ALEXSANDER TRESSINO DE CARVALHO

REATORES MINIATURIZADOS PARA PRÉ-TRATAMENTO DE
AMOSTRAS PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS

São Paulo
2008

ALEXSANDER TRESSINO DE CARVALHO

REATORES MINIATURIZADOS PARA PRÉ-TRATAMENTO DE
AMOSTRAS PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Engenharia

São Paulo
2008

ALEXSANDER TRESSINO DE CARVALHO

REATORES MINIATURIZADOS PARA PRÉ-TRATAMENTO DE
AMOSTRAS PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Elétrica

Orientadora: Prof^a. Dr^a
Maria Lúcia Pereira da Silva

São Paulo
2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Carvalho, Alexsander Tressino de
Reatores miniaturizados para pré-tratamento de amostras
para remoção de compostos orgânicos voláteis / A.T. de
Carvalho. -- São Paulo, 2008.
135 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrô-
nicos.

1.Reatores químicos 2.Filmes finos 3.Compostos orgânicos
4.Catálise I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

*Dedico este trabalho às pessoas que
fazem cada dia de minha vida mais lindo e
valioso:*

Aos meus heróis, exemplos de vida a seguir:

Meus pais, Cristina e José.

A minha luz, minha vida, meu tudo:

Minha noiva Carolina.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Prof^a. Dra. Maria Lúcia Pereira da Silva pela orientação deste trabalho, amizade, confiança, incentivo, paciência e principalmente por ter me dado a oportunidade de realizar esse trabalho.

Gostaria de agradecer à minha noiva Carolina Davanzo Gomes dos Santos, pelo incentivo, apoio, revisões de texto e companheirismo nestes pouco mais de cinco anos de convivência.

Ao Dr. Eliphas Wagner Simões, pelas simulações e as discussões técnicas sobre como realizá-las.

Aos amigos: Roberto, Leonardo, Lílian, Peter e Bruno, pela amizade, apoio, companheirismo, discussões e as bobagens ditas ao longo desses quatro anos.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis da EPUSP, pela estrutura oferecida e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Aos colegas do LSI pelo apoio e discussões, e a todos que direta ou indiretamente colaboraram na execução desse trabalho e que involuntariamente foram aqui omitidos.

“Não desanimes. Persiste mais um tanto. Não cultives o pessimismo. Centraliza-te no bem a fazer. Esquece as sugestões do medo destrutivo. Segue adiante, mesmo varando as sombras dos próprios erros. Avança ainda que por entre lágrimas. Trabalha constantemente. Edifica sempre. Não consintas que o gelo do desencanto te entorpeça o coração. Não te impressione a dificuldade. Convence-te de que a vitória espiritual é construção para o dia-a-dia. Não desistas da paciência. Não creias em realização sem esforço. Silêncio para injúria. Ouvido para o mal. Perdão as ofensas. Recorda que os agressores são doentes. Não permita que os desequilibrados te destruam o trabalho ou te apaguem a esperança. Não menospreze o dever que a consciência te impõe. Se te enganaste em algum trecho do caminho, reajusta a própria visão e procura um rumo certo. Não contes vantagens, nem fracassos. Estuda buscando aprender. Não te voltes contra ninguém. Não dramatizes provas ou problemas. Conserva o hábito da oração para que se te faça luz na vida íntima. Resguarda-te em Deus e persevera no trabalho que Deus te confiou. Ama sempre, fazendo pelos outros o melhor que possas realizar. Age auxiliando. Serve sem apego. E assim vencerás ...”

RESUMO

Atualmente, a miniaturização de dispositivos influencia muitas áreas, tais como a Química e a Engenharia Química. Essa miniaturização levou à produção de microreatores para diversos fins, entre eles a catálise. Assim, este trabalho teve como objetivo determinar a possibilidade de utilização de filmes finos metálicos para remoção de compostos orgânicos em fluxo gasoso. Para tanto, construíram-se dispositivos para uso em catálise: estes dispositivos compõem-se de microreatores, sistemas de admissão/detecção e de aquecimento, para controladamente inserir e reagir uma amostra além de detectá-la após a reação.

Filme fino de cobre foi utilizado como superfície catalítica e foi obtido por via úmida, por *electroless plating*. Este filme foi depositado sobre silício, para testes de catálise, e em aço inoxidável, para modificação da superfície dos microreatores. Três microreatores distintos foram construídos: cavidades seladas, para testes de catálise, e duas estruturas tridimensionais, uma com microcanal longo (~1m) e outra com arranjo de cerca de 100 microcanais curtos (~ 15mm), para reação de catálise e/ou para separação de compostos orgânicos voláteis. As estruturas foram simuladas utilizando o programa FEMLAB 3.2^(R) e traçadores foram utilizados para determinar o comportamento fluídico das estruturas e compará-los com a simulação. Os filmes de cobre foram analisados por microscopia óptica e de força atômica, medida de ângulo de contato, com produtos orgânicos em larga faixa de polaridade, espectroscopia de infravermelho, Raman e de fotoelétrons por Raio X. Três sistemas detecção, baseados em microbalança de quartzo, espectrometria de massas ou sistema dedicado - construído nesta tese – foram usados para determinar que produtos reagem no microreator e com que eficiência há conversão de reagentes nestes reatores.

O filme de cobre adsorve compostos orgânicos de modo geral, polares ou apolares, mas favorece a catálise de apenas alguns; assim n-hexano pode ser decomposto mais eficientemente que 2-propanol. A superfície do filme após catálise apresenta principalmente CuO. Todas as simulações apresentaram boa concordância com os resultados experimentais obtidos com traçadores. As estruturas, devido suas pequenas dimensões, garantem boa interação entre fluido e superfície. A cavidade selada demonstrou ser bastante adequada para testes de

filme fino não só quanto à adsorção com o também quanto à catálise. A espectrometria de massas indicou que a reação com cobre forma principalmente CO_2 e H_2O . Para filme de cobre a taxa de conversão é de $300 \mu\text{g}$ de n-hexano/ mm^2 de cobre/minuto na ausência de oxigênio. O canal tridimensional tem taxa de conversão de $2,5 \mu\text{g}$ de n-hexano/ mm^2 de cobre/minuto, ou seja, taxa de 100% ou próxima a isso. Resultado similar é obtido com a estrutura formada por um conjunto de canais, contudo esta apresenta maior facilidade de remoção da amostra de dentro dos canais.

As estruturas aqui descritas são bastante úteis para diminuir um “gap” existente na área de Engenharia Química, onde dimensões macroscópicas são comuns e a miniaturização tende a produzir dispositivos maiores do que os aqui propostos.

ABSTRACT

Device miniaturization is a trend that highly impacts not only Chemistry but also Chemical Engineering fields. Due to this miniaturization, microreactors were developed for several tasks, including catalysis. Thus, the aim of this work is evaluate the use of thin metallic films for removal of organic compounds from a gaseous flow. Therefore, some microreactors, inlet/outlet and heating systems were manufactured and the whole setup was able to controlledly insert a sample and detect what is left after it.

Copper thin film, obtained using *electroless plating*, was used as catalytic surface. The thin film was deposited on silicon to evaluate catalysis properties, and on stainless steel to produce microreactors. Three microreactors were manufactured: sealed cavity – to catalysis tests – and two three-dimensional structures, one long microchannel (~1m) and another one made by an array of 100 short (~15mm) microchannels – for catalysis and/or volatile organic compounds separation. Structures were simulated using FEMLAB 3.2^(R) package and tracers were used to understand the fluidic behavior and to compare with simulation results. Copper thin films were analyzed by optical and atomic force microscopy, contact angle measurements with organic compounds in a wide range of polarity, infrared, Raman and X-ray photoelectron spectroscopy. Three detection systems – quartz crystal microbalance, mass spectrometry and one specialized system built for this thesis – were used to determine which products leave the microreactors and what is the conversion efficiency.

Copper thin film adsorbs polar and non-polar organic compounds; however, catalysis is favored only for a few. Therefore, n-hexane is efficiently decomposed but not 2-propanol. Copper surface after catalysis presents mainly CuO. All simulations show good coherence with experimental results using tracers. The structures, due to the small dimensions, assure good interaction between fluid and surface. Sealed cavity is useful not only to test adsorption on thin films but also for test catalysis. Mass spectrometry analysis indicates that catalysis on copper surface produces mainly CO₂ and H₂O. For copper, on the sealed cavity, conversion rate is 300µg n-hexane/mm² copper/minute in oxygen absence, that is, 100% or so. Similar results

can be obtained using the microchannels; nonetheless, the channels array is more adequate for sample removal after reaction.

The proposed structures are very useful to reduce the gap on device sizes that can be found in Chemical Engineering nowadays, since macroscopic equipment is common, but the miniaturization trend is for devices bigger than the ones demonstrated here.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Microreator [28] em vidro e com eletrodos para controle eletrocinético do fluxo.....	27
Figura 2.2: Formato sugerido por Jensen [36] para reações heterogêneas em fase gasosa.....	28
Figura 2.3: Microcanal formado por vários pilares [36], o que controla o tamanho das partículas do catalisador.....	29
Figura 2.4: Classificação das técnicas utilizadas para pré-tratamento de amostras [4].	31
Figura 2.5: Microreator [45] que pode ser acoplado ao um microscópio de infravermelho para a análise de reações: a) vista esquemática e b)diagrama do interior.	32
Figura 2.6: Diagrama do sensor catalítico.....	43
Figura 2.7: Esquema do Sistema F.I.A.[121].....	43
Figura 2.8: Esquema da microbalança de quartzo [135].	46
Figura 2.9: Sensor TGS 2620 (A) e seu diagrama elétrico (B).....	48
Figura 3.1: Esquemas das três estruturas avaliadas neste trabalho para uso em catálise: a) cavidade selada; b) microcanaís tridimensionais (microcanal e camisa- tubo externo); c) microcanaís tridimensionais modificados (conjunto e detalhe do canal perpendicular).	51
Figura 3.2: Peças utilizadas para fabricação do protótipo de cavidade (esquerda) e a cavidade montada (direita) [101].	55
Figura 3.3: Sistema utilizado para os testes de catálise (A) parte e peças (B) desenho esquemático da estrutura com microcanaís.	56
Figura 3.4: Diagrama da microbalança de quartzo utilizada em testes de adsorção [146].	58
Figura 3.5: Arranjo experimental das medidas de MS [42].	58
Figura 3.6: Sistema utilizando sensor TGS 2620 [3].	59
Figura 3.7: Diagrama de blocos com as partes principais do conjunto de medidas ..	60
Figura 3.8: Circuito elétrico do sensor TGS 2620.....	61
Figura 3.9: Desenhos ilustrativos do bloco metálico do sensor (a) e da caixa que contém as partes e peças do equipamento de medidas (b).	61

Figura 3.10: Fotos do conjunto (o sistema interno à caixa encontra-se montado sobre esta, para permitir visualização).	62
Figura 3.11: Variação do sinal no sensor para diferentes vazões da microbomba e admissão de ar saturado com vapor de acetona em fluxo contínuo. Microreator testado: com o canal longo, sem filme de cobre ou aquecimento.	62
Figura 4.1: Simulação de cavidade de 125 μm orifício de 1mm (A) e 2,5mm (B) de diâmetro (Nas figuras a entrada corresponde ao orifício presente na parte superior).	65
Figura 4.2: Simulação de cavidade de 125 μm com orifício de 1mm de diâmetro e distante da parede: visão 3D (A) e 2D (B) da velocidade. (Nas figuras a entrada corresponde ao orifício presente na parte superior).	66
Figura 4.3: Resultados típicos para simulação da cavidade de 300 μm : variação (A) e perfil (B) de velocidade. (Nas figuras a entrada corresponde ao orifício presente na parte superior).	66
Figura 4.4: Simulação da cavidade de 500 μm : linhas de velocidade. (Na figura a entrada corresponde ao orifício presente na parte superior).	67
Figura 4.5: Resultados típicos para simulação da cavidade 2D: na estrutura variação (A) perfil (B) de velocidade. (Nas figuras a entrada corresponde ao orifício presente na parte superior).	68
Figura 4.6: Resultados típicos para simulação da cavidade 2D: na estrutura variação (A) perfil (B) de velocidade. (Nas figuras a entrada corresponde ao orifício presente na parte superior)	68
Figura 4.7: Simulação da cavidade de 500 μm : linhas de velocidade. (Na figura a entrada corresponde ao orifício presente na parte superior).	69
Figura 4.8: Simulação 2D na cavidade de 125 μm e aquecimento: (A) linhas de velocidade em função da posição das entrada/saída e (B) variação da velocidade em função da temperatura.	70
Figura 4.9: Simulação 2D na cavidade de 500 μm e aquecimento: (A) linhas de velocidade em função da posição das entrada/saída e (B) variação da velocidade em função da temperatura.	70
Figura 4.10: Análise por microscopia óptica da cavidade após vários ciclos de uso.	71
Figura 4.11: Foto obtida de um quadro da filmagem para cavidades seladas com alturas de 250 μm (A) e 500 μm (B), utilizando-se solução aquosa de azul de metileno.	72

Figura 4.12: Medida típica por microbalança de quartzo: I - o sistema (a), com cavidade em silício (b) ou com filme de cobre (c). A flecha indica a inserção do reagente. II – detalhe da curva das cavidades com ou sem cobre.....	73
Figura 4.13: Cavidades com filme de cobre e aquecidas a 300°C (a) após a passagem de reagente; (b) com pulso de n-hexano adicionado e (c) pulso e aquecimento simultaneamente.....	74
Figura 4.14: Modelo esquemático do comportamento da cavidade com filme de cobre e aquecida.	75
Figura 4.15 : Análise de microscopia Raman para filme de cobre exposto a 2-propanol a temperatura ambiente (antes do aquecimento) e após atingir 300°C (após aquecimento).....	78
Figura 4.16: Análise por microscopia óptica do filme de cobre após as análises Raman.....	78
Figura 4.17: Análise por microbalança de quartzo usando modo pulsado e n-hexano como reagente: medida sem uso de cavidade-pulso no QCM (A), com cavidade-pulso na cavidade (B), aquecida sem a exposição ao n-hexano (C), pulso na cavidade com aquecimento (D).....	79
Figura 4.18: Análise de QCM na cavidade selada com cobre e n-hexano como reagente: com aplicação de tensão positiva (A), negativa durante o pulso (B), por aquecimento sem pulso (C), e sistema fechado com aplicação de tensão e aquecimento (D).....	80
Figura 4.19: Análise de MS da cavidade selada sem filme de cobre (branco).....	81
Figura 4.20: Análise de MS da cavidade selada com filme de cobre e n-hexano como reagente.	81
Figura 4.21: Espectro típico de XPS para filme de cobre após os testes de catálise.	84
Figura 4.22: Microcanal proposto por Lima como microcoluna cromatográfica e a modificação proposta por Hernandez (no detalhe) para a remoção de compostos.	86
Figura 4.23: Queda de pressão (em Pascal) no microcanal tridimensional obtida por simulação para nitrogênio, 10ml/min como gás carregador e temperatura ambiente.....	88
Figura 4.24: Estrutura sinuosa usada como reator, resultados típicos para N ₂ , 10 ml padrão/min e relação de comprimento dos braços de 1:2 (A) e 1:1 (B).	89

Figura 4.25: Simulações de aquecimento de um canal tridimensional: A – Aquecimento externo; B -Aquecimento interno.	91
Figura 4.26: Canal 73 cm, nitrogênio 10ml padrão/min como gás carregador e temperatura ambiente ou 300 °C.	91
Figura 4.27: Linha (A) e perfil de velocidade (B) para um canal de 73 cm que foi empacotado com partículas de 50 µm.	92
Figura 4.28: Análises de QCM em microcanaís sem (A) ou com (B) filme de cobre. Gráfico vermelho – pulso de n-hexano em temperatura ambiente. Gráfico negro – pulso de n-hexano a 300°C, o sistema foi imediatamente fechado após o pulso e depois aberto para o fluxo. A injeção de 13 mg de n-hexano ocorre depois de 2 minutos do sistema recebendo o gás de arraste, nitrogênio.	94
Figura 4.29: Formato típico obtido para a inserção de 10 µg de n-hexano no conjunto usado. A flecha indica o momento da inserção do reagente.	96
Figura 4.30: Resultados obtidos pela inserção consecutiva de 10 µg, 20 µg e 30 µg.	97
Figura 4.31: Injeções consecutivas de 10 µg de n-hexano no conjunto equipamento/microestrutura. O detalhe demonstra como o tempo para início de saída do reagente (linha vermelha) e de total remoção (interseção entre linha azul e verde) foi calculado.	98
Figura 4.32: Várias injeções consecutivas de 10 µg de n-hexano em coluna sem (A) ou com (B) filme adsorvente.	99
Figura 4.33: Curvas do sensor com injeção de: (A) n-hexano e (B) dodecano.	100
Figura 4.34: Medidas de dessorção de n-hexano para estruturas com e sem filme de cobre a 100°C, 200°C e 300°C.	101
Figura 4.35: Medida da dessorção de dodecano inicialmente inserido nas estruturas com e sem filme de cobre à temperatura ambiente.	102
Figura 4.36: Medida da dessorção de dodecano inicialmente inserido nas estruturas (A) com e (B) sem filme de cobre em 100oC, 200oC e 300oC.	102
Figura 4.37: Gráfico da variação da resistência em função do tempo para estruturas sem (A) e com filme de cobre (B), e comparação entre os gráficos à 300°C (C).	104
Figura 4.38: Linhas de velocidade na estrutura empacotada, nitrogênio (velocidade linear de 2 cm/s na entrada e espessura de canal de 500 µm): (A) estrutura e (B) detalhe do canal.	108

