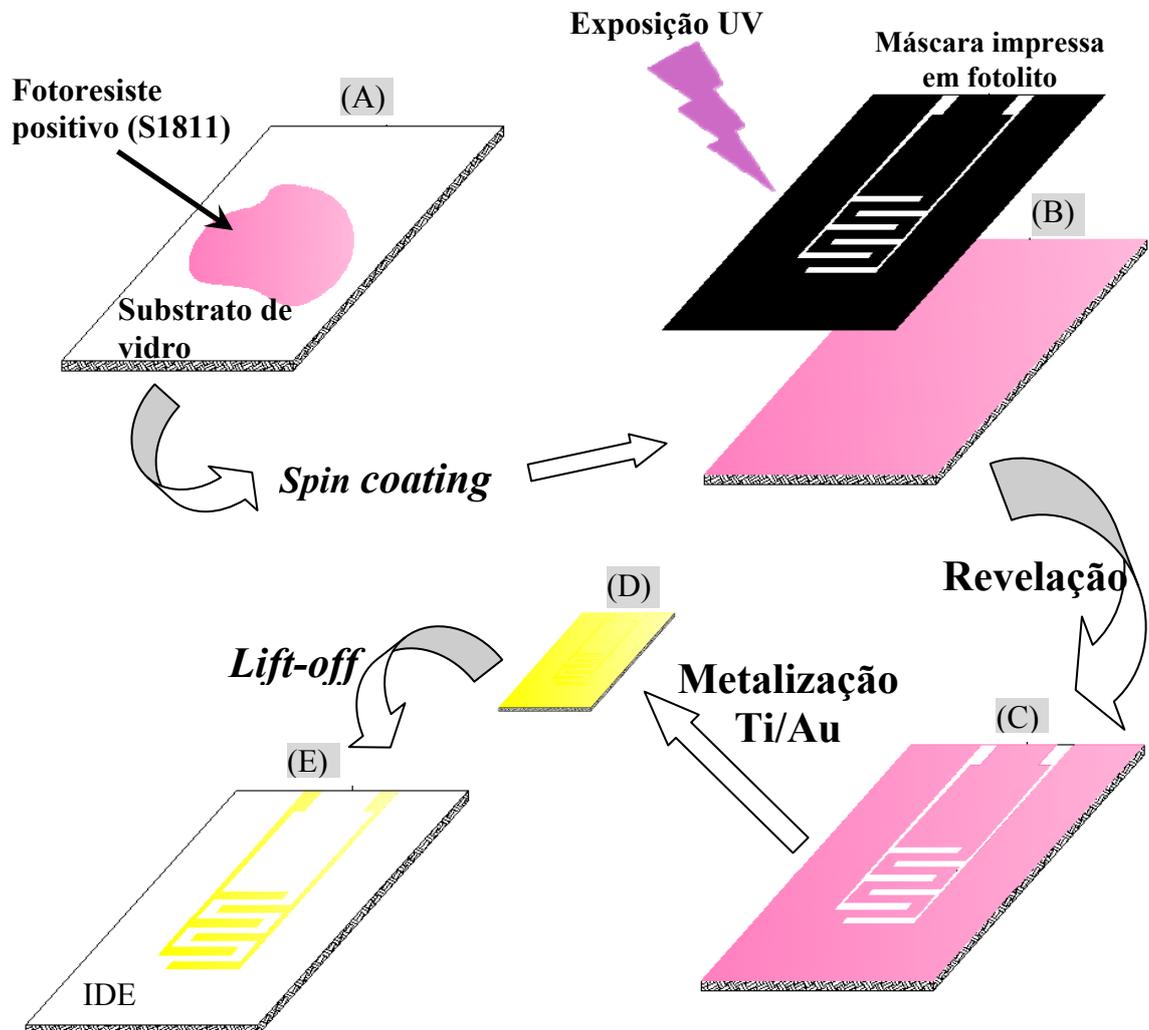


Figura 6 – Esquema geral de fabricação de um eletrodo interdigitado (IDE).

3.2.3 Fabricação dos microcanais em PDMS

Os microcanais juntamente com os reservatórios de entrada e saída (*inlet* e *outlet*), foram gravados em um fotoresiste negativo e replicados em PDMS, conforme descrito a seguir. Inicialmente, fabricamos o molde de SU-8 sobre um substrato de vidro de maneira análoga àquela descrita no subitem anterior. Contudo, ao invés da metalização, o substrato contendo o fotoresiste já revelado foi submetido a novas etapas de aquecimento, pois a intenção era que o fotoresiste ficasse fortemente aderido ao vidro, constituindo um molde rígido (descrito mais a frente). Na Tabela III estão listados os materiais e os dados referentes à fabricação do molde.

Tabela III – Materiais e condições de processos fotolitográficos UV: fabricação do molde dos microcanais.

Fotoresiste NEGATIVO	MicroChem SU-8 25 (Newton, MA, USA)
<i>Spin coating</i>	2000 rpm por 30 s
Espessura da camada de fotoresiste	~ 25 μm
Aquecimento Pré Exposição	1º) 65 °C, 5 min 2º) 95 °C, 15 min
Tempo de exposição à luz UV	70 s
Aquecimento Pós Exposição	1º) 65 °C, 5 min 2º) 95 °C, 15 min
Revelador	MicroChem SU-8 Developer (Newton, MA, USA)

Uma vez confeccionado o molde em SU-8, utilizamos um kit do elastômero comercial Sylgard-184 (Dow Corning, USA) para preparar o PDMS. Este kit é composto por uma “base” e um “agente de cura”, que foram misturados na proporção (10:1) (base:agente), em massa, conforme sugerido na Figura 7:

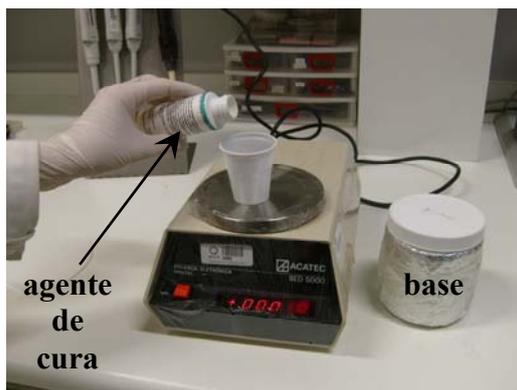


Figura 7 – Preparo do PDMS.

Na seqüência, a mistura foi despejada uniformemente sobre o molde de SU-8, no qual havíamos gravado os microcanais e os reservatórios, conforme ilustrado na Figura 8:

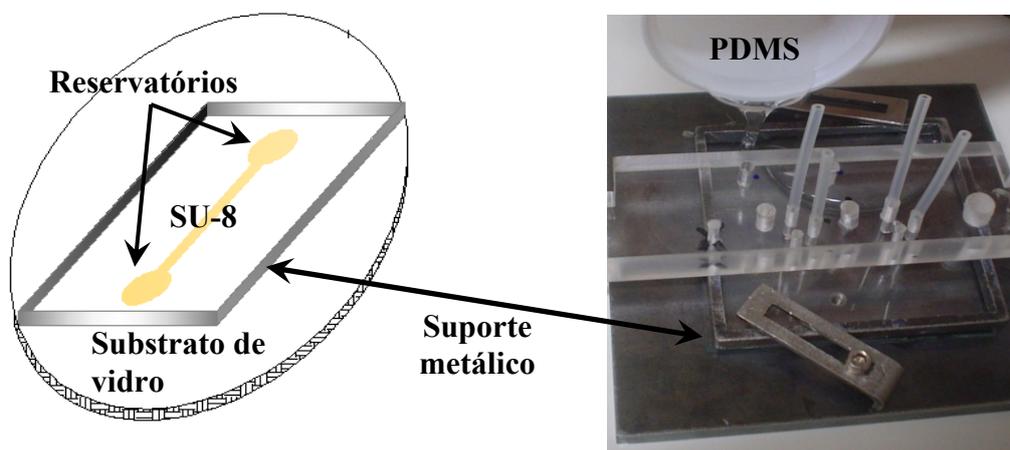


Figura 8 – Montagem do conjunto para a fabricação dos microcanais.

O suporte metálico indicado na Figura 8 foi utilizado para confinar o PDMS sobre o molde de SU-8. Ademais, a conexão *chip-to-world* foi feita mediante a afixação de tubos flexíveis (mangueirinhas com diâmetro interno de 1 mm) sobre um suporte acrílico. Tal suporte era cuidadosamente posicionado de maneira a alinhar os tubos com os reservatórios de entrada e saída.

Após a montagem esquematizada na Figura 8, o PDMS foi deixado 1 hora em um dissecador acoplado a uma bomba de vácuo. Esta medida é necessária para eliminar (ou minimizar) as bolhas de ar contidas no PDMS, evitando que o microcanal ou os reservatórios sejam comprometidos pela presença indesejada das mesmas. Completando o processamento

do PDMS, o conjunto foi colocado numa chapa aquecedora (TECNAL, TE – 038) e mantido à temperatura de 100 °C durante 45 min.



Figura 9 – Cura do PDMS: transição líquido → sólido.

Finalmente, após a cura foi feita a “delaminação” da placa de PDMS utilizando uma pinça e um bisturi (ou estilete).

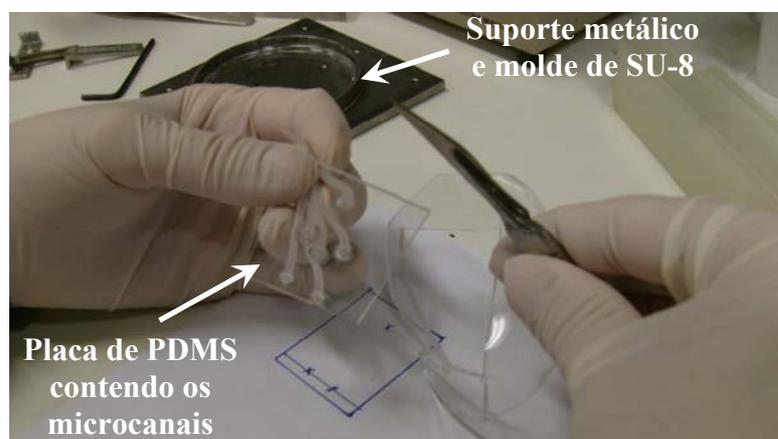


Figura 10 – Delaminação: retirada da placa de PDMS do molde de SU-8.

3.2.4 Selagem do dispositivo

Após a confecção dos eletrodos interdigitados de ouro sobre lâmina de vidro e dos microcanais em placa de PDMS, realizamos a selagem de alguns dispositivos através de exposição a plasma de oxigênio, usando o equipamento PLAB SE80 (Plasma Technology, Wrington, England), ilustrado na Figura 11.