Figura 4.39:Variação de concentração pela injeção de nitrogênio e oxigênio em cantos opostos de uma estrutura aquecida a 300°C. (As cores representam a temperatura e a altura a concentração de um dos gases. A saída encontra-se mais próxima do observador neste desenho).....	108
Figura 4.40: Simulação do fluxo de nitrogênio (velocidade linear de 2 cm/s na entrada) e espessura de canal de 500 µm e (A) canal sem ou com (B) com empacotamento.....	109
Figura 4.41:Testes com microcanais tridimensionais (linha preta) e com estrutura simulada na Figura 4.40 (linha vermelha) – denominada espiral tridimensional modificada, utilizando ar como fluido de arraste e sistema fechado após injeção de n-hexano.	110
Figura 4.42: Curva de resposta da espiral tridimensional modificada em diferentes temperaturas com injeção de: (A) n-hexano e (B) dodecano.	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Principais propriedades dos catalisadores sólidos.	37
Tabela 2.2: Principais metais utilizados como catalisadores e respectivas reações.	38
Tabela 2.3: Afinidade qualitativa de metais para alguns compostos comumente usados em reação catalítica.	39
Tabela 4.1: Máxima temperatura de aquecimento e resultados observados para estruturas Si/LTCC/vidro.	77
Tabela 4.2: Relação da variação das intensidades para as raias de N ₂ (m/z 14), n- hexano (m/z 41, 43, 57) e CO ₂ (m/z 44) para as cavidades com e sem filme de cobre.	82
Tabela 4.3: Porcentagem atômica das espécies químicas em cobre e/ou em silício.	83
Tabela 4.4: Variação do passo da rosca nos canais tridimensionais e sua influência nas componentes das velocidades do fluxo. Utilizou-se temperatura ambiente, N ₂ como gás de arraste.....	89
Tabela 4.5: Valores de área obtidos para inserções de 10 µg, 20 µg e 30 µg no equipamento construído.....	97
Tabela 4.6: Tempo decorrido desde ao início até a obtenção de máximo de intensidade (t ₁) e de total remoção do reagente (t ₂), conforme as várias inserções mostradas na Figura 4.31.....	98
Tabela 4.7: Principais variações ocorridas nas linhas de base da Figura 4.37 em função da temperatura.	105

LISTA DE SÍMBOLOS

μ_c	massa reduzida
ρ_c	densidade do fluido
A	Área geométrica piezeletricamente ativa
f_0	frequência fundamental do cristal
Δf	variação de frequência de ressonância em Hz
Δm	Variação de massa

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Atomic Force Microscopy – Microscopia de Força Atômica
ALD	Atomic Layer Deposition
CNC	Controle Numérico por Computador
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
COV	Compostos orgânicos Voláteis
CVD	Chemical Vapor Deposition – Deposição química a vapor
D.I.	Deionizada
DC	Direct Current
F.I.A.	Flow Injection Analysis
FTIR	Espectroscopia de infravermelho
LTCC	Low Temperature Co-fired Ceramic
MEMS	Microsistemas Eletromecânicos – Micro Electromechanical Systems
micro-TAS	Microsistema de análise total – Micro-Total Analysis System
MS	Espectrometria de Massa
OPCW	Organization for the Prohibition of Chemical Weapons
P.A.	Para Análise
PVD	Physical Vapor Deposition
QCM	Micro Balanças de Quartzo
VOC	Volatile Organic Compounds
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

SUMÁRIO

1	Introdução	21
2	Aspectos Teóricos	24
2.1	Introdução	24
2.2	Sistemas miniaturizados para a área Química	25
2.2.1	Sistemas miniaturizados para análise	27
2.2.1.1	Dispositivos para pré-tratamento das amostras	30
2.3	Sistemas miniaturizados para a área de Engenharia Química	32
2.4	Catálise	35
2.4.1	Filmes Finos Para Catálise	39
2.5	Compostos orgânicos voláteis- VOC's	41
2.6	Sistemas de admissão em fluxo	43
2.7	Sistema de detecção	44
2.7.1	Avaliação dos filmes	44
2.7.2	Avaliação das estruturas	45
2.7.2.1	Arranjo experimental do QCM	45
2.7.2.2	Outros detectores	47
3	Metodologia, Materiais e Métodos	49
3.1	Metodologia	49
3.2	Materiais	53
3.3	Métodos	54
3.3.1	Deposição do filme de cobre	54
3.3.2	Produção das Cavidades seladas e dos microcanais	54
3.3.3	Teste de Adsorção e/ou catálise nas estruturas	57
3.3.3.1	Conjunto para medidas	59
4	Resultados e Discussões	63
4.1	Cavidades Seladas	63
4.1.1	Simulação e testes com traçadores	64
4.1.1.1	Simulação	64
4.1.1.2	Traçadores	71
4.1.2	Testes do filme de cobre para catálise	75
4.1.2.1	Integridade da Cavidade Selada	76
4.1.2.2	Avaliação da Catálise em Superfície de Cobre	77

4.1.2.3	Adsorção e/ou catalise avaliada por microbalança de quartzo	78
4.1.2.4	Avaliação dos produtos formados por Espectrometria de massa (MS).....	80
4.1.2.5	Testes de superfície.....	83
4.1.2.6	Conclusões parciais.....	85
4.2	Microcanais tridimensionais	86
4.2.1	Simulação e Testes com traçadores	87
4.2.2	Testes do microreator.....	92
4.2.3	Otimização do conjunto microreator/detector	94
4.2.3.1	Testes com a microestrutura sem filme de cobre (branco)	95
4.2.3.2	Testes com a microestrutura com filme de cobre	99
4.2.3.2.1	Catálise na espiral tridimensional	102
4.2.4.	Conclusões parciais	105
4.3	Microcanais tridimensionais modificados	106
4.3.1	Simulação.....	107
4.3.2	Testes do conjunto estrutura/equipamento	110
4.4	Conclusões.....	112
5	Conclusões e trabalhos futuros	114
6	Bibliografia.....	120
Anexo 1		130

1 Introdução

Atualmente o uso de sistemas miniaturizados encontra-se disseminado por várias áreas de produção e apresenta inúmeras vantagens, especialmente para a Engenharia Química, onde a necessidade por sistemas e rotas mais ambientalmente corretos levou à proposta dos “doze princípios da engenharia verde”. Estes princípios são mundialmente aceitos e atualmente encontram-se incorporados mesmo ao ensino [1]. Assim, estratégias para prevenção de poluição e uso eficiente de matéria-prima e energia são consideradas como prioritárias e podem ser eficientemente atendidas por sistemas MEMS (Microsistemas EletroMecânicos - *Micro Electromechanical Systems*) [2,3].

Os dispositivos assim produzidos apresentam uma série de vantagens, como a produção em massa e baixo custo. Muitos destes dispositivos são essenciais na área de análises e a idéia de um micro-TAS (microsistema de análise total - *micro-total analysis system*) [4] tem recebido muita atenção. Uma das etapas fundamentais para a obtenção de um microTAS é a preparação de amostras.

Muitas vezes a preparação da amostra corresponde à remoção de possíveis interferentes da matriz¹. São exemplos desse procedimento um dispositivo desenvolvido pelo Sandia Lab., EUA [5], que concentra e remove partículas, ou mesmo a bactéria *Escherichia coli*, de soluções aquosas [6]. Outro exemplo importante é um pré-concentrador para compostos explosivos que utiliza uma malha metálica para adsorvê-los [7]. De fato, metais e/ou seus óxidos, são usados não só para adsorção de vários compostos, como, por exemplo, VOC's (compostos orgânicos voláteis), como também para catálise [8]. Em catálise, cobre [9] e óxido de cobre [10, 11] são muito utilizados devido à baixa temperatura exigida para o processo ocorrer, contudo, não se encontrou menção do uso de superfície de cobre para catálise em dispositivos miniaturizados aplicados à análise química, como os microTAS.

VOC's são compostos formados por várias rotas químicas, muitas delas altamente dependentes de processos industriais modernos. Estes compostos,

¹ Matriz é utilizada aqui no contexto da Química Analítica, ou seja, a parte restante da amostra depois da remoção do analito. Analito correspondendo à parte que se quer analisar.

facilmente encontrados na atmosfera e em sistemas hídricos, são deletérios e sua detecção tem atraído muita atenção [12]. A análise destes compostos em amostras da atmosfera pode ser processada por cromatografia gasosa e provavelmente ocorrerá com o uso de pré-concentradores, especialmente se dispositivos miniaturizados forem utilizados [13]. Por outro lado, não se encontrou a informação do estudo da eliminação de VOC's para evitar interferência, ou seja para facilitar análises, em sistemas miniaturizados. Contudo, em sistemas macroscópicos tal abordagem é comum [14, 15] e Tsou [16] considera que existem essencialmente dois tipos de catalisadores que podem ser utilizados para oxidação de VOCs: óxidos metálicos ou metais nobres. A escolha entre os dois tipos de catalisadores depende de vários fatores, muito embora os metais nobres tendam a ser mais eficiente, o uso mais comum é o de platina e paládio; contudo, outros metais e seus óxidos [17, 18] não são incomuns.

Portanto, este trabalho teve como objetivo determinar a possibilidade de utilização de filmes finos metálicos para remoção de compostos orgânicos em fluxo gasoso. Como comentado anteriormente, a remoção de interferentes é importante no desenvolvimento de microssistemas, sensores e/ou pré-concentradores, etc para tornar a análise mais simples, por exemplo, por requerer detectores de mais baixo custo ou não específicos.

A definição de sistemas para remoção de compostos orgânicos necessita o estudo, projeto e implantação de estruturas e/ou microestruturas capazes de, reprodutivelmente, reagir com um fluxo de gás contaminado por compostos orgânicos. Deste modo, vários objetivos específicos foram estabelecidos como segue. Faz-se necessário construir sistemas de admissão e detecção, para controladamente inserir a mistura e detectá-la após a reação, respectivamente. Como reações químicas são bastante influenciadas pela temperatura, sistema de aquecimento deve igualmente ser construído. Por fim, é importante definir, entre outras características, a sensibilidade de medição e prováveis interferentes, o que implica em uso de amostras constituídas por diferentes misturas – tanto em concentração como em composição - para testes.

Este trabalho encontra-se dividido em aspectos teóricos, apresentado no capítulo 2, onde se aborda pré-tratamento de amostras, catálise e dispositivos miniaturizados. A metodologia, onde se descreve as etapas desenvolvidas neste

trabalho, os materiais e os métodos são apresentados no capítulo 3. Os resultados e discussões, no capítulo 4, onde é descrito os dispositivos miniaturizados construídos e a catálise obtida nestes e finalmente no capítulo 5 são abordadas as conclusões e trabalhos futuros.

2 Aspectos Teóricos

2.1 Introdução

A rápida diminuição das dimensões de equipamentos e as profundas modificações que isso acarreta às populações é uma realidade ainda não totalmente percebida pelas comunidades. Essa miniaturização decorre do desenvolvimento das técnicas de produção de circuitos integrados onde, devido à alta integração que ocorreu a partir da década de 80, dimensões da ordem de 0,15 μm foram obtidas.

Na Engenharia Química e Mecatrônica a miniaturização e/ou automação de sistemas levou ao rápido desenvolvimento das estruturas MEMS (*Microelectromechanical Systems*), onde atuadores e sistemas eletrônicos foram simultaneamente produzidos e de modo integrado [¹⁹], permitindo a existência de menores equipamentos de controle, como válvulas, que aliados ao desenvolvimento computacional das últimas décadas, permitiram a obtenção de reatores mais eficientes.

Na área Química observa-se uma notável evolução, pois a miniaturização pode ser muito útil, tanto para preparativa quanto analítica, por permitir a obtenção ou manipulação de amostras em volume muito pequeno. Nesta última área a idéia do microsistema de análise total (microTAS – *micro total analysis system*) é perseguida por muitos autores [⁴].

Os dispositivos miniaturizados, tanto de análise como de processo, ou seja, tanto para Química como para Engenharia Química, possuem essencialmente as seguintes partes e peças: 1) uma estrutura com função específica, por exemplo de separação, concentração, etc., para o analito ou o reagente utilizado no processo, e neste caso as propriedades da superfície costumam ser importantes; 2) um sistema de admissão, normalmente em fluxo contínuo, da amostra ou dos reagentes de processo e 3) um sistema de detecção. Este capítulo abordará brevemente cada uma destas etapas.

2.2 Sistemas miniaturizados para a área Química

Na área de Química, Merkerk [20] avaliou quais as principais forças estão agindo no desenvolvimento de novas áreas tecnológicas e utilizou a história do desenvolvimento do *Lab-on-a-chip*, que ele considera ligeiramente diferente do microTAS, como estudo de caso. Para Merkerk *Lab-on-a-chip* corresponde à produção de um laboratório em um *chip*; assim, serve para processos químicos diversos, como a síntese. Por outro lado, microTAS tem função específica de análise química. Segundo Merkerk, a tecnologia utilizada advém da Microeletrônica e permitiu, no começo da década de 80, a produção dos primeiros dispositivos fluídicos, tendo, na década seguinte, atraído muitos químicos analíticos para o desenvolvimento de técnicas de análise e em 1993 foi apresentada a eletroforese capilar em instrumento miniaturizado. Além dos químicos analíticos aqueles atuando no desenvolvimento de processos e também biólogos utilizaram tal tecnologia, os primeiros para obter microreatores e os segundos para análise de células vivas. Em 2002, Quake considera o campo estabelecido e que há a possibilidade de produção em larga escala destes dispositivos fluídicos cuja “complexidade e aplicação em última análise é limitada apenas pela imaginação”. A partir de 2000 ficou notório o uso de polímeros orgânicos e/ou silicone, em lugar de silício ou quartzo, para a fabricação dos dispositivos por diversos motivos, mas principalmente pela possível aplicação em genômica, manipulação de fármacos e diagnose, que necessitam de material barato, em grande quantidade e descartável. Por outro lado, em processos químicos de síntese a superfície é muito importante e as reações podem ser agressivas; assim, polímeros tende a ser evitados e o desenvolvimento de microreatores apresenta-se como um dos principais objetivos para a síntese de compostos químicos. Ainda segundo Merkerk, a necessidade de microreatores para o desenvolvimento do *Lab-on-a-chip* uniu três comunidades: os engenheiros que desenvolviam microreatores, os interessados na produção do *Lab-on-a-chip* e especialistas em análise química, que desejavam equipamentos miniaturizados (microTAS). Assim, pode-se notar o interesse pelos microreatores analisando-se o considerável aumento de publicações sobre o tema no final da década de 90, aumento este de 2% para 8% entre 1996 e 2000, respectivamente. Ratner [21] vê

algumas vantagens dos microreatores, quando comparados aos convencionais, para a área de preparativa e analítica, uma vez que os microreatores são mais fáceis de sofrer escalamento, permitem uma melhor otimização da reação e são facilmente automatizados.

É importante observar que outros autores consideram *Lab-on-a-chip* e microTAS como sinônimos [22] e pressupõem duas grandes abordagens ocorrendo no desenvolvimento de microTAS: uma focando a ligação de microssensores e componentes fluídicos, como válvulas, e outra, interessada na miniaturização de modos de análise química, com especial ênfase na separação de componentes.

Microreator também pode receber mais de uma definição. Para Yoshida microreator pode ser definido como um reator que possui microestruturas para reações químicas [23] e sua introdução na área do *Lab-on-a-chip*, ou do microTAS, vem ocorrendo desde o final da década de 90 [24]. Para Zhang [25] microreator “é geralmente definido como um dispositivo consistindo de microcanais interconectados onde pequenas quantidades de reagentes são manipuladas, misturadas e reage por um período de tempo pré-determinado. O movimento de fluidos neste dispositivo é feito primordialmente por bombeamento ou fluxo eletroosmótico”. Seeberger considera que o termo microreator quando aplicado à Química, especialmente para a área de síntese, corresponde a estruturas grandes, com volume interno de vários mililitros [26]. Este autor também diferencia reatores microestruturados em fluxo contínuo de microreatores em uma única lamina. Estes últimos correspondem a estruturas de dimensões bem menores, sendo mais adequados para a área de análise química. Além disso, Seeberger observa que a síntese exige o consumo/descarte de grande quantidade de reagentes novos não só durante a síntese propriamente, mas também para a identificação dos produtos formados. Além disso, o escalamento, que exige acerto nos parâmetros das reações, também corresponde ao grande consumo; por tudo isso, o consumo se tornou a força motriz do desenvolvimento dos microreatores.

Haswell [27], ao revisar o uso de microreatores na Química e Bioquímica, vê diferenças entre os microTAS e os microreatores químicos, que são um escalamento de reatores macroscópicos. A facilidade de aplicação das mesmas técnicas de

produção do microTAS aos microreatores, segundo Haswell, facilitou o aumento de sua produção. Além disso, o autor revisa os modelos mais comuns, onde o local de reação é formado por um canal longo, em forma de senóide, ou por um “T”, para facilitar a mistura dos reagentes.

Haswell [28] também afirma que na sua forma mais simples os microreatores são formados por uma rede de microcanais (dimensões na faixa de 10-500 μ m), canais estes obtidos por corrosão em um substrato e, para exemplificar, coloca como microreator típico visto na Figura 2.1. Para síntese de produtos químicos os canais são conectados a reservatórios que armazenam os reagentes. Estes reagentes devem não só ser admitidos na seqüência correta, mas também misturados e deixados para reagir, daí a necessidade de bombas.

Neste trabalho, o termo microreator será utilizado para descrever qualquer dispositivo miniaturizado que possa ser útil tanto na área de Química como de Engenharia Química.

Figura 2.1: Microreator [28] em vidro e com eletrodos para controle eletrocinético do fluxo.

2.2.1 Sistemas miniaturizados para análise

Muitos autores revisaram a produção e o uso de sistemas miniaturizados para análise (μ TAS) [29, 30, 31, 32, 33]. MicroTAS permitem, ou irão permitir em futuro próximo, uma análise em tempo curto e utilizando poucos recursos [34]. Assim, o

desenvolvimento de sistemas que permitem a análise utilizando volume da ordem de microlitros colabora para o desenvolvimento de tecnologias mais limpas de muitos modos [³⁵]:

- Permite menor uso de reagentes e menor descarte de produtos;
- Utiliza dispositivos que, via de regra, exigiram pouca matéria-prima para sua produção e que não apresentaram grandes dificuldades para descarte.

Em uma revisão sobre “sistemas químicos microfabricados”, ou seja, em uma única lâmina, Jensen revisa o formato de microreatores úteis para a área Química, principalmente para síntese e estudos de cinética [³⁶]. Para reações heterogêneas em fase gasosa, principalmente se houver o uso de catalisador/aquecimento, Jensen sugere um formato como o exposto na Figura 2.2.

Figura 2.2: Formato sugerido por Jensen [³⁶] para reações heterogêneas em fase gasosa.

Se houver uso de catalisador, Jensen observa que este pode ser inserido no dispositivo de muitos modos. Pode ser depositado nas paredes por uma variedade de técnicas, tais como deposição a vapor, física ou química, ou em fase líquida. A deposição a vapor é limitada a metais e óxidos e tende a produzir filmes com pouca rugosidade, o que exige tratamento térmico posterior. Por outro lado à deposição em fase líquida, em princípio, permite utilizar caminhos idênticos aos obtidos em estruturas microscópicas; porém, as pequenas dimensões tendem a depositar os catalisador nos cantos dos canais. Como a quantidade de catalisadores que se pode obter na forma de filmes finos é limitada, o

empacotamento de canais com catalisadores é comum. Nesse caso o diferencial de pressão na estrutura tende a aumentar de forma considerável, principalmente devido às pequenas das partículas que formam o catalisador. Para diminuir esse efeito os canais podem ser formados por vários pilares (Figura 2.3), o que controla o tamanho das partículas do catalisador.

Figura 2.3: Microcanal formado por vários pilares ^[36], o que controla o tamanho das partículas do catalisador.

O preenchimento de microcanais com o material catalítico, em geral, é feito após a selagem da estrutura. Um modo interessante de preenchimento, já que permite que este ocorra a qualquer momento – antes ou após a selagem – foi proposto por Chen ^[37]. O dispositivo foi usinado em silício e a superfície superior do canal foi modificada pela deposição de um filme hidrofóbico, a diferença de caráter hidrofílico/hidrofóbico permite que o catalisador flua para dentro do canal.

Reatores de membrana ^[36], que permitem não só a separação como também a reação, são muito utilizados, por exemplo, para a separação de hidrogênio em reações de hidrogenação/desidrogenação. Reatores em fase líquida enfrentam a dificuldade de mistura dos fluidos, uma vez que o número de Reynolds é baixo, isto é, fluxo laminar, o que torna a mistura dependente da difusão. A análise dos produtos que deixam o microreator pode ocorrer de várias formas e é comum o uso de medidas na região do visível e do ultravioleta.

Por fim, Jensen considera que nestes dispositivos o aumento do volume em geral ocorre pelo aumento do número de dispositivos trabalhando conjuntamente.

A obtenção de dispositivos para análise (microTAS) exige a abordagem de muitas etapas, uma delas de fundamental importância: o pré-tratamento da amostra. As amostras para análise, na área química e especialmente ambiental, apresentam uma complexidade que em geral impede sua total determinação de modo rápido e eficiente com uma ou poucas etapas e o pré-tratamento acaba sendo uma alternativa bastante usada, para a remoção de interferentes. Do mesmo modo, amostras com pequena quantidade de analito são pré-concentradas nessa etapa [35].

2.2.1.1 Dispositivos para pré-tratamento das amostras

Dentre as inúmeras questões a serem abordadas no pré-tratamento, as remoções de possíveis interferentes é uma das mais relevantes. Muitas vezes sensores simples e baratos não podem ser utilizados para análise por apresentarem características de detecção muito gerais, ou seja, facilidade de detecção de uma gama enorme de compostos simultaneamente. Uma recente revisão [4] de processos de pré-tratamento de amostras sugeriu um diagrama geral. Como se pode notar na Figura 2.4, que apresenta uma adaptação deste diagrama, a separação do analito da matriz depende em muitos casos de técnicas de difícil implantação. Portanto, a modificação da matriz pela remoção de parte de seus compostos pode favorecer a microanálise de muitas maneiras, diminuindo o número de etapas de tratamento, eliminando a necessidade de fabricação de microestruturas mais complexas para efetuar a separação, etc.

Figura 2.4: Classificação das técnicas utilizadas para pré-tratamento de amostras [4].

Como também pode ser observado na Figura 2.4, a separação da matriz em geral não dá ênfase à catálise. A catálise nestes dispositivos é mais comum em sistemas de detecção biológica, onde uma enzima encontra-se presente [38]. Contudo, a maioria dos processos, por depender de reações químicas complexas, fazem uso dos microreatores anteriormente descritos. Roumanie desenvolveu um microreator para remoção de CO, por formação de CO₂, para utilização na determinação e CH₄ em microTAS [39]. O reator é formado principalmente por um microcanal preenchido com o catalisador e sistemas de aquecimento e todo o conjunto é montado em uma lâmina de silício.

Diferentes formatos de estruturas ou microestruturas são utilizados nesses microreatores, para a separação de componentes da matriz, porém para a área de análises químicas em geral e os de pré-tratamento de amostras em particular, o desenho tende a depender bastante de microcanais. Microcanais são úteis para o desenvolvimento de uma série de equipamentos, desde cromatógrafos, macroscópicos ou não, até estruturas miniaturizadas para retenção [40]. Recentemente microcanais foram usados em uma estrutura tridimensional que mostrou capacidade de adsorção, quando recoberta por filmes finos [41,42]. Esta estrutura tridimensional foi produzida a baixo custo [43], utilizando processos convencionais de usinagem, e a superfície pode ser facilmente modificada antes da montagem, o que a tornou útil para processo de adsorção. Em muitos casos, estes canais foram produzidos em material orgânico, o que não permite aquecimento e, conseqüentemente, o seu uso em reações de catálise que exigem aquecimento severo, como a proposta por Roumanie, não é possível.

Outro formato bastante comum para microreatores é o de reservatórios, em geral circular. Este formato é provavelmente o modo mais simples de testar adsorção e Souza usou tal idéia, em uma estrutura simples, denominada cavidade selada. Nesta estrutura o substrato a ser testado tem a forma de um filme fino, da ordem de dezenas de micrômetros no máximo, e uma grande área, cerca de 10 mm de diâmetro, uma pequena altura, cerca de 100 μm , e duas conexões (entrada e saída de fluídos) normalmente definidas em vidro, por usinagem mecânica [44].

Neste trabalho será dada ênfase ao uso de microreatores produzidos com microcanais ou com cavidades seladas. Um possível microreator utilizando microcanal foi apresentado na Figura 2.3 e outro, com utilização de reservatório, porém no formato retangular, é apresentado na Figura 2.5. Este sistema [45] pode ser acoplado a um microscópio de infravermelho para a análise de reações.

Figura 2.5: Microreator [45] que pode ser acoplado a um microscópio de infravermelho para a análise de reações: a) vista esquemática e b) diagrama do interior.

2.3 Sistemas miniaturizados para a área de Engenharia Química

A engenharia química é conhecida pelas grandes dimensões que manipula, contudo, a miniaturização vem ganhando espaço nesta área do conhecimento e muitos pesquisadores já avaliam onde se encontram os “*gaps*” entre o nano, o micro e o macro nesta área tecnológica [46]. Na área de Engenharia Química tem crescido o número de patentes de microreatores na Europa [47], a primeira ocorrendo na França, em 1977, e corresponde a um dispositivo para mistura de reagentes e com

fins analíticos, por exemplo, em cromatografia líquida. Em 2006, pedidos de patentes em microreatores globalmente considerados atingiram 300 e é maior do que os assim chamados microatuadores. O principal uso desses microreatores é na área de síntese em Química Orgânica. O que há de mais comum no desenho desse microreatores é o uso de microcanais, a mistura ocorrendo por convecção. Para catálise, além da cobertura da superfície de microcanais, o formato de hexagonal, como o favo de uma abelha, telas e eventualmente material poroso são também utilizados. A tendência é o desenvolvimento de sistemas para suportar altas temperaturas e altas pressões, para facilitar a reação. De fato, já em 2002 a maior facilidade de produção de microreatores, sua versatilidade e facilidade de automação além da possibilidade de aquisição de modelos comerciais preocupava a OPCW (*Organization for the Prohibition of Chemical Weapons*) [48].

Igarashi [49] considera que o desenvolvimento de sistemas de catálise é importantíssimo para a obtenção de “processos químicos verdes” e trabalha para diminuir o “gap” entre a catálise, que ocorre na escala “nano” e os processos químicos, o que ele supõe ser fundamental para obter uma sociedade sustentável. Com essa abordagem Kawamura [50] construiu um microreator para suprir fontes de equipamentos eletrônicos portáteis com H_2 . O sistema possui vários microcanais em 13 camadas, cada uma com seu respectivo catalisador. Fan [51] acredita que a alta transferência de calor obtida com a “nanofluidica” será fundamental na área de processos, para diminuir a pegada ecológica em todo o ciclo de vida. Isto porque tanto reações altamente exotérmicas como endotérmicas serão mais facilmente controladas.

Portanto, dispositivos miniaturizados para reação são bastante comuns na área de Engenharia Química. Estes dispositivos, como já mencionado, são comumente denominados microreatores e normalmente utilizados para testes iniciais quando há o desenvolvimento de novos processos, uma pequena revisão foi feita por Mello [52].

A catálise em dispositivos miniaturizados é considerada uma área importante no desenvolvimento de microreatores na Engenharia Química, como a revisão de Mello revela [52]. A maioria das reações de catálise são heterogêneas, com o catalisador imobilizado sobre uma superfície ou membrana e, muito embora seja mais comum a catálise em fase gasosa, é possível que esta ocorra também em fase líquida. O interesse pela catálise em dispositivos pequenos é a grande relação entre

superfície/volume que em geral estes possuem, o que facilita a transferência de calor. Além disso, a proximidade da superfície impede, em reações de difícil controle, como as explosivas, a formação de radicais livres em grande quantidade. O tempo de residência² também é adequado, porém as dimensões reduzidas favorecem o bloqueio do fluxo. Por fim, o custo de testes nestes dispositivos é bem menor do que os realizados em equipamentos convencionais de laboratório [53, 36]. Estes testes iniciais normalmente são realizados em reatores tubulares, isto é, pequenos tubos de vidro preenchidos com catalisador.

Muito embora microreatores possuam vários formatos distintos, é comum o uso de microcanais [54]. Neste caso trata-se de construção paralelas de canais cuja dimensão se encontra entre 0,25mm e 5mm [55] e comprimento de alguns centímetros e, em alguns caso alguns metros [56], mas a forma e o material de fabricação variam. Pode ser, por exemplo, capilares [57] de quartzo ou sílica [58], recobertos principalmente por metais ou óxidos [59, 60, 61], mas outros materiais podem ser usados, tais como, zeolita [62, 63] ou nanotubos de carbono [64]. Em aço também foram construídos microcanais por usinagem mecânica convencional (75 mm de largura, 75 mm de altura e cerca de 30 mm de comprimento) [65]. Por outro lado, apesar de todas as vantagens do uso de microcanais, as pequenas dimensões podem dificultar a mistura dos reagentes no canal [66]. Apesar de dispositivos planares serem comuns, umas construções tridimensionais interessante foi composta por dois tubos. O interno corresponde a aço inoxidável e controla a largura do microcanal (de 0,6 mm a 2 mm), o externo corresponde a uma membrana de platina que permite a retirada hidrogênio do sistema, que é eficiente para a desidrogenação do ciclohexano [67].

Kolb [68] revisou o uso de microreatores na fase gasosa e os separou, quanto ao catalisador, entre porosos e não porosos (filmes ou partículas no canal). Dentre os vários metais e seus óxidos, observa que cobre em atmosfera redutora permite obter CO. Além disso, cobre – e catalisadores baseados em cobre – são sensíveis à oxidação. Contudo, cobre já foi usado para a reação de metanol (“reforming”) e é comum seu uso para a fabricação do próprio reator. Em um desses reatores a oxidação de propileno ocorria entre 350°C / 375°C, sobre uma folha de cobre.

² Tempo de permanência do material no reator, ou na região de interesse.

Em sua revisão sobre reatores microestruturados [69], Minsker faz uma série de considerações sobre o uso de catalisadores baseados em cobre. A definição para tal reator, segundo Minsker, é: “dispositivos com dimensões inferiores a milímetro, na maioria das vezes estão na forma de múltiplos canais paralelos com diâmetros entre 10 e centenas de micra, possuindo relação superfície/volume de 10.000–50.000 m²/m³ e provavelmente trabalhando em fluxo laminar”. Minsker lembra que tais catalisadores são pouco eficientes para a reação com metanol, mas como cobre é bom condutor de calor recomenda-se seu uso para suporte do catalisador; assim, partículas de cobre foram adicionadas a um catalisador a base de cobre (Cu/ZnO/Al₂O₃) e sinterizado entre 500°C - 700°C.

2.4 Catálise

Catálise pode ser definida como o aumento da velocidade da reação pela diminuição de sua energia de ativação; neste processo o catalisador não é consumido. A catálise é extremamente utilizada na indústria química e a superfície é fundamental para o desenvolvimento de catalisadores [70,71], já que a catálise depende da adsorção. Fenômenos de adsorção são utilizados numa série de equipamentos e/ou sistemas de testes [72,73,74,75,76] e, em dispositivos miniaturizados, muitas vezes possuem silício como substrato, entre outros tipos, devido à facilidade de análise por infravermelho [77].

Há essencialmente dois tipos de catálise:

- Homogênea: quando o substrato e o catalisador encontram-se numa única fase,
- Heterogênea: quando o catalisador e o substrato formam mais de uma fase.

A seguir revisam-se brevemente alguns conceitos da catálise heterogênea (gás-sólido).

Entre os sistemas utilizados, a catálise heterogênea é amplamente difundida na indústria química e o sistema mais empregado é o gás-sólido. A utilização mais

freqüente de catalisadores heterogêneos gás-sólido é atribuída às suas propriedades:

- Podem ser facilmente separados dos reagentes e produtos, facilitando o processo e tornando-o mais econômico;
- Possui uma maior estabilidade térmica:
 - o Pode ser utilizado em altas temperaturas, proporcionando maiores velocidades de reação;
 - o Apresenta grande facilidade de regeneração.
- São pouco voláteis, por isso:
 - o Não provocam corrosões, permitindo a utilização de metais com baixo valor agregado na confecção de reatores e/ou sistemas miniaturizados;
 - o Possuem nível de poluição ambiental reduzidos.

A porosidade é uma das propriedades físicas que dão aos catalisadores heterogêneos maiores velocidades de reação, já que, há um maior contato do reagente com a superfície do catalisador; porém, esta estrutura porosa submetida a altas temperaturas pode sofrer mudanças nas suas propriedades, ou seja, em altas temperaturas pode ocorrer a obstrução dos poros reduzindo o tempo de vida do catalisador. Outras limitações dos catalisadores heterogêneos é a menor seletividade a determinadas reações.