Figura 11 – Foto do equipamento de plasma de O₂ utilizado na selagem dos chips.

A exposição ao plasma foi feita por 20 s, com pressão de 120 mTorr e potência de 70 W. Imediatamente após a abertura da câmara de plasma, as duas faces foram colocadas em contato e levemente pressionadas por alguns segundos.

A fabricação de microcanais depende de técnicas e equipamentos de litografia que não dispomos em nossos laboratórios. Desta forma, ampliamos colaborações já existentes com o Laboratório de Microfabricação (LMF) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas), sem as quais seríamos incapazes de viabilizar este projeto. Gostaríamos de salientar que no início deste projeto de mestrado o LNLS passou por um período sem que fossem aprovados projetos a usuários externos no Laboratório de Microfabricação, de modo que o cronograma que havíamos proposto inicialmente teve uma defasagem de, pelo menos, quatro meses.

3.2.5 Processo de limpeza dos eletrodos

Todos os eletrodos utilizados foram submetidos a um processo de limpeza para a remoção de eventuais vestígios orgânicos sobre os mesmos. Neste processo, o chip foi mergulhado em um béquer contendo acetona por aproximadamente 1 minuto e enxaguado abundantemente com água destilada. Posteriormente, foram espalhadas gotas de solução

sulfocrômica apenas na região interdigitada e após 30 segundos o chip foi mais uma vez copiosamente enxaguado com água destilada.

3.3 Fabricação de filmes ultrafinos

3.3.1 Técnica de automontagem

A técnica de automontagem, também conhecida como LbL (do inglês “*Layer-by-Layer*”), foi proposta na década de 90 por Decher e colaboradores [41]. O crescimento do filme está baseado na interação eletrostática entre moléculas contendo grupos iônicos, como compostos anfífilicos e polieletrólitos. Um esquema ilustrando a deposição de uma bicamada é apresentado na Figura 12.

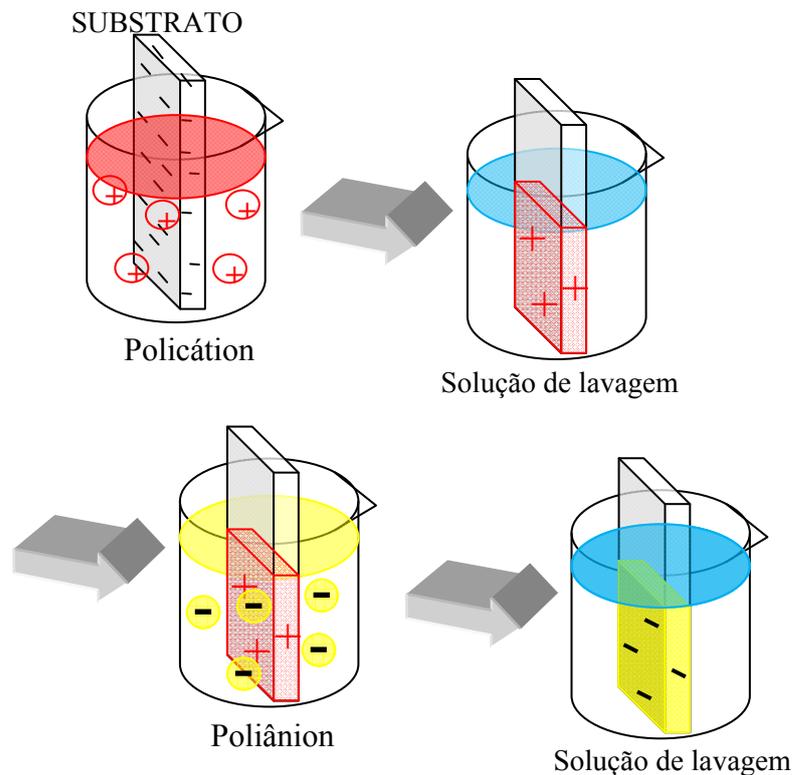


Figura 12 – Representação esquemática do processo de automontagem: fabricação de uma bicamada.

Na técnica LbL um substrato sólido é previamente hidrofiliado, passando a apresentar carga negativa. Posteriormente, o substrato é imerso durante um determinado intervalo de

tempo em uma solução catiônica. Na seqüência, o filme LbL é lavado para eliminar o excesso de material adsorvido e, então, seco. Após a imersão na solução aniônica o filme é novamente lavado e seco, concluindo o processo de deposição de uma bicamada. O processo ilustrado na Figura 12 é repetido até que se alcance o número de bicamadas desejado.

Os filmes automontados exibem boa estabilidade térmica, molecular e mecânica, devido às interações físicas e químicas específicas através de interações do tipo van der Waals ou ligações de hidrogênio, com intensidades que tornam as monocamadas adsorvidas compactas e fortemente aderidas umas às outras, formando filmes estáveis com alto grau de organização molecular [42].

3.3.2 Preparo dos polieletrólitos

A água utilizada em todos os experimentos foi purificada em um sistema da Millipore, modelo *Simplicity*. Neste sistema, a alta resistividade da água ($18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) é obtida através de um processo de deionização e osmose reversa. Adicionalmente, passa por luz UV e um filtro microporoso onde bactérias e partículas com diâmetros superiores a $0,22 \mu\text{m}$ são removidas [43]. A água produzida é comumente denominada de ultrapura ou “água Milli-Q”.

Todos os filmes LbL produzidos e analisados foram adsorvidos sobre lâminas de quartzo, previamente limpas em uma solução contendo 5 partes de água ultrapura, 1 parte de hidróxido de amônio (NH_4OH) e 1 parte de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), aquecida a 80°C durante 10 minutos. Após o resfriamento à temperatura ambiente, as lâminas foram retiradas e enxaguadas abundantemente em água destilada, sendo posteriormente armazenadas em um recipiente contendo água Milli-Q.

A quitosana foi processada com ácido acético, sob agitação contínua durante 24 horas. O ácido poli(estirenosulfônico) (PSS), da Aldrich®, foi utilizado como agente aniônico, sendo diluído diretamente em água e seu pH controlado com a adição de ácido clorídrico. 250

mL de solução de HCl 1% foram utilizados como solução de lavagem durante a fabricação dos filmes automontados. Todas as soluções de polieletrólitos utilizadas estavam na concentração de 1,6 *mg/mL*, e tiveram seu pH ajustado para o mesmo valor (pH = 3,0), pois as forças de interação citadas na seção 3.3.1 e a estrutura da camada adsorvida dependem fortemente do valor do pH [41] e da força iônica.

Poli(alilamina hidrocloreada) (PAH), da Aldrich®, foi utilizada como policação na fabricação do filme LbL de PPy. As soluções de PPy e PAH foram feitas através da dissolução dos reagentes em solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl), a qual havia sido previamente preparada na concentração de 0,5 M. As soluções finais de PAH e PPy estavam neutras [44], não havendo necessidade de ajustar os valores de seus pHs. Adicionalmente, a concentração do reagente comercial no volume final das soluções preparadas foi de 1 *mg/mL*.

3.3.3 Fabricação dos filmes LbL

Filmes LbL foram depositados mecanicamente sobre as regiões interdigitadas de alguns eletrodos com o auxílio de um equipamento Nima DC 562 – Technology. Ademais, as deposições foram realizadas simultaneamente em lâminas de quartzo, previamente hidrofílicas, para que pudéssemos monitorar o crescimento dos filmes através de medidas de espectrofotometria de absorção UV–vis.

As deposições dos filmes de PAH/PPy foram feitas através da imersão dos substratos na solução de PAH durante 900 s; na seqüência, os substratos eram lavados com água Milli-Q durante 60 s e, então, imersos por mais 900 s na solução de PPy. Finalmente, repetia-se o processo de lavagem (60 s), completando o processo de deposição de uma bicamada.

Quanto às deposições dos filmes LbL de Quit/PSS, os tempos de imersões foram de 180 s nas soluções dos polieletrólitos e 120 s nas soluções de lavagem (água Milli-Q, pH 3).

4 – Resultados e Discussões

4.1 Escolha dos designs

Com o “*tongue-on-a-chip*” (TOC) em mente, procuramos na literatura embasamento teórico para escolhermos as configurações e dimensões do microcanal e eletrodos a serem fabricados. Inicialmente, optamos pela simplicidade de um microcanal reto com largura “ $L = 100 \mu\text{m}$ ” e profundidade “ $p = 20 \mu\text{m}$ ”, pois este design minimiza os efeitos de forças inerciais, que são inerentes ao percurso de escoamento como, por exemplo, a presença de curvas e/ou variação nas dimensões (estreitamento/alargamento) do microcanal [11]. Considerando as condições experimentais (tais como fluido utilizado e sua vazão pelo microcanal) e as equações da seção 2.2, constatamos que os números de Reynolds associados aos chips fabricados ($Re \sim 2,8$) estão contidos no intervalo de valores típicos de dispositivos de microfluídica ($10^{-6} < Re < 10$), o que garante escoamentos laminares. Este fato, por sua vez, implica em uma maior reprodutibilidade dos resultados obtidos.

Quanto aos eletrodos interdigitados, mantivemos a mesma configuração utilizada no sistema de “*língua eletrônica*” que temos trabalhado ao longo dos últimos anos, ou seja, fabricação de eletrodos interdigitados de ouro (ou platina) sobre lâminas de vidro. Os primeiros eletrodos fabricados foram projetados com as dimensões listadas na Tabela IV:

Tabela IV – Dimensões dos microeletrodos.

Características dos dígitos		IDE 1	IDE 2
Número de dígitos	N	30	30
Largura	w (μm)	50	100
Espaçamento	s (μm)	50	100
Comprimento ^(a)	L (mm)	0,1	0,1
Constante de cela	K_{cela} (mm)	1,45	1,45

^(a) Comprimento “útil” do dígito igual à largura do microcanal.

Na Figura 13 está ilustrado um eletrodo interdigitado com $N = 10$ dígitos.

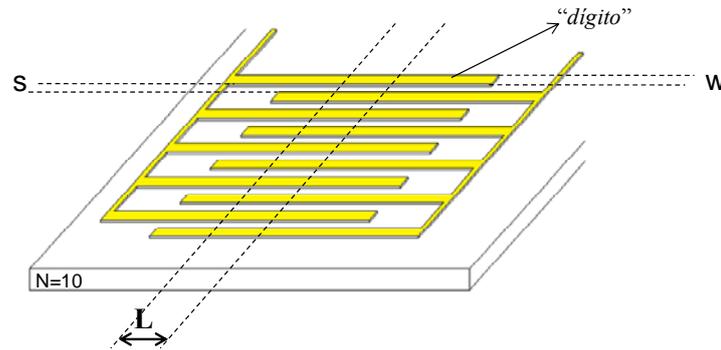


Figura 13 – Representação esquemática de um microeletrodo cortado por um microcanal de largura L .