Os principais parâmetros que definem as propriedades do catalisador são:

- **Porosidade:** o aumento da porosidade é útil para favorecer o aumento da velocidade de reações, pois maior porosidade significa maior área superficial e, portanto, maior será a conversão dos produtos nesta superfície. Porém, como foi citado anteriormente, há a possibilidade da obstrução dos poros e a diminuição do tempo de vida o catalisador.
- **Sítios ativos e condutividade elétrica:** os sítios ativos determinam o mecanismo de reação que irá ocorrer. Existe uma relação entre os sítios ativos – quanto ao tipo e quantidade destes sítios - e a condutividade do

sólido. A Tabela 2.1 mostra as principais propriedades dos catalisadores sólidos, classificando-os de acordo com sua condutividade.

- **Temperatura:** as reações seguem a equação de Van der Waals, portanto, temperatura é um dos fatores que mais influenciam a reação de catálise. A vantagem do uso de metais é a possibilidade de aplicarem-se temperaturas altas ao sistema, como pode ser visto na reação de oxidação da amônia (Equação 1).

Tabela 2.1: Principais propriedades dos catalisadores sólidos.

Classificação do sólido	Condutividade ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	Tipo de sólido	Exemplos	Emprego como catalisador
Condutor	10^6 a 10^4	Metais	Ni, Pd, Pt, Ag, Cu	Hidrogenação, oxidação.
Semicondutor	10^2 a 10^{-6}	Óxido e sulfetos Tipo N Tipo P	ZnO, Fe ₂ O ₃ , CuO, NiO	Hidrogenação, desidrogenação, oxidação, desoxigenação.
Não condutor ou isolante	10^{-8} a 10^{-16}	Óxidos e silicatos	Al ₂ O ₃	Craqueamento
			Zeólitas	Desidratação de álcoois
		Óxidos básicos	MgO, CaO, Na ₂ O, SiO ₂	Desidrogenação
		Sólidos e orgânicos	H-resinas	Suportes de catalisadores

Equação 1

Os catalisadores metálicos são caracterizados pela alta condutividade elétrica e, quanto à catálise, por uma forte tendência à dissociação de moléculas com hidrogênio e oxigênio. Um exemplo de utilização de catalisador metálico é dado na

Equação 2, onde se observa a dissociação de hidrogênio sobre Níquel e posterior hidrogenação do etileno.

Equação 2

O catalisador metálico geralmente utiliza algum tipo de suporte para aumentar a área disponível para as reações ocorrerem e diminuir custos. Um exemplo é o uso de prata sobre alumina para a oxidação do etileno. A Tabela 2.2 apresenta algumas reações que se pode obter utilizando metais como catalisadores.

Tabela 2.2: Principais metais utilizados como catalisadores e respectivas reações.

Tipos de reações	Tipos de catalisador		
	Metais	Sulfetos	Óxidos
<i>Aromáticos ➡ Naftalenos</i>	Pt, Rh, Ni, Co	WS ₂ ou MoS ₂	
<i>Poliaromáticos ➡ Naftalenos/aromáticos</i>	Pd	WS ₂ ou MoS ₂	
<i>Olefinas ➡ parafinas</i>	Pt, Pd, Rh, Ni, Co, Ru, Ir	WS ₂ ou MoS ₂	
<i>Diolefinas ➡ Olefinas</i>	Pd ou metais com inibidores Ni (inibidores com enxofre)		
<i>Acetilenos ➡ Olefinas</i>	Pd, Cu + Pd		Ni+Cr ₂ O ₃ +S
<i>Cetonas ou aldeídos insaturados ➡ cetonas ou aldeídos saturados</i>	Ni, Co, Pd		
<i>Nitrilas ➡ Aminas</i>	Rh, Pt, Pd		
<i>Ácidos insaturados ➡ ácidos saturados</i>	Ni, Co		CuO+Cr ₂ O ₃

Para reações sólido-gás, a intensidade de interação entre os gases e as superfícies dos metais depende de vários fatores, tais como, temperatura, energia superficial, a possibilidade de interação entre os orbitais do adsorbato com a superfície do metal e mesmo o tamanho da molécula do gás.

Para a interação do gás com a superfície do catalisador ocorrer, depende-se principalmente da adsorção. A adsorção pode ser química ou física, sendo que:

- Adsorção Física: caracteriza-se pelo baixo grau de interação do gás com a superfície do sólido.
- Adsorção Química: caracteriza-se por um forte grau de interação entre a superfície e a molécula dos gases. Como a adsorção depende de características químicas pode haver maior especificidade na reação de catálise (Tabela 2.3).

Tabela 2.3: Afinidade qualitativa de metais para alguns compostos comumente usados em reação catalítica.

Metais	O₂	CH₂=CH₂	CO	H₂	CO₂	N₂
Cr, Ti, V, Fe	+	+	+	+	+	+
Ni, Co, Pd, Pt	+	+	+	+	+	-
Al, Mn, Cu	+	+	+	-	-	-
Mg, Ag, Zn	+	-	-	-	-	-

(+) muito específico; (-) pouco específico.

2.4.1 Filmes Finos Para Catálise

Como mencionado ao longo do trabalho, filmes fino metálicos e seus óxidos podem ser utilizados para catálise. Para metais, a deposição em fase gasosa, tanto química quanto física, é bastante comum e utilizada na microeletrônica e na área de materiais por décadas [78]. É importante observar que metais são importantes no desenvolvimento de vários dispositivos e um bom exemplo é o desenvolvimento de células de combustível [79], outra possibilidade é a produção de sensores, Shin, por exemplo, desenvolveu um sensor para hidrogênio onde patina é depositada por espirramento catódico [80, 81, 82, 83, 84, 85].

Para os óxidos usados para catálise, Poelman [86] observa que são normalmente fabricados por via úmida, apesar das vantagens do uso das técnicas de deposição a seco, em fase gasosa. Deposições físicas (PVD, *physical vapor deposition*) apresentam muitas vantagens, tais como, boa reprodutibilidade e adesão, e a deposição de óxidos pode ocorrer por duas vias, pode-se usar como precursor o próprio óxido ou adicionar uma fonte de oxigênio, pela escolha correta de reagentes. Além disso, deposição estequiométrica pode ser conseguida, muitas vezes, por processamento térmico posterior. Neste contexto a deposição por espirramento catódico (*sputtering*) é uma técnica promissora, que pode produzir várias camadas consecutivas de filmes finos de óxidos, mas que é pouco explorada. Uma das desvantagens é a dificuldade de cobertura de topografia muito acidentada ou mesmo de pó, e neste último caso a maioria das deposições foram feitas para depositar metais [87, 88, 89, 90] sobre a superfície. Por outro lado, para deposições em

fase líquida Poelman considera que são desvantagens a possibilidade de contaminação do material por íons ou solvente e o filme obtido é muito dependente não só do substrato como também das propriedades da solução. Dentre os óxidos que podem ser utilizados como catalisadores, a alumina ganha destaque por sua grande área superficial [91].

Cobre e/ou óxido de cobre já foram obtidos de várias maneiras, inclusive em fase vapor, por um método denominado “*Atomic layer deposition*-ALD”. ALD corresponde a expor o substrato a sucessivos vapores de dois reagentes; pela escolha correta dos reagentes obtém-se um filme fino muito uniforme e conforme ao substrato [92]. A deposição de cobre por espirramento catódico foi proposta para diminuir o uso de aditivos, no caso paládio, para a produção de placas de circuito impresso [93].

CuO também já foi utilizado para modificação de propriedades de um sensor baseado em catálise, pois TiO₂, se contaminado por CuO [94], permite a obtenção de um sensor com seletividade para CO. TiO₂ é um exemplo de óxido extensivamente estudado devido às suas propriedades catalíticas e já em 1997, em uma revisão dos modos de obtenção, Pozzo citava que sua produção fora estudada por décadas, inclusive por deposição química a vapor (CVD) [95]; por exemplo, Ru/TiO₂ (2 % em peso de Ru) foi utilizado na oxidação de compostos orgânicos [96]. Compostos de cobre também foram usados para catálise em fase líquida, por exemplo, para conversão de metano em metanol [97]. O catalisador possui paládio e cloreto de cobre II e, como a reação ocorre em meio líquido, também estão presentes ácido trifluoroacético e água. Este catalisador tem a vantagem de trabalhar em temperaturas da ordem de 80°C, mas também apresentou baixo rendimento (~2%).

Filmes finos de cobre podem ser obtidos rapidamente sobre silício por um processo conhecido por *electroless plating*. Esse processo exige apenas uma solução ácida com sais de cobre [98] e em uma superfície de cobre obtida por este método, foi verificada a possibilidade de adsorção de compostos orgânicos, por medidas de ângulo de contato e microbalança de quartzo [99], mas não se verificou seu uso para catálise. A deposição de filmes finos metálicos sobre substrato rugoso foi estudada anteriormente [100] e observou-se que há a formação de pequenos aglomerados. Esta deposição também oferece outras vantagens além da facilidade de adsorção [101], tal como, porosidade [102]. Muito embora não se tenha observado

o uso de tensão em catálise, deve-se lembrar que muitos sistemas de descarte (como *scrubbers*) usam desse artifício, especialmente para remoção de sólidos muito finos ou aerossóis [103], portanto, tal filme também oferece a possibilidade da aplicação de tensão para favorecer a catálise. Cobre apresentou boa taxa de conversão de metanol (40%) mesmo a baixa temperatura (232°C) [104]. Considerando que a catálise necessita de grande área superficial, esta pode ser conseguida de vários modos, um deles é pela fabricação de silício poroso [105]. Este substrato é obtido pela corrosão eletroquímica do silício e o diâmetro dos poros pode variar de nanômetros a micrômetros. Além da grande área superficial o silício poroso tem uma superfície muito reativa, o que dificulta obter reprodutibilidade quando este é usado para a fabricação de sensores [106]. Além disso, o silício poroso pode ser usado para fabricar microestruturas, tais como, microeletrodos e estas microestruturas podem apresentar diversos formatos, dependendo da máscara utilizada [107], contudo, não se encontrou informação de seu uso em sistemas para catálise.

2.5 Compostos orgânicos voláteis- VOC's

VOC's (*volatile organic compounds*), também representados por COV's, corresponde a uma larga gama de moléculas geradas por processos industriais e que podem poluir tanto o sistema hídrico como a atmosfera, causando impactos negativos não só nos ecossistemas, mas também nos seres humanos. Apenas para um possível contaminante, o fenol, Busca [108] listou, em sua revisão, como possíveis métodos de tratamento de água e fluido gasoso: destilação, extração líquido-líquido, adsorção em carvão ativo ou polímeros ou compostos inorgânicos adsorventes, pré-evaporação, para a remoção. Para a destruição oxidação catalítica ou não, ozonização, processos eletroquímicos, oxidação fotocatalítica, aplicação de descarga elétrica além de tratamentos bioquímicos, entre outros.

Tayamanon [109] lembra que dois métodos são possíveis para a eliminação de VOCs: o primeiro é o controle da emissão, pelo controle dos processos que levam a sua geração. VOCs são emitidos por várias indústrias químicas, como por exemplo,

as que produzem compostos orgânicos em geral, polímeros, tintas, e outros em particular. Estes compostos sofrem reações fotoquímicas na atmosfera e afetam o clima o crescimento das plantas e animais, etc. Contudo, é difícil modificar o processo dessas empresas. Assim, o segundo método – o controle do composto emitido – é o mais praticado e incluem principalmente adsorção, absorção, oxidação, condensação e separação por membranas.

Wang [110] considera VOCs como o maior poluente encontrado no ambiente interno e a causa dos “prédios doentes”. Para esses ambientes sugere que a melhor opção é oxidação fotocatalítica.

A catálise de compostos orgânicos por metais foi utilizada, entre outros para hidrogenação de benzeno [111, 112, 113], ciclohexano, etc. [114] na fase gasosa. A fase líquida parece promissora para funcionalização de compostos orgânicos [115]. Cobre e seus óxidos já foram utilizados em sistemas macroscópicos como catalisador para a remoção de VOC's e a recuperação de tais catalisadores vem sendo estudada [116]. Um possível catalisador para compostos orgânicos pode ser obtido a partir de óxido de cobre por sua imobilização sobre carvão ativo. Álvarez testou um catalisador comercial, produzido com 5% CuO, para a oxidação de fenol e descobriu que pode ocorrer lixiviação do cobre por reuso além de facilitar a oclusão (*fouling*) [117].

A catálise de VOC's é usada também em sensores, em um dispositivo de baixa potência (50-300 mW) empregado na detecção de gases combustíveis, particularmente metano no ar [118]. Este sensor é composto de um elemento passivo e outro ativo, ambos feitos de um fio de patina enrolado em uma cerâmica porosa. O elemento ativo é coberto com um catalisador, tal como platina, e o elemento passivo coberto com um vidro inerte para agir como um elemento de referência para compensar as condições do ambiente. Ambos os elementos são aquecidos a uma temperatura pré-estabelecida, na faixa de 300°C to 800°C [118] e, quando um combustível entra em contato com os elementos, o vapor no elemento ativo e o mesmo aumentam em temperatura, tendo como resultado, a mudança da resistência da bobina de platina. Os dois elementos são conectados a uma ponte de Wheatstone, de modo que mudanças na resistência são medidas devido a mudanças de tensão. As desvantagens residem no fato de que não pode ser usado *in situ* e o sensor requer elevadas temperaturas para operação.

Figura 2.6: Diagrama do sensor catalítico.

2.6 Sistemas de admissão em fluxo

A admissão em fluxo contínuo de modo reprodutível de um volume definido de amostra é comum nos sistemas F.I.A. (*Flow Injection Analysis*) [119]. Nestes, a vazão é constante e o fluxo laminar; assim, a amostra, ao ser introduzida, forma uma zona bem definida, que pode receber reagentes, sofrer reações químicas, ou pré-concentração, etc [120]. A Figura 2.7 mostra um esquema de um Sistema F.I.A. típico.

Figura 2.7: Esquema do Sistema F.I.A.[121].

Dentre as características mais importantes dos sistemas FIA encontram-se baixo consumo de reagentes e amostras, excelentes exatidão e precisão, simplicidade de operação e versatilidade.

Sistemas de admissão de amostras em fluxo contínuo são comuns em cromatógrafos, que correspondem a equipamentos que permitem a rápida separação de misturas complexas [122] e apresentam boas perspectivas para a

miniaturização de partes e peças. Assim, com pequenas modificações, também permitiriam a adaptação para pré-tratamento de amostras se convenientemente miniaturizados. Estes pequenos equipamentos devem permitir análise rápida [123] e já existem protótipos sendo testados para análise de VOC's em água, ar e solo [124]. As colunas cromatográficas, parte essencial do sistema, também estão sendo intensivamente pesquisadas para sofrerem miniaturização [125, 126]. Estas colunas, via de regra, constituem-se em um microcanal cuja superfície foi modificada para tornar-se adsorvente.

Sistemas de admissão em fluxo também são usados em microbalanças de quartzo (QCM). Um sistema de baixo custo foi proposto por Matos [127] e desenvolvido para uso em QCM por Nascimento [128] para fluidos líquidos. O sistema de admissão de líquidos possui um compressor de ar que empurra a água, mantida em um recipiente, até a estrutura sob análise e também o detector, no caso baseado na técnica de QCM. A admissão da amostra utiliza seringas descartáveis. Santos [129] utilizou tal arranjo também para reagentes gasosos, no caso ar ou nitrogênio, mas precisou adicionar, para tanto, um rotâmetro para controle do fluxo.

2.7 Sistema de detecção

Neste item aborda-se não só a avaliação de filmes, ou superfícies, como também a avaliação de estruturas miniaturizadas, quanto à adsorção e/ou catálise.

2.7.1 Avaliação dos filmes

Para avaliar o comportamento dos filmes finos, e possível uso em catálise, pode-se usar Microscopia Raman, Microbalança de quartzo e Espectrometria de Massas. Microscopia Raman pode ser utilizada no filme adsorvente exposto ao produto sob análise, muitas vezes sem a necessidade de preparação de amostras. Microbalança de quartzo é uma técnica de análise que permite detectar, entre outras coisas, pequenas variações na concentração de um reagente em solução líquida ou gasosa [130]. Portanto, esta técnica pode ser utilizada para avaliação quantitativa de adsorção e indicação da possibilidade de catálise. Espectrometria de Massas é uma

técnica que pode analisar *on line* pequenas porções de amostra determinação da estrutura de um composto; deste modo esta técnica pode ser utilizada para avaliação da reação de catálise com ou sem aquecimento no sistema.

2.7.2 Avaliação das estruturas

Este trabalho utilizou dois detectores distintos para avaliar as estruturas quanto à catálise: microbalança de quartzo e espectrometria de massas, com maior ênfase à primeira; portanto, o fundamento teórico desta é brevemente descrito a seguir. Muito embora equipamentos que utilizem a microbalança de quartzo possam ser projetados para ter pequenas dimensões [¹³¹], para a produção de um sistema miniaturizado, ou pelo menos portátil, é comum o uso de outros sensores, de menor custo. Assim, algumas outras possibilidades e o sensor comercial escolhido são também brevemente descritos.