A escolha das dimensões dos IDEs, apresentadas na Tabela IV, foi feita de maneira que os eletrodos possuíssem valores de constantes de cela idênticos ou muito próximos. Desta forma, facilitaríamos a análise posterior das medidas de espectroscopia de impedância elétrica, pois seria um parâmetro a menos para nos preocuparmos, além de optarmos por uma configuração que garantisse maior rendimento de fabricação no ambiente semi-limpo do Laboratório de Microfabricação do LNLS.

Uma vez definidas as dimensões dos eletrodos interdigitados e a configuração do microcanal, o passo seguinte foi realizar o desenho em um software apropriado (AutoCAD) e enviá-lo para uma empresa especializada em serviços de fotoploteamento de alta resolução. Finalmente, com o fotolito (filme transparente de acetato sobre o qual o desenho foi impresso) em mãos, e contando com o conhecimento e equipamentos do grupo do Laboratório de Micro-Fabricação/LNLS, iniciamos o processo de fabricação dos dispositivos da maneira descrita na seção 3.2.

Apesar da ótima infra-estrutura oferecida pelo Laboratório de Micro-Fabricação/LNLS (sala semi-limpa de litografia com capelas, fluxo laminar, luz amarela, etc.) e toda cautela tomada, os eletrodos obtidos apresentaram imperfeições inerentes ao processo de fabricação. Tais imperfeições consistem, basicamente, em disparidades com relação ao espaçamento (s) e à largura (w) dos dígitos devido à qualidade da resolução de impressão do fotolito, observados

mediante inspeção com microscópio óptico (OLYMPUS BH-2). Em média, os dígitos dos eletrodos fabricados apresentaram variações de aproximadamente 2 μm em relação aos valores listados na Tabela IV.

Constatamos com um perfilômetro (Surface Profiler, DEKTAK3 ST, Veeco) que o molde utilizado para a construção dos microcanais em PDMS apresentou altura entre 20 μm e 21 μm ; resultado muito bom, já que esperávamos obter microcanais com profundidade de 20 μm .

Na seqüência, foi realizada a selagem do dispositivo (junção dos eletrodos interdigitados de ouro sobre lâmina de vidro com os microcanais em placa de PDMS) via exposição a plasma de O_2 , conforme descrito na seção 3.2.4. Apesar da selagem entre vidro e PDMS ser muito boa, quando depositamos um filme ultrafino sobre o eletrodo interdigitado (polipirrol, por exemplo) a selagem do dispositivo fica seriamente comprometida. Portanto, os resultados apresentados a seguir referem-se apenas a dispositivos selados sem a presença de filmes poliméricos na região dos IDEs. Neste ponto, cabe salientar que a tentativa de depositar filmes ultrafinos sobre os eletrodos interdigitados está relacionada ao tipo de “*língua eletrônica*” que trabalhamos, que envolve medidas de espectroscopia de impedância elétrica de um conjunto de eletrodos metálicos cobertos com diferentes filmes ultrafinos [35].

4.2 Medidas elétricas: adaptações no setup experimental

Os primeiros testes foram realizados com o chip selado e sem filme, ligado diretamente ao medidor de impedância Solartron 1260A. Como referências, foram feitas medidas com o microcanal vazio (apenas com ar) antes e após as medidas com água Milli-Q. Adicionalmente, as medidas com água foram feitas de duas maneiras:

- 1^a) estáticas – realizadas com água em repouso no interior do microcanal;
- 2^a) fluxo manual – com o auxílio de uma micro-seringa, injetando água no reservatório de entrada (inlet), tentando-se manter uma vazão constante.

Na Figura 14 são apresentadas medidas de espectroscopia de impedância em um dos primeiros chips fabricados.

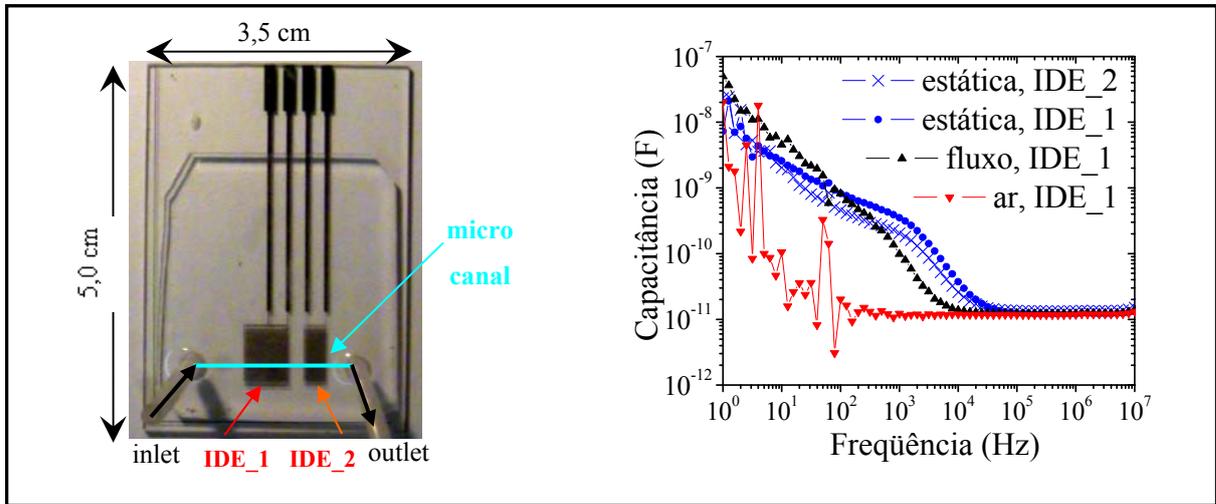


Figura 14 – Chip composto por dois eletrodos interdigitados e um microcanal. Ao lado direito, curvas de “capacitância em função da frequência”, obtidas com o Solartron 1260A.

Na Figura 14 podemos observar fortes ruídos nas curvas de capacitância na região das baixas frequências, e que o escoamento do fluido, feito manualmente, proporciona um decréscimo nos valores medidos em frequências intermediárias (região de kHz). Acreditamos que em fluxo uma menor quantidade de íons fique agregada ao sistema, gerando os deslocamentos observados. Ainda na Figura 14 notamos que, apesar dos eletrodos interdigitados (IDE_1 e IDE_2) possuírem dimensões distintas, todas as curvas de capacitância tendem para $\sim 1 \times 10^{-11}$ F em altas frequências. É sabido que os valores de capacitância medidos na região de frequências elevadas dependem da geometria do eletrodo utilizado e, como mencionado anteriormente, estes foram projetados para apresentar constantes de cela κ_{Cell} iguais, em torno de 1,45 mm, o que justifica a convergência das curvas para um mesmo valor de capacitância em altas frequências no gráfico acima.

Após algumas conversas e reflexões, buscamos soluções que melhorassem as condições experimentais das medidas elétricas. Na sequência, apresentamos algumas das adaptações e alterações realizadas.

Na Figura 15A, o conector (elemento verde) facilita a fixação do chip à mesa, evitando possíveis deslocamentos durante a realização das medidas, permitindo ainda que o contato elétrico entre o chip e o impedancímetro seja estabelecido de maneira mais rápida e eficiente que soldas convencionais.

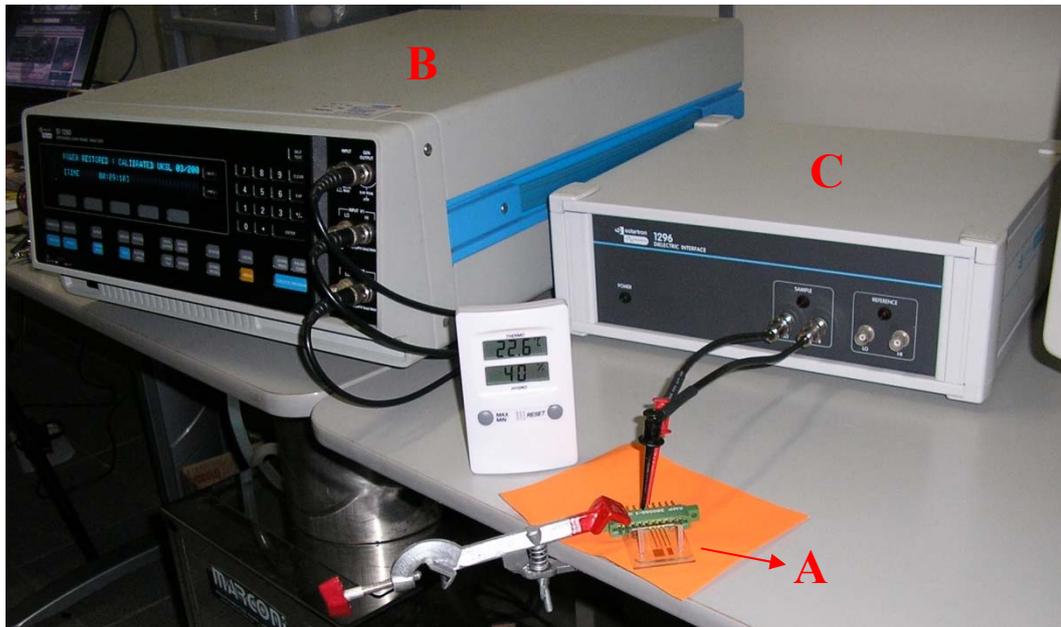


Figura 15 – Chip (A) conectado ao impedancímetro (B) através de uma interface dielétrica (C).

O uso da interface dielétrica 1296 (item C da Figura 15) melhora sensivelmente a relação sinal/ruído, atuando como um “filtro”, principalmente na região de baixas frequências, como ilustrado na Figura 16.