2.7.2.1 Arranjo experimental do QCM

Microbalança de Quartzo é uma técnica bem conhecida [^{132, 133, 134}], que Varela [¹³⁵] recentemente revisou, baseada na oscilação mecânica de um cristal piezelétrico. Para ocorrer a oscilação, um campo elétrico é aplicado entre dois depósitos metálicos sobre as faces do cristal. A aplicação de um campo elétrico alternado produz a oscilação, que está confinada à região do cristal definida pela superfície do filme metálico depositado [¹³⁵]. Esta configuração permite situar o cristal em uma célula, por exemplo, montada entre anéis com alta resistência química e elasticidade (silicone ou viton). A Figura 2.8 apresenta o cristal utilizado e a cela miniaturizada proposta por Michalzik para uma microbalança de quartzo. O diâmetro dos anéis utilizados deve ser maior que a superfície ativa (definida pelo diâmetro do filme metálico depositado) para evitar a produção de tensão mecânica na zona de oscilação do cristal. Este fenômeno define as características do desenho para adequar o cristal à célula. Portanto, a região onde é mantido o QCM, normalmente designada como cela, é fundamental para a operação do sistema.

Figura 2.8: Esquema da microbalança de quartzo [135].

Ainda segundo Varela [135], as variações na frequência que correspondem a uma adição ou subtração de massa podem ser descritas utilizando a equação de Sauerbrey (Equação 3).

$$\Delta F = - \left(\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_c \rho_c}} \right) \Delta m = -K\Delta m$$

Equação 3

Onde, ΔF é a variação de frequência de ressonância em Hz, A é a área geométrica piezeletricamente ativa, definida pela projeção dos filmes metálicos depositados sobre o cristal, f_0 é a frequência fundamental do cristal, μ_c e ρ_c são massa reduzida e densidade do fluido e Δm a variação de massa. Portanto, a variação de frequência é proporcional (K) à variação de massa.

Algumas condições são importantes:

- Os filmes devem estar rigidamente ligados ao metal;
- As variações de frequência devem ser menores que 2% da frequência de ressonância;
- Variações na viscosidade do meio ou do filme, assim como variações na tensão mecânica sobre o cristal, produzem variações na frequência fundamental.

Existem inúmeros filmes adsorventes que podem ser utilizados para melhorar a sensibilidade da técnica; no presente caso utilizou-se filme obtido pela polimerização por plasma de hexametildissilazana [¹³⁶].

2.7.2.2 Outros detectores

Sensores de pequenas dimensões são comuns e atualmente já estão se apropriando dos desenvolvimentos da nanotecnologia [¹³⁷]. Alguns desses sensores utilizam a catálise, como mencionado anteriormente, etc.

O presente trabalho contou com o uso de um sensor a base de óxido de estanho por este apresentar, entre outras vantagens, baixo custo e características compatíveis com os propósitos do trabalho. É composto por um óxido fino que é depositado em um substrato cerâmico contendo eletrodos de ouro. No lado reverso do substrato, uma camada de RuO_2 é depositada, cuja função é servir como aquecedor do elemento sensível [¹³⁸]. Fios de metal proporcionam contato elétrico entre o óxido e o resto das partes eletrônicas. Quando o óxido de metal é aquecido, moléculas de O_2 são adsorvidas na superfície. Elétrons são transferidos para o oxigênio adsorvido, deixando uma carga positiva na camada de óxido. As cargas positivas do SnO_2 agem como uma barreira ao fluxo de elétrons e aumenta a resistência do sensor. Na presença de gases combustíveis – como, por exemplo, etanol – a razão de oxigênio disponível diminui, fazendo com que haja menos oxigênio para aceitar elétrons do SnO_2 , o que implica em uma diminuição da resistência do sensor.

A combinação temperatura/composição metal-óxido rende respostas diferentes para vários gases combustíveis. Este sensor apresenta alta sensibilidade a gases combustíveis, além de apresentar longa durabilidade. No entanto, sua sensibilidade é afetada pela presença de água e a seletividade é baixa, além de sofrer envelhecimento (“*aging*”) ou envenenamento. A Figura 2.9 apresenta esquema do sensor utilizado e do diagrama elétrico necessário para sua instalação.

Figura 2.9: Sensor TGS 2620 (A) e seu diagrama elétrico (B).

3 Metodologia, Materiais e Métodos.

Este capítulo é dividido em três partes, correspondendo à descrição da metodologia a ser utilizada, aos materiais e métodos e às partes, peças ou equipamentos desenvolvidos.

3.1 Metodologia

Pelo exposto anteriormente fica evidente a possibilidade de desenvolvimento de estruturas pequenas para remoção de compostos orgânicos em fluxo gasoso. Estas estruturas podem se basear nos conceitos de catálise heterogênea utilizada na Engenharia Química, especialmente se o fluxo que carrega a amostra for ar atmosférico, devido à presença de oxigênio. Além disso, enquanto microTAS tende a apresentar dimensões diminutas e se utilizar dos processos desenvolvidos pela Microeletrônica, para garantir suas pequenas dimensões, na Engenharia Química os microreatores apresentam dimensões que exigem grande volume de amostra. Portanto, existe uma lacuna (“gap”), como citado anteriormente, para algumas dimensões e dispositivos miniaturizados que as atendam. Assim, são objetivos específicos deste trabalho os estudos da viabilidade técnica do uso de filmes metálicos como catalisadores para remoção de compostos orgânicos, útil para a fabricação de sensores e/ou pré-concentradores, e o uso desses filmes em dispositivos miniaturizados, tanto para fluxo contínuo como em batelada (sem fluxo durante a catálise). Para tanto, seguiram-se as etapas:

1. **Testes preliminares:** produção de estrutura(s) miniaturizada(s) com filmes finos de cobre depositados. Para tanto, as seguintes condições de contorno foram estabelecidas:
 - Foram definidos como substratos: **silício virgem** (que foi denominado branco ou padrão e que, entre outras coisas, permite avaliar a variação

ocorrida pela mudança na rugosidade pela deposição do filme). Também foi utilizado **aço inoxidável** para testes de deposição em microcanais.

- Foi definida como superfície de catálise: filme fino de cobre, uma vez que este metal já foi caracterizado [101] e apresentou facilidade de adsorção, além de ser bastante utilizado na área de catálise. O método de produção foi *electroless plating*, que permite bom controle de espessura, além de que sua fabricação por este método é simples.
- Foram escolhidas como estruturas de teste: microcanais em estrutura 3D e cavidades seladas. Lima [139, 140], como abordado, definiu microcanais que podem ser usinados em substratos de baixo custo utilizando ferramentas comuns, como tornos CNC. Estes microcanais foram testados em fluxo contínuo como colunas cromatográficas e, por ligeira modificação, como sistema para retenção de compostos [159]. A cavidade selada, usada preliminarmente no estudo de adsorção [101], é de fácil construção, desmontagem e possibilita o uso de microscopia Raman *in situ*. A principal vantagem das duas estruturas, além da rapidez de construção, é serem desmontáveis [141] e também a facilidade de selagem que apresentam. Contudo, como nenhuma havia sido estudada sob aquecimento, testes foram efetuados para verificar a integridade dessas estruturas em temperaturas de até 300°C. O filme fino de cobre depositado nas estruturas já foi avaliado sobre silício, mas sua deposição sobre aço teve de ser desenvolvida. Por fim, o conceito de uso em série de reatores foi aplicado aos microcanais tridimensionais, para produzir uma estrutura formada por vários conjuntos paralelos de microcanais. Os esquemas dessas três estruturas podem ser vistos na Figura 3.1. A principal diferença entre os canais tridimensionais (Figura 3.1 B) e o canal modificado (Figura 3.1 C) são quatro cortes perpendiculares ao canal principal. Nessa nova configuração tem-se um conjunto de 100 canais, com 40µm de largura e 16mm de comprimento, e a distribuição do fluxo (*manifold*) através dos canais perpendiculares. Estes canais, por terem sido obtidos por usinagem mecânica tem um formato aproximadamente semicircular.

Figura 3.1: Esquemas das três estruturas avaliadas neste trabalho para uso em catálise: a) cavidade selada; b) microcanais tridimensionais (microcanal e camisa- tubo externo); c) microcanais tridimensionais modificados (conjunto e detalhe do canal perpendicular).

2. **Simulação das estruturas propostas:** As estruturas foram simuladas para otimizá-las, entre outras coisas, quanto ao aquecimento. Deste modo, o fluxo nas estruturas foi simulado tanto à temperatura ambiente quanto a 300°C. A simulação utilizou FEM LAB 3.2[®], ou eventualmente COSMOS FLOW 5.0[®], em uma plataforma Pentium IV (2.4GHz, 2GB de RAM). A simulação é comparada com os resultados experimentais usando traçadores, como proposto por Santos [129] e Beraldo [142]. Como fluido líquido usa-se água e como traçador solução aquosa de azul de metileno, 10% em peso, com visualização por filmagem do comportamento do fluido. Para fluido gasoso usa-se nitrogênio e como traçador vapor de n-hexano além de medidas por QCM para detecção do composto orgânico.

3. **Testes das microestruturas propostas.** Para tanto o método utilizado é como segue:

- É necessário o uso de um sistema de aquecimento para que rápida e controladamente as estruturas atinjam cerca de 200°C. O sistema usado baseia-se em outro já testado anteriormente [153] e que mostrou boa reprodutibilidade.

- Para as cavidades seladas definiu-se como técnica de análise a microscopia Raman, mas para estruturas 3D (microcanais) são usadas as técnicas de microbalança de quartzo e espectrometria de massas.

4. **Testes dos filmes.** Para tanto utilizaram-se os seguintes métodos: técnicas de caracterização das superfícies (filmes) e/ou substratos anteriormente desenvolvidas para avaliação de adsorção [¹⁰¹], adicionada de mais uma etapa de produção, que corresponde ao aquecimento da(s) estrutura(s).

- Microscopia óptica e/ou microscopia de força atômica, medida de ângulo de contato, espectroscopia de infravermelho e microscopia Raman, além de microbalança de quartzo, são usadas - nessa ordem – para determinar se a superfície está proporcionando a reação de catálise. Os motivos para tal utilização foram:
 - Microscopia óptica e/ou microscopia de força atômica, para avaliar previamente a superfície, ou seja, verificar a existência de imperfeições – tais como mudanças de topografia inseridas pela deposição e/ou corrosão – e se a deposição foi conforme ao substrato.
 - Medida do ângulo de contato, utilizando produtos em larga faixa de polaridade, para verificar se a superfície possui afinidade para estes produtos. Essa medida é acompanhada de verificação por microscopia óptica do estado da superfície, para determinar possíveis reações químicas;
 - Espectroscopia de infravermelho (FTIR) e/ou microscopia Raman, para verificar se há adsorção e, posteriormente, catálise. A vantagem da microscopia Raman, no presente caso, é que se trata de uma medida onde o substrato tem pouca ou nenhuma influência, bem como a água, que não é interferente para a técnica, além de tratar-se de microscopia, portanto com boa resolução em superfície. Por fim, por possuir um microscópio óptico acoplado ao microscópio Raman, a técnica permite uma verificação da superfície antes e após a adição da solução teste. Estes métodos foram utilizados para testes em meio líquido;

- Microbalança de quartzo permite avaliar se há adsorção, tanto para meio líquido quanto gasoso, com melhor limite de detecção que a espectroscopia de infravermelho ou Raman. Este teste torna-se importante se a catálise foi comprovada por FTIR ou Raman. Para estes testes faz-se necessário o uso de estruturas já seladas, como cavidades seladas.
- Espectrometria de massas – esta técnica é necessária para definir quais os produtos que estão sendo produzidos pelo aquecimento das estruturas desenvolvidas (e descritas no capítulo 4). Para uso desta técnica construiu-se um sistema de admissão para o espectrômetro de massas, semelhante ao utilizado em trabalhos anteriores com QCM [¹⁴³]

3.2 Materiais

As soluções utilizaram reagentes P.A. (Casa Americana) e água deionizada (D.I).

Para a fabricação das cavidades seladas utilizaram-se lâminas de silício com orientação <100> e 10-20 Ωcm , lâminas de vidro tipo pyrex e *Low Temperature Co-fired Ceramic* (LTCC) de 121 μm de espessura, produzida pela Dupont, EUA. O silício foi utilizado como substrato para deposição de filmes de cobre, LTCC para formação da parede lateral e vidro para as conexões com o ambiente.

Para a produção de microcanais tridimensionais usa-se a usinagem mecânica, mas foi necessária a definição de um modo de aquecimento dos canais, que será descrito posteriormente, o que levou a modificações no processo de fabricação e na dimensão final do dispositivo, muito embora as dimensões do canal sejam as mesmas utilizadas por Lima [¹³⁹] (Figura 3.1B). Estes microcanais foram obtidos em aço inoxidável, o que também exigiu mudança nos parâmetros de deposição do filme fino.

3.3 Métodos

3.3.1 Deposição do filme de cobre

A deposição do filme de cobre utilizou solução aquosa 0,3 M de ácido fluorídrico e 50 mg.L⁻¹ de sulfato de cobre. A deposição exige somente dois béqueres, um contendo a solução e outro a água di. O filme é produzido mergulhando-se a amostra por 25 segundos na solução se o substrato é silício, o que permite obter uma espessura de 250 Å, ou uma hora para aço, o que produz espessura semelhante ao substrato de silício. Após a deposição, é feita a lavagem da amostra mergulhando em água di. A espessura do filme de cobre é determinada pelo tempo de mergulho, e neste trabalho utilizaram-se filmes finos com 250 Å de espessura. O filme obtido possui uma alta rugosidade superficial, determinada por microscopia de força atômica - AFM, na ordem de 650 Å [¹⁴⁴] sobre silício. Sobre aço a determinação do final da deposição é apenas visual, pois a existência de coloração acobreada em toda a superfície indica a existência de cerca de 200 a 250 Å de filme sobre a superfície.

3.3.2 Produção das Cavidades seladas e dos microcanais

As cavidades seladas são desmontáveis e de dois tipos: com ou sem filme fino de cobre depositado. A cavidade sem filme de cobre é útil para determinar o comportamento do fluído quando este se espalha pela área de adsorção, e também para testar o comportamento dos equipamentos de detecção, portanto, correspondendo ao “branco” do sistema de medida. Cavidades com filme de cobre foram usadas para teste de catálise, estes filmes são adsorventes, nanoestruturados e capazes de adsorver compostos orgânicos voláteis (VOC`s) em larga faixa de polaridade.

As cavidades seladas foram construídas utilizando-se materiais baratos e de fácil manuseio (apenas pinça, furador de rolha e estilete são necessários). A Figura 3.2 mostra os materiais utilizados para a fabricação e as partes que compõem a

cavidade (à esquerda) além da própria cavidade após a sua construção (à direita) [101].

Figura 3.2: Peças utilizadas para fabricação do protótipo de cavidade (esquerda) e a cavidade montada (direita) [101].

Para este trabalho, principalmente para os testes de catálise, havia a necessidade de que a estrutura suportasse aquecimento em altas temperaturas (até próximo de 300°C). Portanto, a cavidade foi testada quanto a vazamento em condições de alta temperatura.

A estrutura com microcanais foi construída em aço inoxidável 304 L. Essa estrutura é vazada para adaptar uma resistência elétrica que irá aquecer todo o conjunto quando este estiver sendo usado para os testes de catálise. Na estrutura de aço também é depositado filme de cobre por *eletroless plating*. A Figura 3.3 mostra o sistema desenvolvido para teste de catálise em microcanais (estrutura, isolamento e resistência para aquecimento). O modo de aquecimento (internamente ao bloco onde se encontra o canal), como esquematizado na Figura 3.3B, foi definido por simulação, para permitir a maior transferência de calor para o canal. O simulador utilizado é o COMOS FLOW 5.0 em uma plataforma Pentium IV (2.4GHz, 2GB de RAM). Portanto, o dispositivo consiste em dois tubos: o interno, com um microcanal de 40 µm de diâmetro e 73 cm de comprimento, tem cerca de 20 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro e é adaptado para receber resistência elétrica

internamente e isolamento térmico externamente. O externo veda o canal e tem 20mm de largura e 19mm de diâmetro. Um tubo semelhante ao tubo interno, mas sem microcanal, é utilizado como um "buffer", aumentando a capacidade térmica do conjunto. Para o controle do aquecimento, um termostato foi utilizado para manter a temperatura em até 300°C durante os experimentos de catálises.

Figura 3.3: Sistema utilizado para os testes de catálise (A) parte e peças (B) desenho esquemático da estrutura com microcanais.

Para as duas estruturas os sistemas de entrada e saída de fluxo foram selados usando Torr Seal™ (Varian Vacuum Technology, EUA).