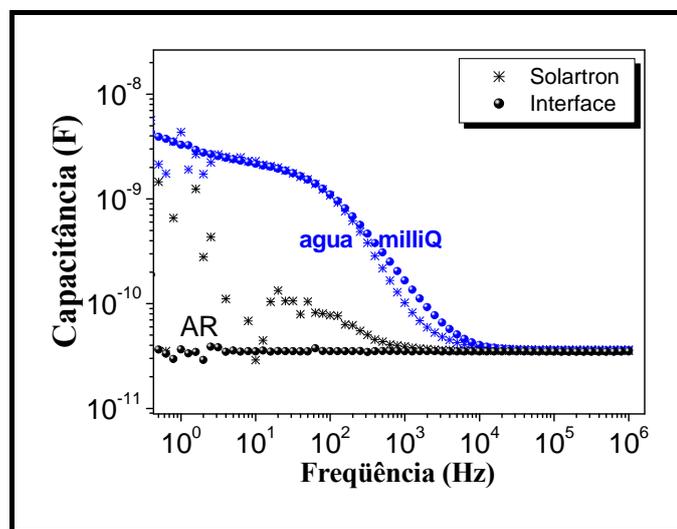


Figura 16 – Solartron vs. Interface: medidas estáticas.

Além de melhorar a qualidade dos resultados obtidos com o uso da interface dielétrica 1296, precisávamos solucionar o “problema do fluxo”, pois o manual, descrito anteriormente, traz alguns inconvenientes. A saber:

- i) apesar do esforço do operador para manter o fluxo manual estável, há variações na vazão do fluido, tornando difícil a reprodutibilidade de medidas;
- ii) devido às minúsculas dimensões do microcanal, a injeção de fluido pelo reservatório de entrada (*inlet*), mesmo com o uso de uma micro-seringa, implica em uma elevada pressão interna, comprometendo a selagem da placa de PDMS sobre os eletrodos metálicos, causando vazamentos no dispositivo, inviabilizando sua aplicação.

Para contornar tais problemas adaptamos uma bomba de vácuo de laboratório ao nosso setup experimental, como ilustrado nas Figuras 17 e 18.



Figura 17 – Inclusão de uma bomba de vácuo ao setup experimental utilizado nas medidas elétricas.

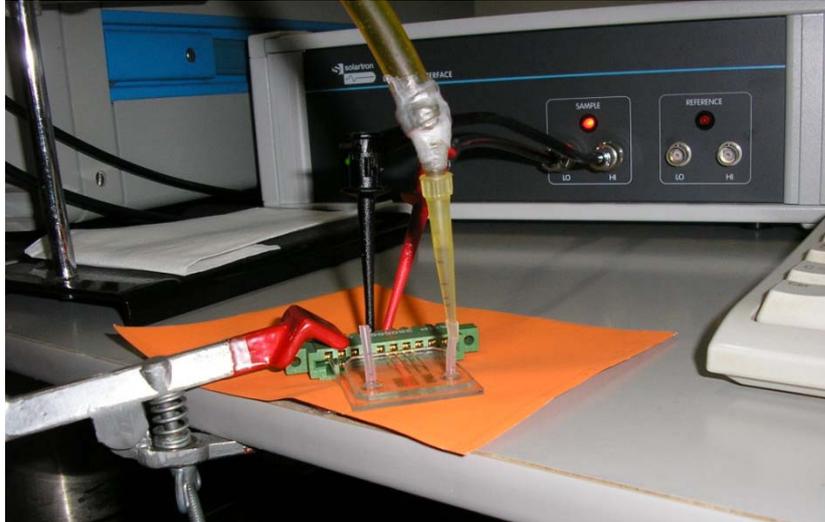


Figura 18 – Detalhe da conexão do chip à interface dielétrica e à bomba de vácuo.

A bomba de vácuo utilizada não dispõe de um sistema de controle da velocidade do fluxo (fluxômetro), entretanto, proporciona fluxo mecânico “comportado e reprodutível”, comparativamente aos resultados obtidos com fluxo manual, como apresentado na Figura 19.

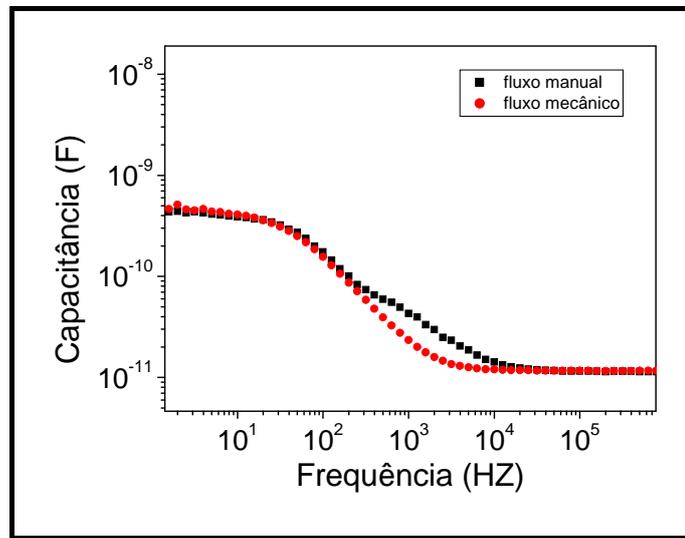


Figura 19 – Influência do comportamento do fluxo na resposta elétrica.

Além do bom comportamento e reprodutibilidade, o fluxo mecânico gerado pela bomba de vácuo não compromete a selagem dos chips. Apenas estes benefícios já seriam suficientes para utilizarmos definitivamente a bomba de vácuo; mas, adicionalmente, este tipo de medida em que o fluxo é gerado por sucção possibilita a fabricação de chips sem a necessidade da selagem a plasma, o que, aparentemente, abre portas para a deposição dos

filmes poliméricos sobre a região dos dígitos de maneira mais simples, aumentando nossas expectativas para trabalhos futuros.

4.3 Presença da dupla camada nas medidas elétricas

Como descrito na seção 2.4, a formação de dupla camada elétrica é um fenômeno importante nas medidas de espectroscopia de impedância, pois domina a resposta do sistema eletrodo-eletrólito na região de frequências abaixo de 50 Hz [17]. Adicionalmente, o tempo de espera necessário para a estabilização do sinal medido está associado à formação desta barreira elétrica [17].

A fim de investigar a influência da dupla camada elétrica no chip que estamos desenvolvendo, foram realizadas medidas de capacitância em função da frequência na região de 1 Hz a 1 MHz, em um intervalo de 100 minutos. As aquisições foram realizadas de duas maneiras: com a água estática no interior do microcanal, ou com a água escoando por ele. Como mencionado na seção anterior, utilizamos a bomba mecânica de sucção para produzir o fluxo e, além disso, o microcanal foi projetado e fabricado de maneira que o número de Reynolds associado a ele seja suficientemente pequeno, garantindo um escoamento laminar.

Os resultados abaixo são referentes às medidas realizadas com o eletrodo grande (IDE_1 da Figura 14) de um dos chips do primeiro lote que fabricamos no LNLS: através de exposição a plasma de O₂ a placa de PDMS contendo o microcanal foi selada junto ao substrato de vidro onde havíamos gravado os eletrodos.

Como ilustrado na Figura 20, e anteriormente mencionado, o escoamento do líquido analisado (medidas com fluxo) promove uma redução nos valores das capacitâncias. Podemos observar que tal redução está confinada à região de frequências intermediárias (10 Hz – 10 kHz).

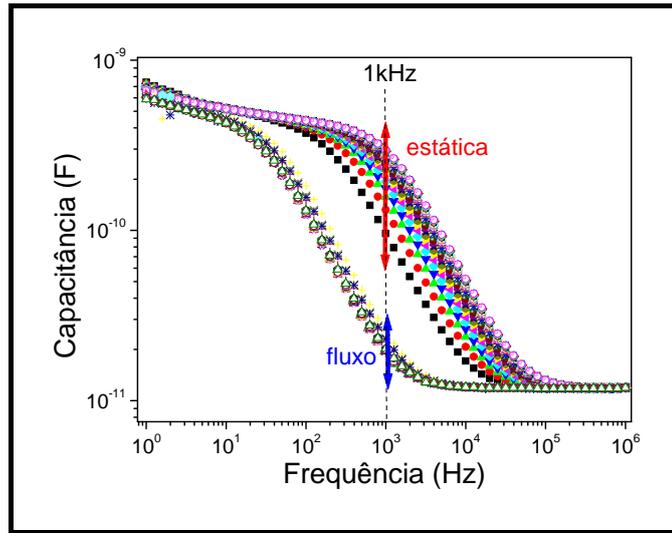


Figura 20 – Medidas estáticas vs. fluxo.

Analisando a Figura 20 podemos notar também que há uma maior dispersão dos valores referentes às medidas estáticas, conforme indicado pela seta vermelha. Para facilitar a análise, os valores de capacitâncias na frequência de 1 kHz foram graficados em função do tempo e estão apresentados na Figura 21.

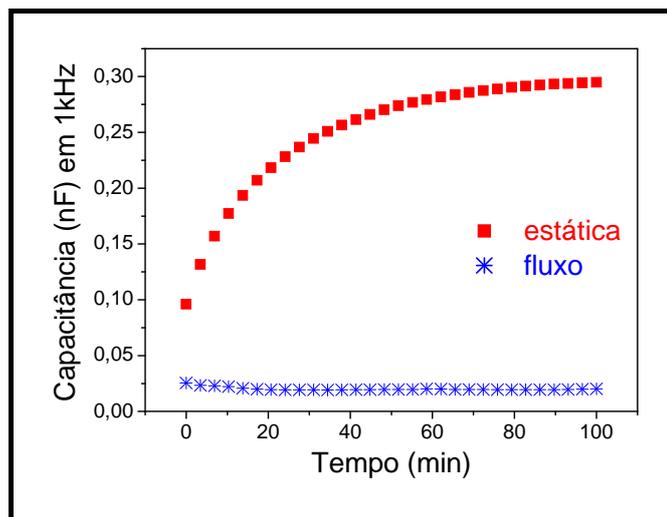


Figura 21 – Variação temporal da capacitância.

Em relação às medidas com fluxo, observa-se que os valores de capacitância se mantêm praticamente constante durante o todo o experimento. Por outro lado, nas medidas

estáticas verifica-se que a capacitância varia drasticamente em função do tempo, existindo a necessidade de se esperar um grande período para que o sistema estabilize.

Lembrando que as partículas carregadas provenientes da solução se acumulam sobre o eletrodo de maneira a manter a neutralidade elétrica da interface eletrodo-solução, supomos que os íons próximos desta interface atingem a posição de equilíbrio mais rapidamente, contribuindo para a elevada taxa de variação da capacitância observada nos primeiros minutos. Adicionalmente, o incremento no campo elétrico associado à chegada de cada novo íon dificulta a aproximação de outros que se encontravam mais afastados, de modo que a taxa de formação da dupla camada elétrica vai se reduzindo, conforme observado na Figura 21.

O resultado acima é altamente relevante, pois além da miniaturização do dispositivo conseguimos redução no tempo necessário para realizar as aquisições de dados.

4.4 Deposição dos filmes LbL

Há de se salientar que a selagem do dispositivo é um dos pontos mais críticos em um trabalho como este que estamos desenvolvendo, pois o tratamento superficial via plasma de O_2 permite uma selagem irreversível (excelente) entre o vidro e o PDMS. Contudo, como mencionado anteriormente, a presença de filme polimérico sobre a região dos dígitos impossibilita a selagem do dispositivo. Na seção 4.5 realizamos uma discussão sobre o problema de vazamentos devido à presença de filmes poliméricos.

Medidas elétricas foram realizadas antes e após o procedimento de limpeza descrito na seção 3.2.5 para verificar sua validade. Para tanto, o chip (somente os eletrodos, sem a placa de PDMS) foi mergulhado em um béquer com água Milli-Q, com as medidas disparadas imediatamente após a imersão. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 22:

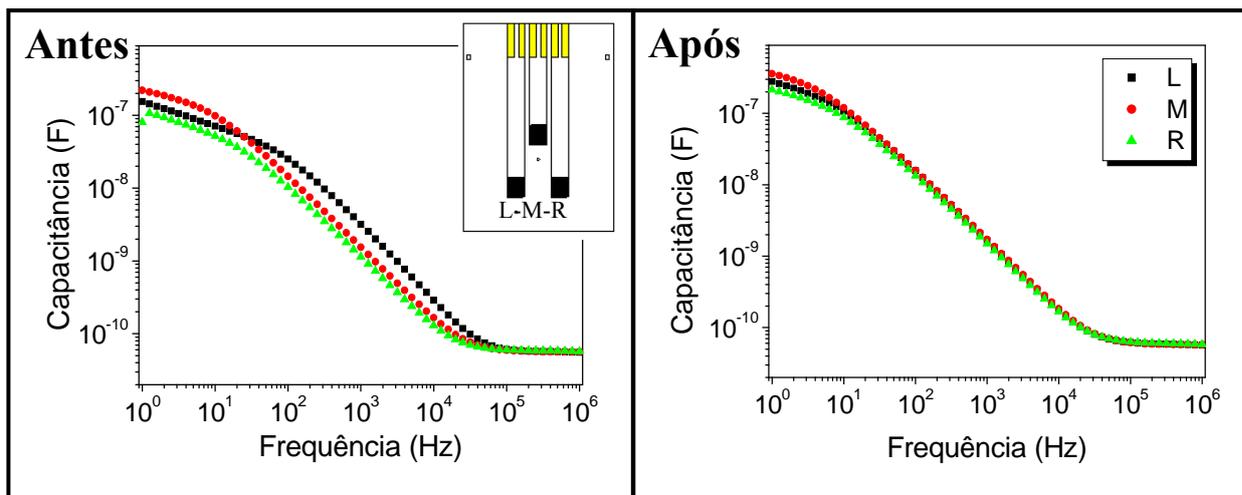


Figura 22 – Medidas de impedância elétrica realizadas em três eletrodos (L, M e R) antes e após o processo de limpeza.

Lembramos que, em princípio, os eletrodos são idênticos, e a análise dos gráficos acima nos leva à conclusão de que o uso da solução sulfocrômica não comprometeu a integridade dos mesmos, tornando o processo de lavagem eficaz, pois após a limpeza estes passaram a apresentar comportamentos semelhantes, como indicado pela superposição das curvas de capacitância na Figura 22.

4.4.1 Um filme que não deu certo

Uma vez realizada a limpeza dos eletrodos, iniciamos a deposição de cinco bicamadas de um filme LbL de PAH/PPy. É importante salientar que a deposição foi feita simultaneamente em uma lâmina de quartzo, previamente hidrofílica, e no chip, que foi previamente submetido ao processo de limpeza descrito seção 3.2.5.

Após retirarmos a lâmina de quartzo e o chip dos polieletrólitos, esperamos aproximadamente 1 minuto para realizar a lavagem para remoção do excesso de material. Este foi o principal erro cometido nas tentativas de deposição do filme LbL de PAH/PPy. O excesso de material adsorvido no filme comprometia a qualidade do filme fabricado, que apresentou crescimento irregular e aparência “esbranquiçada”. Tal aparência é provavelmente devida ao sal contido nas soluções dos eletrólitos e que não era removido na lavagem, pois já

havia “secado” durante o tempo de espera. O resultado das medidas UV-vis, relativas ao processo de deposição, encontra-se na Figura 23:

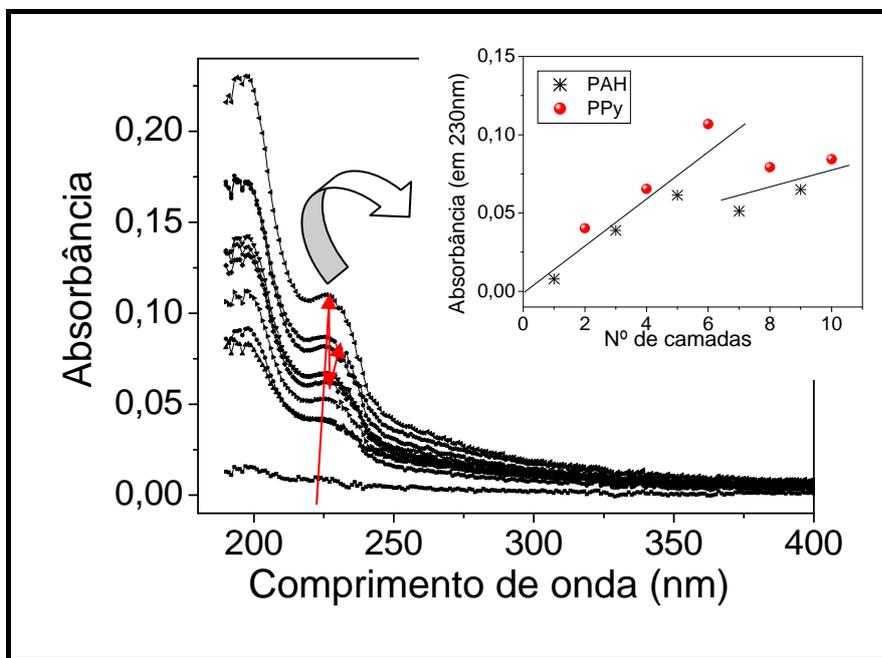


Figura 23 – Medidas de UV-vis referentes à deposição de um “filme ruim” de PAH/PPy.

Na Figura 23, a descontinuidade sugerida pelas setas vermelhas fica mais evidente no gráfico em que a absorbância em 230 nm[§] é graficada em função do número de camadas depositadas (canto superior direito), indicando o crescimento irregular do filme.

Na seqüência, um dos eletrodos (M) contendo o “filme ruim” de PAH/PPy foi utilizado para realizar medidas elétricas em uma única amostra de água Milli-Q. As cinco curvas apresentadas na Figura 24 a seguir foram obtidas sem que houvesse um tempo de espera para estabilização da dupla camada antes de iniciarmos as medidas.

[§] A absorção em torno de 230 nm é característica do PPy, como descrito na seção 4.4.2, a seguir.

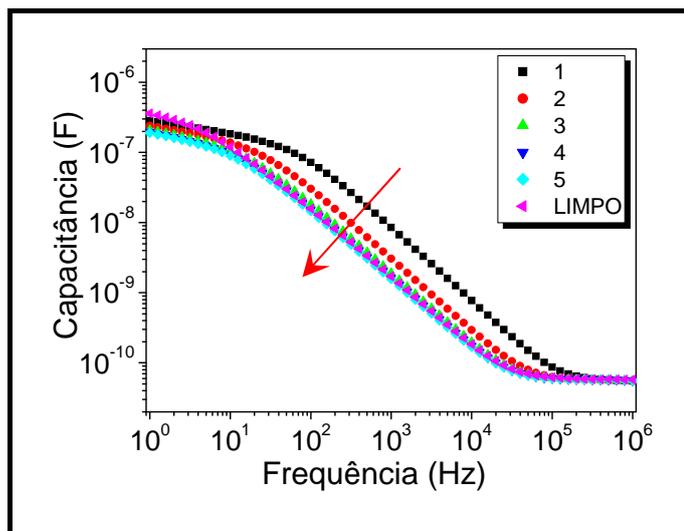


Figura 24 – Medidas elétricas após deposição de 5 bicamadas de um “filme ruim” de PAH/PPy.

O decréscimo observado nas curvas de capacitância no gráfico acima indica que o simples fato de imergir o filme em água Milli-Q para realização das medidas elétricas foi suficiente para removê-lo do eletrodo. Nota-se ainda que a última medida (nº 5) coincide com a curva referente ao eletrodo limpo (importada da Figura 22, referente ao processo de limpeza). Mais uma vez, foi realizado o processo de limpeza e os eletrodos voltaram a apresentar comportamento semelhante aquele apresentado na Figura 22, no início desta seção.

4.4.2 Filme LbL de PAH/PPy

Uma vez detectados os erros experimentais, foi iniciado o processo de deposição do filme automontado contendo cinco bicamadas de PAH/PPy em uma lâmina de quartzo. Novamente, a deposição foi monitorada através de medidas de espectroscopia de absorção no UV-vis, conforme ilustrado na Figura 25.

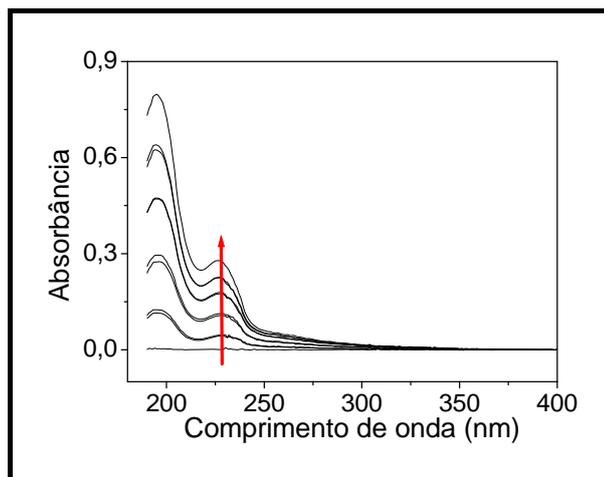


Figura 25 – Espectros UV-vis retirados a cada camada da deposição do filme LbL de PAH/PPy.

No gráfico acima estão presentes 10 curvas referentes a cada camada do filme. A seta em destaque indica o “sentido de crescimento” do filme, de maneira que a curva inferior é referente à primeira camada depositada de PAH, e curva do topo à quinta camada depositada de PPy. O ponto de máximo local das curvas observado em 229 nm (local em que a seta está posicionada) está razoavelmente de acordo com resultados encontrados na literatura (237 nm), de modo que este pico de absorção pode ser atribuído às transições $\pi-\pi^*$ localizadas no anel pirrólico [44].