3.3.3 Teste de Adsorção e/ou catálise nas estruturas

Os testes de adsorção e/ou reação de catálise utilizaram principalmente três técnicas e de modo semelhante ao descrito anteriormente para os filmes:

- Microscopia Raman;
- Microbalança de Quartzo-QCM;
- Espectrometria de Massa-MS.

Para Microbalança de quartzo e Espectrometria de Massa, dois métodos distintos de inserção da amostra, denominados fluxo pulsado e contínuo [42], foram utilizados. A injeção de produtos na cavidade e aquecimento da estrutura até 300°C permite avaliar a existência de catálise e sua provável cinética. A injeção em pequenos pulsos (fluxo pulsado) facilita a compreensão das reações e seus produtos, enquanto a injeção em fluxo contínuo, durante 3 minutos, permite verificar a cinética de adsorção/reação do sistema. Nos dois modos de inserção utilizou-se N₂ como gás de arraste salvo informação em contrário, pois ar foi testado para aumentar a probabilidade de catálise. Para o modo de injeção pulsado utilizou-se seringa com precisão de microlitro e a quantidade variou entre 10 e 50 µL de composto puro sob análise.

A Figura 3.4 apresenta o sistema de microbalança de quartzo utilizado para os testes de adsorção/catálise. O aparato foi descrito anteriormente [145] e neste *setup* a técnica de microbalança de quartzo avalia *on line* o comportamento do fluido, sob aplicação de tensão e aquecimento, simultaneamente, tanto em sistema pulsado, como em sistema de fluxo contínuo. A cavidade selada, ou microcanal, é sempre colocada imediatamente antes da cela de detecção. A técnica de QCM é sensível à variação de massa; assim, quanto maior o valor absoluto do sinal, maior a quantidade de produto que atingiu o detector.

Figura 3.4: Diagrama da microbalança de quartzo utilizada em testes de adsorção [146].

A Figura 3.5 mostra o arranjo experimental utilizado nas medidas de Espectrometria de massa (MS). Também neste *setup* a cavidade selada é colocada o mais próximo possível do detector, contudo, devido à diferença de pressão necessária – uma vez que a técnica trabalha em vácuo – a admissão do equipamento apresenta um capilar de 100 μm de diâmetro e cerca de 200 cm de comprimento, o que pode aumentar o limite de detecção. Este *setup* permite a análise *on line* dos possíveis produtos formados por aquecimento. O fluxo utilizado é de 10 ml padrão/min a menos que seja especificado de outro modo no texto.

Figura 3.5: Arranjo experimental das medidas de MS [42].

Apesar das inegáveis vantagens da técnica da QCM, esta apresenta duas limitações importantes: custo e tamanho. Assim, desenvolveu-se³ um sistema de

³ Desenvolvido em parceria com o Prof. Dr. H. P. Maldonado

detecção que tivesse limite de detecção próximo, ou melhor, que o da técnica de QCM, mas suplantasse tais limitações.

O sistema proposto utiliza sensor comercial de óxido de estanho (TGS 2620, Figaro Co, EUA). Este sensor é de baixo custo e sua medida baseia-se na variação de sua resistência. O sensor é alimentado por uma fonte DC de 5V e a aquisição do sinal exige uma medição precisa da variação da resistência, que utilizou o HP 4156 neste trabalho. A Figura 3.6 mostra esquema geral deste sistema de detecção.

Figura 3.6: Sistema utilizando sensor TGS 2620.

Dispositivos para pré-tratamento de amostras (microTAS) ou para testes de reação (microreatores), normalmente estão acoplados a conjuntos, em geral portáteis, de admissão e detecção. Assim, a partir do sistema de medida com sensor de óxido de estanho, um conjunto compacto – formado por admissão, microestrutura e detecção – foi construído e testado e suas principais características encontram-se a seguir.

3.3.3.1 Conjunto para medidas

O conjunto tem as principais partes esquematizadas no diagrama de bloco da Figura 3.7. O sistema possui duas bombas, de vazões bem diferentes e que podem ser ou não utilizadas simultaneamente. A bomba menor (de amostragem) tem uma

vazão máxima de 1500 $\mu\text{l}/\text{min}$ (microbomba com sistema de controle de vazão alimentado por bateria, Bartels[®]) a de maior vazão corresponde a 2000 cm^3/min (Compressor de ar Elite 801 com uma saída, Hagen[®]). A bomba de maior vazão encontra-se ligada a um rotâmetro, que pode também ser alimentado por um torpedo. Assim, caso seja usado nitrogênio, não se utiliza a admissão pela bomba, que é adequada para a inserção de ar. O uso de torpedo torna o sistema não portátil, e destina-se a testes de bancada apenas. A bomba de maior vazão também permite a rápida remoção do reagente, ou seja, efetua a “limpeza” do microreator em um curto espaço de tempo. A microbomba é útil para admissão em fluxo contínuo da amostra, por exemplo, para tratamento de sistema muito poluído, como ar saturado com vapor de acetona. As válvulas são de dimensões reduzidas ($< 3\text{cm}$ de comprimento) e pouco volume morto. O sensor (TGS 2620) necessita de uma fonte de alimentação e um circuito como o apresentado na Figura 3.8. Esse circuito é montado em um soquete e inserido em um bloco metálico, para facilitar a manipulação. Todo o conjunto é mantido em uma caixa, cuja frente apresenta os comandos do controlador de temperatura e respectivo relê, além da fonte para a alimentação do sensor.

Figura 3.7: Diagrama de blocos com as partes principais do conjunto de medidas

Figura 3.8: Circuito elétrico do sensor TGS 2620.

A Figura 3.9 apresenta os desenhos técnicos do bloco metálico do sensor e da caixa. O multímetro é mantido externo à caixa para ser usado em outras atividades além da leitura do sinal do sensor. Esse multímetro possui saída *USB* e *software* de aquisição, portanto o resultado pode ser monitorado *on line* em um computador pessoal. A redução do sinal de saída do conjunto, que neste caso pode ser em valores de resistência ou de tensão, é proporcional à concentração do reagente. A Figura 3.10 apresenta foto do conjunto; nesta foto o sistema interno à caixa encontra-se montado sobre esta, apenas para permitir visualização.

A

B

Figura 3.9: Desenhos ilustrativos do bloco metálico do sensor (a) e da caixa que contém as partes e peças do equipamento de medidas (b).

Figura 3.10: Fotos do conjunto (o sistema interno à caixa encontra-se montado sobre esta, para permitir visualização).

O conjunto foi testado com ar saturado com vapor de acetona, que foi inserido em fluxo contínuo usando a microbomba. O microreator testado nesse caso foi a estrutura com o canal longo, mas sem filme fino de cobre ou aquecimento. A Figura 3.11 apresenta a variação do sinal no sensor para diferentes vazões da microbomba. O sistema é reproduzível, mostra rápida resposta no sinal e somente o fluxo máximo é responsável pela saturação do sensor. Porém, para a remoção da amostra são necessárias centenas de segundos, a menos que a bomba auxiliar seja usada, o que reduz o tempo para alguns segundos. Portanto, o conjunto além de portátil é útil pra testes de estruturas úteis no desenvolvimento de microTAs ou microreatores.

Figura 3.11: Variação do sinal no sensor para diferentes vazões da microbomba e admissão de ar saturado com vapor de acetona em fluxo contínuo. Microreator testado: com o canal longo, sem filme de cobre ou aquecimento.

4 Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os principais resultados do uso de filmes de cobre e o desenvolvimento de estruturas miniaturizadas para catálise. Assim, inicialmente apresentam-se os resultados de simulação das estruturas para teste bem como sua construção, após o que se aborda os resultados obtidos/otimização do conjunto. Algumas considerações importantes foram feitas para a análise das estruturas miniaturizadas e são pormenorizadas no Anexo 1.

As três estruturas usadas neste trabalho, muito embora possam ser genericamente consideradas microreatores, tiveram funções diferentes. As cavidades seladas são usadas para testes das propriedades de filmes finos quanto à catálise e os microcanais, modificados ou não, para a catálise de compostos orgânicos. Os microcanais longos foram testados para catálise em batelada (a amostra é mantida encerrada no microreator), mas o canal modificado para uso em fluxo contínuo. Assim, para a primeira estrutura determinou-se a eficiência do processo e para a segunda a máxima carga possível de ser adicionada.

4.1 Cavidades Seladas

Kou [¹⁴⁷] observa que cavidades seladas são úteis para a fabricação de microbombas, microssistemas de análise, microcélulas de combustível e *microcoolers*, sendo que para este último propôs métodos mais simples de fabricação. Receveur [¹⁴⁸], em revisão sobre microssistemas, descreve o uso de algumas cavidades herméticas e cavidades seladas para desenvolvimento de sensores de pressão e transdutores. Portanto, as cavidades seladas já foram usadas em diversas reações, contudo não se encontrou informação da simulação do seu comportamento, seja em testes com líquidos ou com gases.

4.1.1 Simulação e testes com traçadores

A cavidade, como microreator para teste de adsorção/catálise, apresenta, entre outras vantagens, uma boa relação área/volume (Anexo 1). Utilização de cavidades seladas com filme de cobre mostrou-se favorável à adsorção de compostos orgânicos [101]. Contudo, é importante determinar que primordialmente a superfície, e não o formato da cavidade, é responsável pela adsorção no dispositivo. Deste modo, simulações sobre a velocidade/comportamento do fluido internamente à cavidade foram efetuadas.

4.1.1.1 Simulação

A dimensão crítica na cavidade selada é a altura. Dependendo da dimensão escolhida podem ocorrer vários fenômenos, tais como, formação de caminhos preferenciais, aprisionamento de fluido por formação de camada estacionária (devido a volumes mortos), dificuldade de escoamento por efeito de capilaridade, etc. Assim, é preciso simular a variação desta dimensão para encontrar uma condição que favoreça o espalhamento uniforme do fluido dentro da cavidade, sem formação de caminhos preferenciais ou aparecimento de volumes mortos. A altura da cavidade foi variada em 500 μm , 250 μm e 125 μm , e como fluido líquido e gasoso utilizaram-se água e nitrogênio, respectivamente. As simulações para água foram comparadas com resultados reais utilizando-se como traçador solução aquosa de azul de metileno, 10% em massa, e filmagem. As simulações para nitrogênio foram comparadas usando-se como traçador n-hexano e detecção por microbalança de quartzo.

As simulações mostraram resultados semelhantes tanto para nitrogênio como água. A simulação das cavidades seladas considerou que estas têm diâmetro 1" e os orifícios de entrada e saída foram posicionados o mais próximo possível da borda e a cerca de 1 mm de distância desta. Os orifícios foram simulados com diâmetro interno de 1 mm e 2,5 mm. A temperatura foi considerada ambiente e 300°C. A espessura da cavidade foi suposta de 2D (125 μm), 300 μm e 500 μm .

As simulações utilizaram construção 3D da estrutura para 250 μm e 500 μm . Nestas condições são necessários 39000 e 34000 elementos da malha, respectivamente, para simulação. Para 125 μm , contudo, o número de elementos é excessivo e a simulação não é possível, utilizando-se, deste modo, construção 2D. Essa aproximação é válida considerando-se a pequena espessura do dispositivo.

Quanto ao comportamento do fluido, a simulação permitiu observar que para gases (N_2 , 10 ml padrão/min):

- Na espessura de 125 μm , principalmente devido à proximidade da entrada/saída da borda da câmara de reação, vórtices são formados em várias regiões, mas pouco ou nenhum caminho preferencial é evidenciado. A Figura 4.1 apresenta resultados típicos. A variação no diâmetro do orifício não muda significativamente o comportamento, ocorrendo vórtices aproximadamente na mesma posição, a principal diferença neste caso ocorre na interação com as bordas da câmara que estão mais próximas do orifício.

Figura 4.1: Simulação de cavidade de 125 μm orifício de 1mm (A) e 2,5mm (B) de diâmetro (Nas figuras a entrada corresponde ao orifício presente na parte superior).

- A variação na posição do orifício (Figura 4.2) diminui a interação com a parede, diminuindo a velocidade entre a parede e a entrada do fluido, mas não diminui as variações de velocidade, que podem favorecer a formação de vórtices.

Figura 4.2: Simulação de cavidade de 125 μm com orifício de 1 mm de diâmetro e distante da parede: visão 3D (A) e 2D (B) da velocidade. (Nas figuras a entrada corresponde ao orifício presente na parte superior).

- Para 300 μm de espessura da câmara, caminhos preferenciais são evidenciados e a influência da proximidade ou não da entrada/saída do reagente em relação à borda da câmara de reação, ou mesmo o diâmetro dos orifícios de entrada/saída, é muito pequena. A variação na localização do orifício também não muda significativamente o comportamento do fluido e a Figura 4.3 apresenta resultados típicos.

Figura 4.3: Resultados típicos para simulação da cavidade de 300 μm : variação (A) e perfil (B) de velocidade. (Nas figuras a entrada corresponde ao orifício presente na parte superior).

- Com 500 μm de espessura, caminhos preferenciais são claramente evidenciados e, de modo similar ao que ocorre em 300 μm , não há interação significativa com as bordas da câmara mesmo que os orifícios estejam bem próximos a esta. A Figura 4.4 apresenta resultado típico.

Figura 4.4: Simulação da cavidade de 500 μm : linhas de velocidade. (Na figura a entrada corresponde ao orifício presente na parte superior).

Para líquidos (H_2O , 1ml/min) a simulação indicou que:

- Na espessura de 125 μm , de modo similar ao observado para fluido gasoso, vórtices são formados em várias regiões, mas pouco ou nenhum caminho preferencial é evidenciado. A Figura 4.5 apresenta resultados típicos. A localização da entrada/saída em relação à borda da câmara de reação, não varia significativamente o comportamento do fluido.

Figura 4.5: Resultados típicos para simulação da cavidade 2D: na estrutura variação (A) perfil (B) de velocidade. (Nas figuras a entrada corresponde ao orifício presente na parte superior).

- Para 300 μm de espessura da câmara, caminhos preferenciais são evidenciados. A proximidade da entrada/saída do reagente em relação à borda da câmara de reação e o diâmetro dos orifícios permite a formação de vórtices em locais distintos, como pode ser observado na Figura 4.6.

Figura 4.6: Resultados típicos para simulação da cavidade 2D: na estrutura variação (A) perfil (B) de velocidade. (Nas figuras a entrada corresponde ao orifício presente na parte superior)

- Com 500 μm de espessura, com os caminhos preferenciais claramente evidenciados, é possível a existência de pequenos vórtices, mas a posição

dos orifícios de entrada/saída não é significativa para estabelecer mudanças no comportamento do fluido. A Figura 4.7 apresenta resultados típicos.

Figura 4.7: Simulação da cavidade de 500 μm : linhas de velocidade. (Na figura a entrada corresponde ao orifício presente na parte superior).

O aquecimento das cavidades, para atingir a temperatura de 300 °C requer a adição de apenas 561J ao sistema⁴ (Anexo 1), o que demonstra uma de suas vantagens. A simulação, neste caso, considerou a temperatura final a ser obtida e como dimensão crítica à espessura. A simulação foi 2D, para estruturas de 125 μm e 500 μm e o perfil de velocidade estabelece a base com temperatura de 300°C, as entrada/saída (“tampa” da estrutura) em temperatura ambiente, e o espaçador variando da temperatura final até ambiente. Ademais, a simulação utilizou N_2 , nas mesmas condições anteriores, e modificou a posição e diâmetro dos orifícios de entrada/saída, de modo similar ao processado anteriormente.

Os resultados mais relevantes são apresentados nas Figura 4.8 e Figura 4.9. Para as cavidades com 125 μm (Figura 4.8), devido à pequena espessura, a posição da entrada/saída é crítica para definir o perfil de velocidade (a) e variações bruscas

⁴ supondo boa isolamento e sem adição de reagentes, contudo a adição de nitrogênio, 10ml padrão/min aumenta o consumo de energia em apenas 1J/min, mesmo se existir boa transferência de calor.

na velocidade podem ocorrer não apenas em função da posição da entrada e saída como também do perfil de temperatura (b).

Figura 4.8: Simulação 2D na cavidade de 125 μm e aquecimento: (A) linhas de velocidade em função da posição das entrada/saída e (B) variação da velocidade em função da temperatura.

Perfil de velocidade nas cavidades de 500 μm é menos influenciado pela posição da entrada/saída (Figura 4.9 A) e também suas variações em função da temperatura (Figura 4.9 B).

Figura 4.9: Simulação 2D na cavidade de 500 μm e aquecimento: (A) linhas de velocidade em função da posição das entrada/saída e (B) variação da velocidade em função da temperatura.