A fim de verificar a uniformidade da deposição, representamos o máximo da absorvância em 229 nm em função do número de camadas depositadas na Figura 26 a seguir:

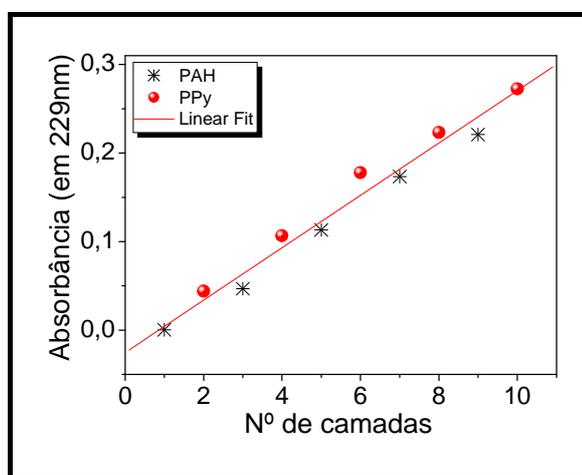


Figura 26 – Relação entre o número de camadas depositadas e a absorvância em 229 nm para um filme LbL de PAH/PPy.

A linearidade apresentada no gráfico acima indica que a mesma quantidade de material foi depositada a cada etapa do processo de fabricação do filme, sendo um bom indício de uniformidade.

Após a deposição submetemos o filme LbL de polipirrol a sucessivas lavagens, sempre monitorando o valor da absorbância em 229 nm. Em cada lavagem a lâmina de quartzo contendo o filme foi imersa em água Milli-Q e mantida sob agitação moderada durante 25 minutos. O resultado obtido está ilustrado na Figura 27.

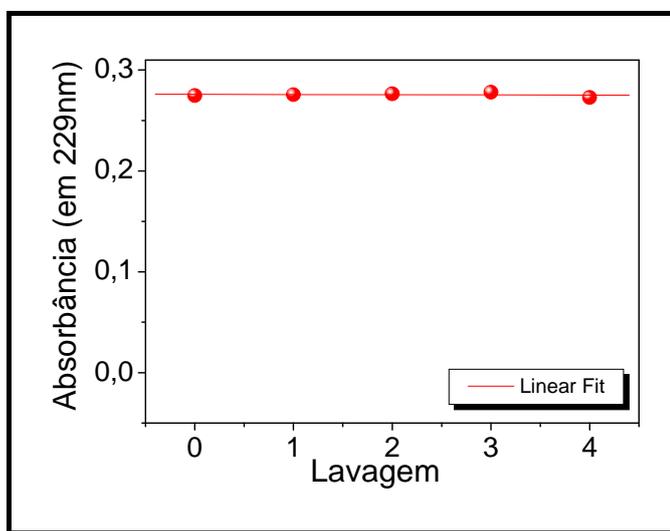


Figura 27 – Processo de lavagem do filme LbL de PAH/PPy.

No gráfico da Figura 27 o ponto em que o número de lavagens é igual a zero representa o valor da absorbância antes do início do processo de lavagem. Pode-se notar que praticamente não há redução no valor da absorbância, mesmo após quatro lavagens sucessivas, o que sugere que o filme foi firmemente adsorvido durante o processo de fabricação. Esses resultados são importantes, pois revelam que o filme LbL de PAH/PPy pode ser utilizado em aplicações diversas, permitindo sua reutilização em uma “*língua eletrônica*”, por exemplo.

4.4.3 Filme LbL de Quitosana/PSS

Resultados semelhantes foram obtidos na fabricação do filme LbL com cinco bicamadas de Quit/PSS, como ilustrado nas Figuras 28, 29 e 30. Novamente, uma deposição uniforme pôde ser obtida, sem perdas significativas de material após lavagens sucessivas em água destilada corrente.

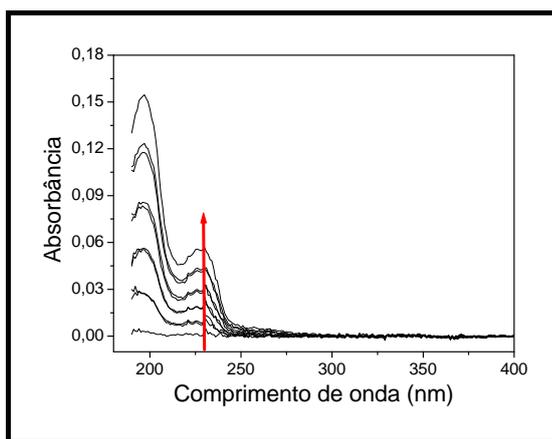


Figura 28 – Deposição de cinco bicamadas de Quit/PSS acompanhada através de medidas de espectroscopia de absorção UV-vis.

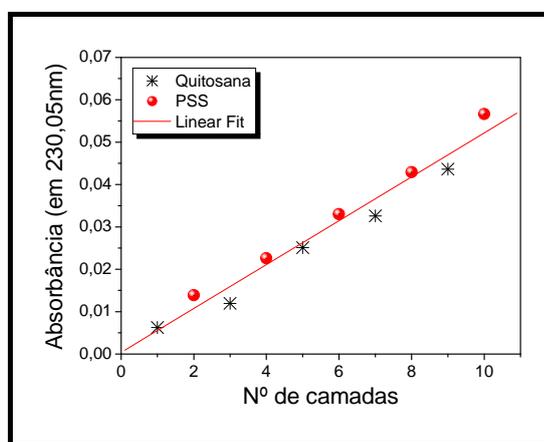


Figura 29 – Absorbância em 230,05 nm em função do número de camadas Quit e PSS depositadas.

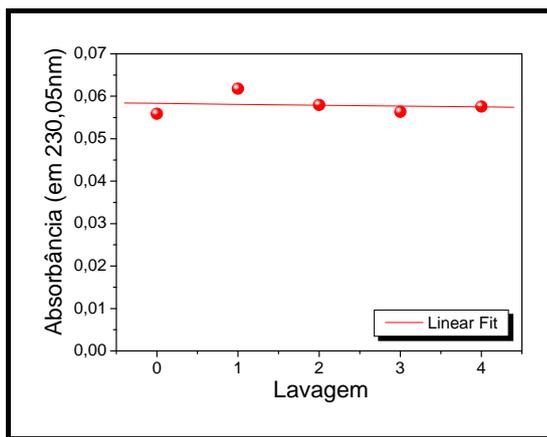


Figura 30 – Processos de lavagem de um filme LbL de Quit/PSS seguidos por medidas de absorção UV-vis.

Apesar da pequena flutuação observada no gráfico acima, o filme de quitosana/PSS também apresenta boa aderência ao substrato, mesmo após lavagens sucessivas.

4.5 Vazamentos

Como mencionado anteriormente, os filmes poliméricos foram depositados simultaneamente em lâmina de quartzo (para caracterização via espectroscopia de absorção UV-vis) e em eletrodos de um chip “não-selado”. Posteriormente, para a realização das medidas elétricas a placa de PDMS contendo os microcanais foi simplesmente posicionada sobre os eletrodos da lâmina de vidro, conforme indicado na Figura 31.

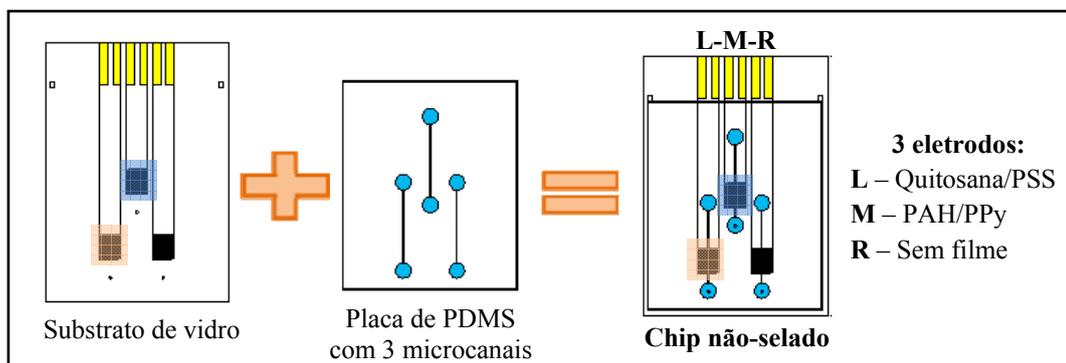


Figura 31 – Chip “não-selado” contendo eletrodos cobertos com filmes poliméricos.

Embora o chip esquematizado na figura acima não tenha sido selado via plasma de O_2 , a utilização da bomba de sucção para obter o fluxo no microcanal promove uma “selagem

temporária” entre a placa de PDMS e o substrato de vidro. Contudo, apesar da cautela empregada na realização dos experimentos é possível que durante o manuseio do chip a placa de PDMS tenha se desprendido do vidro, ocasionando vazamentos. Apresentamos a seguir uma série de experimentos abordando o problema de vazamentos.

Após a deposição e lavagem do filmes poliméricos, foram realizadas três medidas consecutivas com água Milli-Q (fluxo mecânico) em cada um dos eletrodos. As curvas abaixo representam os valores médios obtidos.

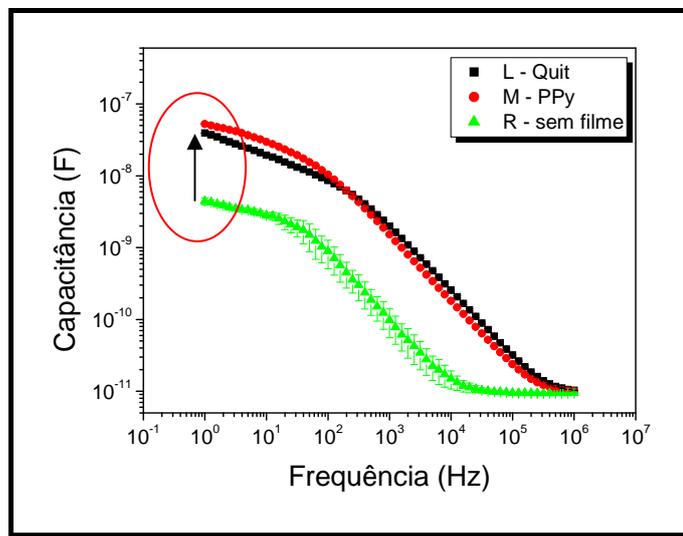


Figura 32 – Medidas elétricas após a deposição dos filmes poliméricos.

Aparentemente, o deslocamento observado nas curvas da Figura 32 acima é devido a algum tipo de interação entre a água e os filmes poliméricos, uma vez que os valores obtidos com o eletrodo R (sem filme) não se alteraram. Sabemos que a presença de um filme ultrafino sobre os IDES promove alteração na resposta elétrica [resultados não publicados], mas não tão significativa quanto à observada na Figura 32, especialmente quando o líquido analisado é água Milli-Q.

A fim de investigar essa suspeita um novo experimento foi executado da seguinte maneira: após 3 medidas consecutivas com água Milli-Q em fluxo, o microcanal foi esvaziado e novas aquisições foram realizadas em função do tempo (Figura 33 abaixo).

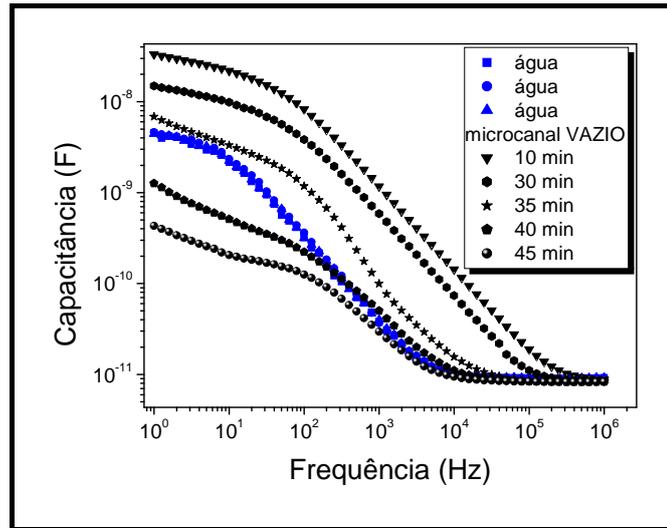


Figura 33 – Medidas elétricas com o filme de quitosana/PSS.

Analisando o gráfico acima, foi cogitada a possibilidade de o filme permanecer “encharcado” após as medidas com água. Contudo, se a água remanescente ficasse confinada apenas à região do microcanal, ou parcialmente aprisionada na estrutura do filme LbL, o sinal obtido deveria ser inferior à resposta apresentada com o microcanal cheio de água, como foi verificado na Figura 34 em medidas com o eletrodo coberto com PAH/PPy.

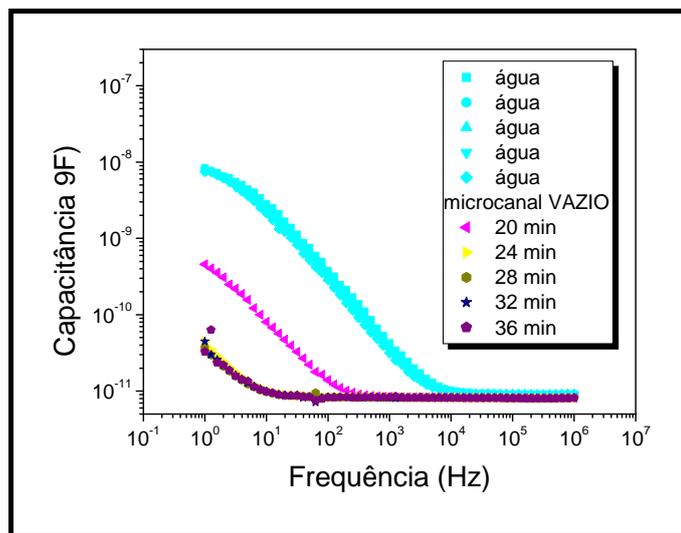


Figura 34 – Filme de PAH/PPy: água remanescente no microcanal.

Na Figura 33, o aumento anômalo observado nas medidas com o microcanal vazio poderia, então, ser atribuído à infiltração de água em regiões não-limitadas pelo microcanal.

Esta hipótese foi comprovada utilizando um chip selado (sem filme) contendo dois microcanais paralelos, como ilustrado na Figura 35.

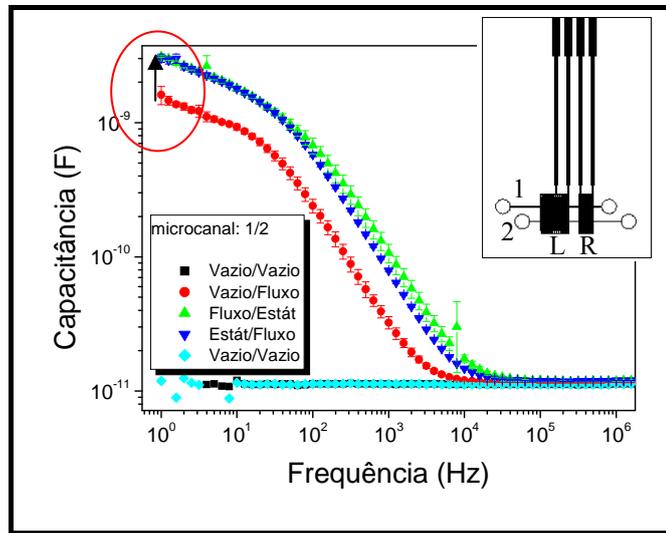


Figura 35 – Duplo canal: influência do aumento da área de contato.

Os resultados da Figura 35 são referentes às medidas realizadas com o eletrodo L e com os microcanais (1 e 2) vazios ou com água Milli-Q (estáticas ou com fluxo mecânico), conforme indicado na legenda da figura. Com estes resultados fica evidente que um aumento da área de contato do líquido com o eletrodo implica em um incremento da capacitância medida.

Finalmente, analisando o incremento nas curvas de capacitância, conforme indicado pelas setas nas Figuras 32 e 35, podemos concluir que a ocorrência de vazamentos nos eletrodos cobertos com filme polimérico implica em um aumento arbitrário da área de contato, e que, provavelmente, é superior ao aumento proporcionado pelo 2º microcanal (chip da Figura 35).

5 – Conclusões

As técnicas de fotolitografia e equipamentos disponíveis no LMF/LNLS possibilitaram, de maneira relativamente simples e barata, a fabricação de microcanais em PDMS e eletrodos interdigitados de ouro (IDEs) em placas de vidro, que foram posteriormente selados por plasma de oxigênio, constituindo dessa maneira nosso dispositivo.

Mediante inspeção com um perfilômetro e um microscópio ótico constatamos que os moldes utilizados para a confecção dos microcanais possuem 20 μm de profundidade por 100 μm de largura, respectivamente. A escolha de tais valores foi feita de maneira que o número de Reynolds associado aos chips fabricados ($Re \sim 2,8$) está contido no intervalo de valores típicos de dispositivos de microfluídica, o que garante escoamentos laminares e maior reprodutibilidade dos resultados obtidos.

Cálculos da constante de cela, via Teoria de Transformações Conformacionais, nortearam a escolha de IDEs com diferentes dimensões, mas que apresentassem respostas elétricas semelhantes. Tal previsão foi corroborada através dos resultados obtidos nas medidas de espectroscopia de impedância, favorecendo a miniaturização dos chips que estamos fabricando.

Adicionalmente à redução do tamanho do dispositivo, a realização de medidas em fluxo no interior dos microcanais permitiu a aquisição de resultados de maneira mais rápida que as medidas estáticas utilizadas anteriormente, conforme reportado na seção 4.3.

Problemas tais como impossibilidade de selagem do chip via plasma de O_2 e infiltrações/vazamentos do fluido pelo canal devido à presença dos filmes poliméricos ainda constituem um empecilho na tentativa de integração da “*língua eletrônica*” ao sistema LOC que fabricamos. Contudo, acreditamos que a criatividade e conhecimentos do grupo do

LMF/LNLS (o qual nos tem dado suporte fundamental para o desenvolvimento deste projeto), auxiliarão de maneira positiva na superação das dificuldades supracitadas.

Os resultados apresentados nesta dissertação, apesar de iniciais, marcam um primeiro passo no processo de integração de dois dispositivos (SLE e LOC) cujas áreas de pesquisa desenvolvem-se assustadoramente nos últimos anos, viabilizando futuramente medidas de paladares, análises clínicas, reações biológicas e controle ambiental, entre outros.

Referências

- [1] T.M. Squires, S.R. Quake; *Rev. Mod. Phys.*, **77** (2005) 977–1026.
- [2] C. Haber; *Lab Chip*, **6** (2006) 1118–1121.
- [3] J.G.E. Gardeniers, A. van den Berg; *Anal Bioanal Chem.*, **378** (2004) 1700–1703.
- [4] M. Brivio, W. Verboom, D.N. Reinhoudt; *Lab Chip*, **6** (2006) 329–344.
- [5] P. Yager, T. Edwards, E. Fu, K. Helton, K. Nelson, M.R. Tam, B.H. Weigl; *Nature*, **442** (2006) 412–418.
- [6] A. Rasooly; *Biosensors and Bioelectronics*, **21** (2006) 1847–1850.
- [7] C.D. Chin, V. Linder, S.K. Sia; *Lab Chip*, **7** (2007) 41–57.
- [8] J.C.T. Eijkel, A. van den Berg; *Microfluid Nanofluid*, **1** (2005) 249–267.
- [9] L. Wang, J. Zhu, C. Deng, W. Xing, J. Cheng; *Lab on a Chip*, **8** (2008) 872–878.
- [10] T. Isoda, N. Takahara, H. Imanaga, S. Hashizume, R. Imamura; *Sensors and Actuators B*, **123** (2007) 983–992.
- [11] W. Zhao, A. van den Berg; *Lab Chip*, **8** (2008) 1988–1991.
- [12] V.L. Streeter; *McGraw-Hill do Brasil*, 5ª ed. (1981) Brasil.
- [13] F.M. White; *McGraw-Hill do Brasil*, 4ª ed. (2002) Brasil.
- [14] J. R. Macdonald, E. Barsoukov; *Wiley-Interscience*, 2ª ed. (2005) USA.
- [15] J. Hong, D.S. Yoon, S.K. Kim, T.S. Kim, S. Kim, E.Y. Pak, K. No; *Lab Chip*, **5** (2005) 270–279.
- [16] F.P.A. Cabral; *Tese de doutorado* apresentada ao Instituto de Física de São Carlos / USP, (2006).
- [17] D.M. Taylor, A.G. MacDonald; *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **20** (1987) 1277–1283.
- [18] W. Olthuis, W. Streekstra, P. Bergveld; *Sensors and Actuators B*, **24-25** (1995) 252–256.
- [19] T. Hofmann, K. Schröder, J. Zacheja, J. Binder; *Sensors and Actuators B*, **37** (1996) 37–42.
- [20] D. M. Taylor, A. G. MacDonald; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20** (1987) 1277–1283.
- [21] A. A. Pereira, G. F. Martins, P. A. Antunes, R. Conrado, D. Pasquini, A. E. Job, A. A. S. Curvelo, M. Ferreira, A. Riul Jr., C. J. L. Constantino; *Langmuir*, **23** (2007) 6652–6659.
- [22] N.H. Moreira, A.L.J. Almeida, M.H.O. Pizzetta, D.P. Jesus, A. Deblire, A.L. Gobbi, J.A.F. Silva; *Lab Chip*, **9** (2009) 115–121.
- [23] J. Lichtenberg, N.F. de Rooij, E. Verpoorte; *Talanta*, **56** (2002) 233–266.
- [24] J. El-Ali, P.K. Sorger, K.F. Jensen; *Nature*, **442** (2006) 403–411.
- [25] H. Wu, B. Huang, R.N. Zare; *Lab Chip*, **5** (2005) 1393–1398.
- [26] D. Mijatovic, J.C.T. Eijkel, A. van den Berg; *Lab Chip*, **5** (2005) 492–500.