4.1.1.2 Traçadores

A análise por microscopia óptica da cavidade de 125 μm após vários ciclos de uso, quando a superfície possui filme fino de cobre, que é adsorvente, apresenta uma variação na cor do cobre depositado. A Figura 4.10 apresenta análise de microscopia após vários ciclos de uso. Nesta figura é possível observar que a variação ocorre de modo abrupto e em regiões próximas à entrada ou saída, ou seja, com um padrão de mudança de cor semelhante ao encontrado na respectiva simulação. A variação de cor decorre da adsorção e reação do produto, que favorece a formação de carbono. Portanto, o reagente utilizado, no presente caso n-hexano, foi preferencialmente adsorvido em determinadas regiões e sofreu posterior reação, permitindo a coloração do filme.

Figura 4.10: Análise por microscopia óptica da cavidade após vários ciclos de uso.

Testes com traçadores e água como fluido mostram resultados coerentes com a simulação. Filmagem da adição de solução aquosa de azul de metileno evidenciou caminhos preferenciais nas estruturas de 500 μm e 250 μm , sendo mais distinto na primeira delas. Estruturas com 125 μm não mostram caminhos preferenciais. As estruturas para esse teste foram construídas usando sucessivas camadas de LTCC (*Low Temperature Co-fired Ceramics*) e a Figura 4.11 apresenta resultados típicos, obtidos de um quadro da filmagem.

Figura 4.11: Foto obtida de um quadro da filmagem para cavidades seladas com alturas de 250 μm (A) e 500 μm (B), utilizando-se solução aquosa de azul de metileno.

Para testes com n-hexano, utilizou-se a adição de um pulso da ordem de 1mg (ou $\sim 30 \mu\text{L}$ de vapor nas condições normais de temperatura e pressão-CNTP) do vapor do reagente carregado por 10 ml/min de nitrogênio. Esta grande massa é utilizada para permitir avaliar se há volumes mortos significativos na estrutura. Para comparação o reagente também foi adicionado ao sistema sem a cavidade presente. A Figura 4.12 apresenta medida típica sem cavidade e com cavidade sem ou com filme de cobre. Observa-se que a saída do reagente sem a adição da estrutura é rápida (cerca de 30s) e a inclinação abrupta no início da saída indica que a maioria do reagente é removida rapidamente (60% em 1 minuto). A adição da cavidade aumenta o tempo para o início da saída do reagente, por aumentar o caminho e a perda de carga, porém, como o formato da curva é semelhante, não há indicação de volumes mortos que dificultem a saída de reagente. Por fim, a cavidade com filme de cobre apresenta uma inclinação menos abrupta do início da saída do reagente até o máximo do pico (ver detalhe da Figura 4.12) e maior tempo para remoção do reagente, ou seja, não só a perda de carga como também a adsorção influi no processo e apenas 40% do reagente foi removido após 1 minuto da inserção. Portanto, esta estrutura é útil para teste, tanto com fluidos líquidos como gasosos.

Figura 4.12: Medida típica por microbalança de quartzo: I - o sistema (a), com cavidade em silício (b) ou com filme de cobre (c). A flecha indica a inserção do reagente. II – detalhe da curva das cavidades com ou sem cobre.

O aquecimento da cavidade permite que o fluido não se comporte mais como uma frente de propagação e a Figura 4.13 apresenta resultado típico para cavidades com filme de cobre aquecidas a 300°C. A adição de um pulso de n-hexano a temperatura ambiente é apresentado apenas para comparação. Na Figura 4.13 é possível observar que o pulso tem pico na intensidade próxima a 100 Hz, o que é da mesma ordem do obtido anteriormente. Após a adição do pulso, o aquecimento permite avaliar como ocorre a dessorção (Figura 4.13 a) e é possível observar que o pico é bem mais simétrico se a cavidade é apenas aquecida, isto é, não existe a rápida saída de uma quantidade considerável de reagente e outra menor devida à adsorção, isto decorre provavelmente do pouco volume morto do dispositivo. O tempo total para remoção do produto adsorvido é dependente do fluxo de nitrogênio utilizado. Também é possível perceber que o tempo para a saída do fluido é pequeno se comparado à cavidade sem aquecimento.

A adição do pulso a 300°C, porém, indica que a adsorção ocorreu no dispositivo, já que varia sensivelmente o valor do pico. Para avaliar a reprodutibilidade dessa dessorção, um segundo pulso foi adicionado, com resultado semelhante. Além disso, o tempo necessário para a saída do reagente, quando comparadas cavidades aquecidas ou não, é similar (em torno de 100 s na Figura 4.13 a e c), isto é, o comportamento do fluido é semelhante, exceção à dessorção.

Figura 4.13: Cavidades com filme de cobre e aquecidas a 300°C (a) após a passagem de reagente; (b) com pulso de n-hexano adicionado e (c) pulso e aquecimento simultaneamente.

Um modelo esquemático do comportamento é apresentado na Figura 4.14. Devido à baixa vazão de N_2 o pulso de n-hexano injetado no fluxo contínuo de nitrogênio comporta-se como uma “frente” havendo pouca ou nenhuma dispersão para os lados (a). Ao encontrar a “constricção”, decorrente da existência da cavidade, uma pequena parte do fluido se dispersa, muito embora a grande maioria ainda percorra o caminho em um só bloco (b). Porém, adicionando aquecimento, aumenta a dispersão significativamente dentro da cavidade e o fluido não mais a deixa como uma frente (c) movendo-se continuamente no fluxo de adsorção. Portanto, este dispositivo é útil para testes de catálise, mas é preciso considerar que o limite de detecção deverá ser maior devido à dispersão na cavidade.

Figura 4.14: Modelo esquemático do comportamento da cavidade com filme de cobre e aquecida.

4.1.2 Testes do filme de cobre para catálise

Os testes foram processados nas cavidades seladas para avaliar a capacidade do filme de cobre de favorecer a catálise em pequenas dimensões e baixas temperaturas (de acordo com a literatura) temperaturas. Inicialmente, porém, é necessário verificar se a cavidade selada anteriormente simulada é útil também para catálise. Para tanto, os resultados serão expostos na seguinte ordem: 1) é necessário testar sua integridade sob aquecimento; 2) testes de catálise utilizando filme fino de cobre só serão úteis se o cobre mostrar adsorção mesmo em altas temperaturas. Por fim, 3) o filme de cobre é testado na cavidade selada e com fluxo de reagentes, o que também avalia se o filme fino de cobre apresenta propriedade catalítica em estruturas com uma dimensão crítica, como é o caso da cavidade selada, o que será útil para o teste em microcanais. Caso observe-se provável catálise, é necessário considerar a cinética e os produtos formados, o que pode ser obtido por Espectrometria de Massa-MS.

4.1.2.1 Integridade da Cavidade Selada

Para o teste da integridade das cavidades seladas sob aquecimento utilizaram-se peças quadradas (2,5 cm de aresta) de silício, LTCC e vidro posicionadas umas sobre as outras. As peças que formam a cavidade foram aderidas, antes do aquecimento, por umedecimento com acetona. Diferentes curvas de aquecimento bem como temperaturas máximas foram testadas. Os parâmetros foram escolhidos considerando as curvas de aquecimento utilizadas para o processamento do LTCC [149]. A Tabela 4.1 apresenta resultados típicos. Foi possível observar que há um intervalo de temperatura onde a cavidade é preservada. Portanto, a cavidade pode ser utilizada para análises de catálise.

As cavidades também foram aquecidas utilizando sistema de aquecimento similar ao desenvolvido por Souza [44], mas somente até a temperatura de 300°C e em vários ciclos de aquecimento. Esses testes permitem avaliar se a cavidade manterá a sua integridade durante o uso. Após vários ciclos de aquecimento, as camadas que formam a cavidade ainda mostravam-se aderidas, de modo semelhante ao ocorrido antes do aquecimento. A observação da aderência foi feita manualmente (por aplicação de tensionamento). Após vários ciclos (no mínimo sete ciclos de aquecimento) a integridade da cavidade também foi medida, utilizando equipamento de teste de elongação. Os valores obtidos ($1,7 \cdot 10^4$ N/cm²) são da ordem dos medidos para cavidades não expostas ao aquecimento. Portanto, esses dispositivos podem ser utilizados para testes de catálise.

Tabela 4.1: Máxima temperatura de aquecimento e resultados observados para estruturas Si/LTCC/vidro.

Temperatura Máxima (°C)	Aderência do LTCC em		Observações
	Silício	Vidro	
650	Não	Sim	--
700	Sim	Sim	Máxima temperatura de processo escolhido
750	Sim	Sim	Ocorre a estresses do material e a quebra do vidro.
850	Não	Sim	Próximo ao ponto de fusão do vidro

* - dados do processo: 12 °C/min até 350°C, 350° durante 30 min, 10 °C/min até temperatura máxima, 40 min. Na temperatura máxima, com período de resfriamento de 3 horas.

4.1.2.2 Avaliação da Catálise em Superfície de Cobre

Para testes de catálise mediu-se a adsorção, por Microscopia Raman, na superfície do cobre e em duas temperaturas distintas (25°C e 300°C). A superfície foi exposta a n-hexano, 2-propanol e acetofenona - pura ou em solução aquosa saturada. Em temperatura ambiente apenas bandas de 2-propanol foram observadas, provavelmente devido ao limite de detecção da técnica. Porém, após o aquecimento, nenhum composto orgânico utilizado foi encontrado, notando-se apenas bandas de silício, como observado na Figura 4.15. Eventualmente também se observou a formação de grafite. A análise por microscopia óptica mostrou regiões mais escuras, como pode ser visto na Figura 4.16, provavelmente devido à formação de óxido de cobre, que não é facilmente detectável por microscopia Raman. Portanto, provavelmente é possível obter a reação de catálise nessa condição, pois o aquecimento promove a formação de óxido de cobre sem aparente formação de outro resíduo.

Figura 4.15 : Análise de microscopia Raman para filme de cobre exposto a 2-propanol a temperatura ambiente (antes do aquecimento) e após atingir 300°C (após aquecimento).

Figura 4.16: Análise por microscopia óptica do filme de cobre após as análises Raman.

4.1.2.3 Adsorção e/ou catálise avaliada por microbalança de quartzo

Os testes foram processados com n-hexano porque, como verificado anteriormente, este corresponde ao composto de teste com menor adsorção, ou seja, corresponde à situação menos favorável.

A análise de adsorção e/ou catálise foi processada utilizando 1mg de n-hexano em modo pulsado e detecção por microbalança de quartzo (QCM). Como a superfície é metálica, a adsorção pode ser privilegiada pela aplicação de tensão, deste modo, aplicou-se tensão na cavidade selada em dois pontos específicos: o capilar de admissão foi mantido em terra e o substrato foi variado em -10V ou +10V. Resultado típico é apresentado na Figura 4.17.

Figura 4.17: Análise por microbalança de quartzo usando modo pulsado e n-hexano como reagente: medida sem uso de cavidade-pulso no QCM (A), com cavidade-pulso na cavidade (B), aquecida sem a exposição ao n-hexano (C), pulso na cavidade com aquecimento (D).

Como pode ser visto na Figura 4.17 a inserção de n-hexano na cavidade com filme de cobre (B) não mostra diferença significativa no sinal quando comparada à injeção direta no detector (A), o que demonstra a pouca perda de carga inserida pela estrutura. Por outro lado, a análise da cavidade com filme de cobre depositado, porém sem injeção de qualquer reagente (C), mostra um pequeno valor de dessorção, indicando que a cavidade suporta o aquecimento; contudo, a adição de um pulso com aquecimento simultâneo da cavidade (D) mostra variação significativa, indicando que houve dessorção/reação dentro da cavidade. Comportamento semelhante é obtido com a aplicação de tensão, provavelmente a adsorção é independente da tensão aplicada.

Uma pequena modificação no modo de injeção pode favorecer a avaliação da dessorção na cavidade. A modificação, que foi denominada de sistema fechado, e que consiste na aplicação de tensão e aquecimento da cavidade por 3 minutos com reagente confinado no interior da estrutura, mostrou resultados interessantes, como pode ser observado na Figura 4.18. A aplicação de tensão não mudou a quantidade de compostos orgânicos que sai da cavidade, é importante observar (Figura 4.18 A e B).

O aquecimento (Figura 4.18 C) da cavidade, após a adição de n-hexano e aplicação de tensão, aparentemente não apresenta dessorção de reagentes o que é coerente com o observado pela análise Raman.

A Figura 4.18 D apresenta dois picos distintos, o primeiro corresponde ao momento em que o sistema é fechado e a queda na linha de base advém da eliminação do fluxo de N_2 . O segundo pico corresponde à admissão do fluido novamente e a queda indica que houve liberação do reagente. A pequena variação do pico indica que o alto tempo de residência colaborou para a reação do n-hexano, isto é, provavelmente ocorreu catálise.

Figura 4.18: Análise de QCM na cavidade selada com cobre e n-hexano como reagente: com aplicação de tensão positiva (A), negativa durante o pulso (B), por aquecimento sem pulso (C), e sistema fechado com aplicação de tensão e aquecimento (D).

4.1.2.4 Avaliação dos produtos formados por Espectrometria de massa – MS

A técnica de espectrometria de massa foi utilizada para verificar a possível reação de catálise do filme de cobre com os compostos orgânicos.

Quando se utiliza o “branco”, ou seja, a cavidade sem o filme de cobre e N_2 como gás de arraste, a intensidade e a quantidade de gás residual removido da cavidade é praticamente nula como mostrado na Figura 4.19.

Figura 4.19: Análise de MS da cavidade selada sem filme de cobre (branco).

Contudo, o uso de filme de cobre nas mesmas condições que as utilizadas para o “branco”, mostra sensível aumento de espécies $C_xH_y^+$, $C_xH_yO_z^+$ (m/z 41, 43, 55, 57) e CO_2 (m/z 44). A Figura 4.20 apresenta os espectros típicos obtidos, utilizando cavidade com filme de cobre e n-hexano como reagente.

Figura 4.20: Análise de MS da cavidade selada com filme de cobre e n-hexano como reagente.

A Tabela 4.2 apresenta a relação da variação das intensidades para as raías de N_2 (m/z 14), n-hexano (m/z 41, 43, 57) e CO_2 (m/z 44) para as cavidades com e sem filme de cobre. Na cavidade sem filme, a variação no fluxo de N_2 implica em

pouca, ou mesmo nenhuma, variação nas outras intensidades, o que, somado ao pequeno valor destas raiais, denota que se trata de gases residuais do conjunto espectrômetro+cavidade.

A adição do filme de cobre favorece a adsorção e os valores absolutos das raiais de m/z 41 a 57 aumentam, além disso, m/z 44 (principalmente CO₂) apresenta comportamento semelhante. A análise do esquema de fragmentação por impacto eletrônico de n-hexano não indica a existência do íon de m/z 44⁵. Portanto, os espectros de MS indicam que há interação do filme de cobre com o reagente utilizado, ocorrendo a oxidação parcial deste reagente, em provável reação de catálise. As reações de íons de n-hexano ocorrem, na presença de outros reagentes, por troca de H⁺ [¹⁵⁰]. Assim, é possível que a reação de formação de CO₂ utilizou a quebra da molécula de n-hexano e remoção de oxigênio do óxido presente na superfície. Se todo o CO₂ presente no espectro advir da molécula de n-hexano a taxa de conversão será da ordem de 4%.

Tabela 4.2: Relação da variação das intensidades para as raiais de N₂ (m/z 14), n-hexano (m/z 41, 43, 57) e CO₂ (m/z 44) para as cavidades com e sem filme de cobre.

Cavidade	Relação de intensidade	m/z				
		14	41	43	44	57
Sem cobre	1min/início	0,54	1,26	1,28	1,33	1,35
	2min/início	0,66	1,37	1,38	1,57	1,6
Com cobre	1min/início	0,97	0,20	0,15	0,11	0,26
	2min/início	0,92	0,088	0,075	0,073	0,082

Porém, para 2-propanol o mesmo comportamento não é observado, provavelmente devido à reação de oxi-redução na superfície, como mostrado anteriormente com as análises de microscopia óptica e Raman (Figura 4.16). Hiraoka [¹⁵¹] estudou a adsorção de isopropanol sobre cobre a temperaturas extremas (13K a 27K) e observou que há reações de adição ou abstração de H, ou mesmo formação de água, mas não encontrou formação de CO₂.

⁵ http://www.comstockinc.com/mini_hex.htm

4.1.2.5 Testes de superfície

Como testes utilizando espectrometria de massas – MS indicaram que ocorre reação do composto de n-hexano com a superfície do filme de cobre produzindo alguns compostos, como CO₂, após os testes de reprodutibilidade e MS, as cavidades foram desmontadas e analisou-se a superfície do cobre pela técnica de XPS. Para os testes foram utilizadas cavidades com ou sem filme de cobre na superfície. A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos com a análise de XPS⁶. Para comparação, uma amostra de silício com filme de cobre depositado e exposto à atmosfera por longo tempo, também foi analisada.

Tabela 4.3: Porcentagem atômica das espécies químicas em cobre e/ou em silício.