-
- [27] W-H Tan, S. Takeuchi; *PNAS*, **104** (2007) 1146–1151.
- [28] V. Saarela, S. Franssila, S. Tuomikoski, S. Marttila, P. Östman, T. Sikanen, T. Kotiaho, R. Kostainen; *Sensors and Actuators B*, **114** (2006) 552–557.
- [29] S. Thorslund, R. Larsson, F. Nikolajeff, J. Bergquist, J. Sanchez; *Sensors and Actuators B*, **123** (2007) 847–855.
- [30] B. Yang, Q. Lin; *Sensors and Actuators A*, **134** (2007) 186–193.
- [31] G.M. Whitesides; *Nature*, **442** (2006) 368–373.
- [32] X. Cheng, Y-S Liu, D. Irimia, U. Demirci, L. Yang, L. Zamir, W.R. Rodríguez, M. Toner, R. Bashir; *Lab Chip*, **7** (2007) 746–755.
- [33] Disponível em: <<http://www.mmresearch.com/articles/article4/index.htm>>. Acesso em 19/08/2008.
- [34] W. Kamiński, Z. Modrzejewska, *Science and Technology*, **32** (1997) 2659-2668.
- [35] A. Riul Jr, D.S. dos Santos Jr, K. Wohnrath, R. Di Toammazo, A.C.P.L.F. Carvalho, F.J. Fonseca, O.N. Oliveira Jr, D.M. Taylor, L.H.C. Mattoso; *Langmuir*, **18** (2002) 239-245.
- [36] D.S. dos Santos Jr, A. Riul Jr, R. R. Malmegrim, J. F. Josepetti, O. N. Oliveira Jr., L.H.C. Mattoso; *Macromol. Biosc.*, **3** (2003) 591-595.
- [37] T. Skotheim, R. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, *Marcel Dekker*, (1998) USA.
- [38] Y. Lvov, H. Möhwald; *Marcel Dekker*, (2000) USA.
- [39] R.J. Jackman, T.M. Floyd, R. Ghodssi, M.A. Schmidt, K.F. Jensen; *Journal of Micromechanics & Microengineering*, **11** (2001) 263-269.
- [40] N.H. Moreira; *Relatório de Atividades (Mestrado)*, LMF/LNLS (2007).
- [41] G. Decher; *Science*, **277** (1997) 1232-1237.
- [42] L.G. Paterno, L.H.C. Mattoso, O.N. de Oliveira Jr.; *Química Nova*, **24** (2001) 228-235.
- [43] Catálogo Milli-Q. Disponível em: <[HTTP://www.millisul.com.br/MilliQ.html](http://www.millisul.com.br/MilliQ.html)>. Acesso em 28/11/2008.
- [44] S. Zheng, C. Tao, Q. He, H. Zhu, J. Li; *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3677–3681.

Trabalhos científicos produzidos no período

[1] F.P.A. Cabral, B.B. Bergamo, C.A.R. Dantas, A. Riul Jr, J.A. Giacometti; **IMPEDANCE e-TONGUE INSTRUMENT FOR RAPID LIQUID ASSESSMENT**, *Review of Scientific Instruments*, **80** (2009). [DOI: [10.1063/1.3084210](https://doi.org/10.1063/1.3084210)].

[2] C.A.R. Dantas, A.L.J. de Almeida, M.H.O. Piazzetta, A.L. Gobbi and A. Riul Jr.; **“MICROCHANNEL INTEGRATION WITH AN e-TONGUE SYSTEM”**, Resumo expandido, **2008**, *CD-ROM do VII Encontro da SBPMat*; 7th Brazilian MRS Meeting, Guarujá–SP.

[3] C.A.R. Dantas, A.J.F. de Carvalho, C.J.L. Constantino, D.S. dos Santos Jr., B.B. Bergamo, F.P.A. Cabral, J.A. Giacometti and A. Riul Jr.; **EVALUATION OF HOMEOPATHIC SOLUTIONS**, Resumo, **2008**, *Poster Presentation Abstracts*, pág. 39; VII Workshop do projeto Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos – IMMP, Atibaia–SP.

[4] C.A.R. Dantas, F.M. Shimizu, J.A. Giacometti and A. Riul Jr.; **CAFFEINE RECOGNITION USING THIN FILMS OF 29-DIAZOCROWN ETHER IN AN “ELECTRONIC TONGUE”**, Resumo, **2008**, *Poster Presentation Abstracts*, pág. 40-41; VII Workshop do projeto Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos – IMMP, Atibaia–SP.

[5] C.A.R. Dantas e A. Riul Jr.; **ESTUDOS DE SISTEMAS ALTAMENTE DILUÍDOS**, Resumo, **2008**, *Resumos de Trabalhos Científicos*, pág. 252; 18^a Reunião Anual de Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS), Campinas–SP.

[6] C.A.R. Dantas, J.A. Giacometti, B.B. Bergamo, C.J.L. Constantino, F.P.A. Cabral and A. Riul Jr.; **HOW IMPORTANT IS THE TEMPERATURE IN TESTS WITH AN “ELECTRONIC TONGUE”?**, Resumo Expandido, **2007**, *CD-ROM do VI Encontro da SBPMat*; 6th Brazilian MRS Meeting, Natal–RN.

[7] J.A.P. Sato, A. Riul Jr., C.A.R. Dantas, F.M. Shimizu, J.A. Giacometti and M. Ferreira; **ELECTRONIC TONGUE SYSTEM: ANALYSIS OF HERBICIDES CONTAMINATION IN THE WATER**, Resumo Expandido, **2007**, *CD-ROM do VI Encontro da SBPMat*; 6th Brazilian MRS Meeting, Natal–RN.

[8] C.J.L. Constantino, F.P.A. Cabral, B.B. Bergamo, C.A.R. Dantas, B.A. da Silva, G.F. Martins, M.P.B. Garcia, W.M.D.M.F. Steluti, M. Ferreira, P.A. Antunes, J.A. Giacometti, D. Pasquini, A.A.S. Curvelo, R.F. Aroca and A. Riul Jr.; **NANOSTRUCTURED FILMS IN TECHNOLOGICAL APPLICATIONS INVOLVING SENSING DEVICES**, Resumo, **2007**, *Book of Abstracts*, pág. 33; 2nd International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures, São Carlos–SP.

[9] C.A.R. Dantas, B.B. Bergamo, F.P.A. Cabral, J.A. Giacometti, C.J.L. Constantino and A. Riul Jr.; **ULTRATHIN FILMS AND “ELECTRONIC TONGUE”**, Resumo, **2007**, *Poster Presentation Abstracts*, pág. 28-29; VI Workshop do projeto Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos – IMMP, Atibaia–SP.

APÊNDICE: cálculo da constante de cela

Um eletrodo com “N” dedos interdigitados de largura “w”, espaçamento “s” e comprimento “L”, pode ser associado à “N-1” capacitores de placas paralelas através de um método matemático conhecido como Teoria de Transformações Conformacionais (TTC). A simplificação obtida com este método nos permite encontrar uma equação para a constante de cela “ κ_{Cela} ”:

$$\kappa_{Cela} = (N-1) \cdot L \frac{K(k')}{2K(k)} \quad (i)$$

na qual,

- K é uma integral elíptica de 1ª ordem: $K(k) = \int_0^1 [(1-t) \cdot (1-k^2t^2)]^{-1/2} dt$ (ii)

- o módulo k é um número associado às dimensões do sensor:

$$k = \begin{cases} \frac{s}{s+w}, & \text{se } N = 2. \\ \cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{w}{w+s}\right), & \text{se } N > 2. \end{cases} \quad (iii)$$

- k' é chamado de módulo complementar: $k' = \sqrt{1-k^2}$ (iv)

Podemos notar que o cálculo da constante de cela envolve uma integral elíptica, cuja solução numérica pode ser obtida usando o software DATAPLOT™, por exemplo. Como não dispomos deste software, utilizamos o “método do trapézio” para fazer o cálculo aproximado. Tal método consiste em seccionar o intervalo de integração em “n” partições, calcular a área do trapézio associado a cada partição e, finalmente, somar as áreas. A soma destas áreas converge na integral quando o número de partições tende ao infinito.

Ainda que seja mais acessível o método do trapézio requer o uso de algum software como o MATLAB ou o PASCAL, por exemplo; contudo, no caso particular em que o eletrodo possui dígitos com as dimensões “s” e “w” iguais (espaçamento igual à largura), podemos “escapar” do cálculo da integral da seguinte maneira:

Se “s = w” então, como utilizamos vários dígitos, ou seja, $N > 2$, da Eq. (iii) obtemos:

$$k = \cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{w}{w+w}\right) = \cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{2}}{2}. \text{ Substituindo o resultado anterior na Eq. (iv),}$$

encontramos $k' = \frac{\sqrt{2}}{2}$. Como $k = k' \Rightarrow K(k) = K(k')$. Finalmente, podemos

simplificar a Eq. (i):

$$\kappa_{Cela} = \frac{(N-1) \cdot L}{2}, \text{ (válida somente se } s = w) \tag{v}$$

Portanto, quando “s = w”, a constante de cela pode ser facilmente calculada utilizando a Eq. (v). Para calcular os valores listados na Tabela IV deste trabalho, consideramos que o comprimento útil dos dígitos é igual à largura do microcanal, ou seja, $L = 100 \mu\text{m}$.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)