Superfície	Medida no centro da cavidade				Medida na borda da cavidade			
	% Atômica							
	C	O	Si	Cu	C	O	Si	Cu
Silício com filme de cobre depositado	54	26	7	13	--	--	--	--
Cavidade sem filme de cobre	21	40	39	--	50	30	20	--
Cavidade com filme de cobre	74	25	1	0	61	26	3	10

* - as medidas feitas em silício foram para comparação

A Tabela 4.3 indica que, após os testes de catálise, nas cavidades com filme de cobre, quando aquecidas a 300°C, há uma redução de compostos e formação de carbono na superfície em comparação com silício com filme de cobre. Superfícies de silício, na qual não há cobre depositado, apresenta uma grande quantidade de carbono pela contaminação existente na borda do silício por causa do LTCC, quando a cavidade é desmontada. No caso das cavidades com filme de cobre isso provavelmente também ocorre, mas a superfície também apresenta uma grande quantidade de carbono e defeitos em seu centro, devido à reação. A grande quantidade de carbono na superfície foi analisada anteriormente pela técnica de microscopia Raman, indicando que há reação e/ou decomposição de compostos orgânicos, que ocorrem em temperaturas elevadas em filmes de cobre.

⁶ Estas análises ocorreram na Universidade de Puerto Rico/Rio Piedras, sob a supervisão do Prof. Dr. E. Fachini.

Nas bordas da cavidade encontrou-se maior quantidade de carbono que no centro da cavidade, provavelmente devido à pequena espessura da cavidade, que favorece a retenção dos compostos e até a decomposição em suas bordas, o que é coerente com as observações obtidas com a simulação.

A Figura 4.21 apresenta espectro típico de XPS após os testes de catálise. As bandas de Cu $2p_{3/2}$ mostram que o aquecimento favorece a formação de Cu_2O . Com a superfície do cobre aquecida provavelmente a reação de catálise ocorra apenas parcialmente devido à pouca quantidade de O_2 . Conseqüentemente, os reagentes não serão completamente oxidados dificultando a formação de CO_2 e ficando uma grande quantidade de carbono depositado na superfície. A pequena elevação da linha de base no espectro provavelmente se deve à contaminação da superfície por carbono.

Figura 4.21: Espectro típico de XPS para filme de cobre após os testes de catálise.

4.1.2.6 Conclusões parciais

A pequena estrutura simulada, construída e testada para avaliação de filmes finos para catálise – e denominada cavidade selada – é um microreator bastante eficiente, pois a taxa de conversão de 4% para n-hexano é bastante alta considerando-se que:

- Não houve inserção de oxigênio (gás de arraste é Nitrogênio);
- O tempo de permanência da amostra na estrutura não é longo (3 minutos);
- Apenas a área de silício é recoberta por cobre (490mm^2).

Portanto, o filme de cobre foi capaz de converter aproximadamente $300\text{ }\mu\text{g}$ de n-hexano/ mm^2 de cobre/minuto na ausência de oxigênio.

A pequena dimensão total também a torna adequada para uso tanto com dispositivos MEMS como para diminuir consumo na área de Engenharia Química, isto é, ajuda a cobrir um “gap” de dispositivos na área.

Outras configurações são possíveis, como por exemplo, o uso de vidro nas duas partes principais da cavidade, em lugar de silício e vidro, porém com aumento da possibilidade de quebra além da necessidade de avaliar se a deposição do metal ocorrerá, etc. Outros filmes que não cobre podem também ser utilizados e a escolha de cobre em detrimento de metais nobres decorre da boa adsorção de compostos orgânicos em sua superfície. Contudo, uma limitação que permanece é a utilização em fase líquida, que irá danificar o LTCC em curto espaço de tempo [¹⁰¹].

Outros modos de uso também podem ser considerados, por exemplo, utilizando-se ar - em lugar de nitrogênio - como gás carregador. A metodologia utilizada mostrou-se bastante adequada e pode ser adaptada para outros sistemas e reagentes.

Assim, um dispositivo que pode ser manualmente confeccionado, mas que apresenta boa reprodutibilidade como esta cavidade selada pode ser utilizada em várias áreas como protótipo de testes para catálise.

4.2 Microcanais tridimensionais

A estrutura escolhida para testes foi proposta por Lima [¹³⁹] (Figura 4.22) como coluna capilar e modificada por Hernandez [¹⁵⁹] (Figura 4.22 detalhe), para se tornar um sistema de retenção de compostos orgânicos presentes em fase gasosa. O dispositivo consiste em um microcanal de 100 μm de diâmetro e 73 cm de comprimento. Essa estrutura foi anteriormente avaliada experimentalmente com fluxo gasoso, mas apenas a temperatura ambiente [¹³⁹], e, dependendo do filme depositado sobre sua superfície, pode se comportar como uma coluna cromatográfica. Assim, para ser verificar a utilidade desta estrutura como microreator é necessário compreender o perfil de velocidade do fluido em alta temperatura, o que foi obtido com simulação e uso de traçadores.

Essa estrutura foi escolhida por várias razões: 1) sua relação área/volume é de aproximadamente 1000, isto é, uma ordem de grandeza acima da relação para a cavidade selada e bastante adequada para microreatores; 2) o volume interno, se o canal utilizado tiver 73 cm de comprimento, corresponde a 1 mm^3 , o que permite processar uma amostra de alto volume; 3) apesar do alto volume interno, a pequena dimensão do canal – a dimensão crítica é menor nessa estrutura que na cavidade selada – permite que a superfície seja continuamente atingida pelas moléculas da amostra; 4) o comprimento do canal favorece um longo tempo de residência.

Figura 4.22: Microcanal proposto por Lima como microcoluna cromatográfica e a modificação proposta por Hernandez (no detalhe) para a remoção de compostos.

4.2.1 Simulação e Testes com traçadores

Uma coluna capilar usada em cromatografia, com comprimento de vários metros e pequenas dimensões de canal apresentam um fluxo laminar mesmo se aquecida a 200 °C. Assim, as simulações foram efetuadas para determinar a velocidade do fluido e o perfil de temperatura no interior do canal.

As simulações usaram nitrogênio como gás carregador e supôs-se a pressão de entrada de 200 kPa e um fluxo de N₂ de 10 mL padrão/min porque experimentalmente observou-se que estes valores correspondem aos menores requeridos para ocorrer fluxo constante neste canal. Usou-se como traçador n-hexano e detecção por microbalança de quartzo.

Para essa estrutura a queda de pressão é constante em todo o canal, como pode ser visto na Figura 4.23. Pela simulação a mínima pressão que permite que o fluido percorra o canal é de 10⁵ Pa, isto é, aproximadamente 1atm, o que corresponde à pequena perda de carga considerando-se o grande comprimento de canal e, também, está coerente com os dados experimentais previamente obtidos. Portanto, como a estrutura aparentemente comporta-se como coluna capilar para cromatografia gasosa.

Com a simulação foi possível verificar que a velocidade responsável pelo fluxo (nas direções que o privilegiam) em todo o canal permanece constante. A velocidade de dispersão, ou seja, aquela que permite uma difusão aleatória no canal é cerca de 5 vezes menor que as componentes de velocidade responsáveis pelo fluxo no canal. Portanto, este microcanal possui comportamento semelhante ao de uma coluna cromatográfica, no que concerne ao fluxo do gás carregador.

Para verificar se o passo da rosca, ou seja, a distância entre voltas seguidas, é o principal fator a influenciar a velocidade de dispersão, este passo foi variado e a apresenta os resultados obtidos na

Tabela 4.4. Como se pode observar na

Tabela 4.4, o aumento do passo da rosca não apenas aumenta a dispersão do fluxo como também exige que este seja considerado turbulento, para que ocorra a convergência dos dados no programa. As constantes usadas para simulação do fluxo turbulento foram: Diâmetro hidráulico de 40 µm; Rugosidade de 0,1 µm;

Permeabilidade: $K_x, L_x = 0$; K_y, L_y e $K_z, L_z = 1$. Modelo de turbulência k- ϵ padrão e energia de turbulência obtida por meio de ajuste de viscosidade virtual.

Figura 4.23: Queda de pressão (em Pascal) no microcanal tridimensional obtida por simulação para nitrogênio, 10ml/min como gás carregador e temperatura ambiente.

Portanto, a estrutura proposta anteriormente por Lima corresponde à melhor otimização possível do fluxo para colunas cromatográficas e/ou microreatores, uma vez que o perfil de velocidade não mostrou prováveis vórtices (Figura 4.23) e o tempo de residência será longo ($\sim 1s$).

Para estruturas com maiores passos há uma aparente vantagem, já que provavelmente ocorre mistura de fluidos, pois as velocidades de dispersão são maiores, e tempo de residência é maior, já que a velocidade resultante do fluido é menor. Contudo, essa construção não possui, segundo a simulação, fluxo laminar; assim, a interação com as paredes é rápida, o que dificulta a adsorção.

Por fim, o menor passo de rosca permite a obtenção de uma estrutura de pequena dimensão.

Tabela 4.4: Variação do passo da rosca nos canais tridimensionais e sua influência nas componentes das velocidades do fluxo. Utilizou-se temperatura ambiente, N_2 como gás de arraste.

Passo da rosca (mm)	V_x (m/s)	V_y (m/s)	V_z (m/s)	V_r (m/s)	Obs.
0,1	0,5493	0,5509	0,06842	0,5615 constante em toda a estrutura	
0,4	0,2109	0,2174	0,04641	0,2186	
0,8	0,2486	0,2131	0,07817	0,2642	Fluxo turbulento
1,6	0,2391	0,2297	0,08432	0,2524	Fluxo turbulento

V_z = velocidade de dispersão; V_x e V_y = componentes de velocidade responsáveis pelo fluxo no canal.

Para comparação uma estrutura planar, comumente usada como reator, foi também simulada. Neste caso, devido ao formato sinuoso, a relação entre os tamanhos dos braços longo e curto é relevante para determinar as velocidades e duas configurações foram avaliadas, com relação de comprimento dos braços, de 1:2 e 1:1, respectivamente, Figura 4.24 A e B. É possível observar nessas figuras que a velocidade é alta, especialmente na região central, o que diminui o tempo de residência, além de exigir uma estrutura maior que a tridimensional, o que é um parâmetro relevante, uma vez que todo o conjunto deve ser aquecido para promover reações.

Figura 4.24: Estrutura sinuosa usada como reator, resultados típicos para N_2 , 10 ml padrão/min e relação de comprimento dos braços de 1:2 (A) e 1:1 (B).

Para uso da espiral tridimensional em cromatografia é preciso que ocorra aquecimento controlado, da temperatura ambiente até 200°C e para ocorrer a catálise no filme do cobre é necessário aquecimento a cerca de 300°C, que corresponde à temperatura mínima para ocorrer catálise em filmes de cobre [¹⁵², ¹⁵³]. Portanto, o aquecimento foi simulado em temperaturas de 100 °C, 200 °C e 300 °C.

Para construir o sistema de aquecimento torna-se necessário definir o melhor modo de transferência de calor; assim, o aquecimento da estrutura foi simulado de dois modos distintos: internamente ou externamente ao bloco onde o canal é usado. A Figura 4.25 apresenta os principais resultados obtidos. Nessa simulação utilizou-se perfil triangular porque este descreve mais apropriadamente o perfil do canal, o que é crítico em caso de aquecimento. No caso de aquecimento externo a carga térmica é aplicada em apenas uma face enquanto no aquecimento interno a carga térmica é aplicada nas duas faces em contato com o trocador de calor. Como resultado destas simulações, o aquecimento externo gera um alto gradiente de temperatura dentro do canal enquanto o aquecimento interno gera um perfil mais homogêneo e temperatura mínima (ambiente) próxima apenas à borda externa do canal.

O modo de aquecimento utilizado também influi sensivelmente na velocidade. Supondo condições de simulação idênticas às anteriores ao aquecimento, o uso do trocador no bloco interno que compõe o canal permite obter velocidades de $V_x = 2,94$ mm/s; $V_y = 5,95$ mm/s and $V_z = 1,16$ mm/s, onde V_x , V_y e V_z são definidos de acordo com o exposto na

Tabela 4.4. Por outro lado, o aquecimento externo corresponde a velocidades de $V_x = 2,00$ mm/s; $V_y = 1,28$ mm/s e $V_z = 0,13$ mm/s. Apesar de todas as velocidades se encontrarem na mesma faixa, o aquecimento interno cria maior dispersão lateral, o que pode favorecer a adsorção e posterior catálise. É importante observar, contudo, que a estrutura não mais se comporta como uma coluna cromatográfica.

Figura 4.25: Simulações de aquecimento de um canal tridimensional: A – Aquecimento externo; B – Aquecimento interno.

A Figura 4.26 apresenta resultados típicos para um microcanal usinado em aço inoxidável e comprimento de 73 cm quando um pulso de 1mg de n-hexano é adicionado à temperatura ambiente e a 300°C (Figura 4.26). Este valor de massa corresponde, na forma de vapor, a aproximadamente 30% do volume do canal, portanto, se o fluxo foi laminar é possível que a amostra percorra o canal com pouca dispersão. O pulso é removido do canal rapidamente nas duas situações, o que é coerente com a simulação, contudo, a largura da banda é da mesma ordem, com ou sem aquecimento, não indicando que o comportamento seja diferente daquele encontrado quando usado como coluna cromatografia [42]. A grande diferença de intensidade dos picos deve-se, provavelmente, a dessorção.

Figura 4.26: Canal 73 cm, nitrogênio 10ml padrão/min como gás carregador e temperatura ambiente ou 300 °C.

Os canais também foram simulados para a utilização de partículas, como pode ser observado na Figura 4.27. Neste caso, como a velocidade de dispersão não é significativa, optou-se por uma construção 2D. O empacotamento aumenta a velocidade, mas não modifica o comportamento do fluido significativamente. Como o uso das partículas aumenta a área para catálise apenas em cerca de duas vezes, não há vantagens nesse arranjo.

Figura 4.27: Linha (A) e perfil de velocidade (B) para um canal de 73 cm que foi empacotado com partículas de 50 μm .

4.2.2 Testes do microreator

Como os testes com a cavidade mostraram melhores resultados em fluxo fechado, os testes em microcanais consideraram o aprisionamento dos reagentes no canal, ou seja, o microreator não funciona utilizando fluxo contínuo, o que aumenta o tempo de residência e, possivelmente, a eficiência do processo.

Testes de integridade foram realizados usando QCM e aquecimento a 300°C e não mostraram variação na linha de base durante 30 minutos usando N₂ como gás de arraste, o que indica um bom desempenho do dispositivo.

Os testes utilizaram microcanais com ou sem deposição de cobre e 13mg de n-hexano ou de 17mg de 2-propanol. Essas quantidades são acima das necessárias para preencher completamente o canal, portanto é possível avaliar o comportamento do sistema, quando fechado, de modo semelhante a um reator a plena carga.

A inserção dos reagentes mostrou que há adsorção além de provável catálise. Os resultados para o n-hexano são mostrados na Figura 4.28. Nesta figura dois tipos de teste são ilustrados. Inicialmente, o teste consiste apenas na injeção de n-hexano e acompanhamento da saída do reagente do canal, posteriormente tem-se o reagente injetado, a estrutura é aquecida e o sistema é imediatamente fechado por dois minutos e, assim que reaberto, passa-se nitrogênio. No primeiro caso verifica-se como é o comportamento do fluido no canal à temperatura ambiente, enquanto no segundo verifica-se como é a difusão do produto no canal e se a alta temperatura afeta a remoção de reagentes.

Na Figura 4.28 A é possível observar gráficos típicos para estrutura sem filme de cobre em sua superfície. Enquanto a adição de reagente à temperatura ambiente permite remover o produto rapidamente, obtendo-se uma curva aproximadamente gaussiana, a remoção após aquecimento exige um maior tempo, devido ao reinício de passagem de nitrogênio, e uma forma alongada devido à difusão do reagente em todo o canal (*eddy diffusion*). A curva para estrutura com filme de cobre é similar.

A comparação das Figura 4.28 A e B permite verificar, pela forma das curvas com injeção à temperatura ambiente, que o início da saída do reagente ocorre aproximadamente no mesmo tempo, contudo, como revela a forma final da curva, sua total remoção é mais demorada na estrutura com filme de cobre, indicando que houve adsorção. Com o uso de um sistema fechado à alta temperatura, contudo, não só o tempo para a remoção do reagente do canal como as formas das curvas são completamente diferentes. Portanto, o maior tempo necessário para o canal com filme de cobre eliminar totalmente o reagente e o formato alongado da curva, deve-se, respectivamente, à adsorção e à provável reação do n-hexano com a superfície. O cálculo das áreas demonstra que aproximadamente 5% do n-hexano foi removido neste caso, saliente-se, sem a presença de oxigênio no canal, que poderia favorecer

a oxidação do produto, e é percentualmente da mesma ordem de grandeza do obtido para as cavidades seladas. Para 2-propanol não se encontrou variação significativa nos valores do reagente adicionado.

O cálculo das áreas indica que aproximadamente $2,5\mu\text{g}$ de n-hexano/ $\text{mm}^2\cdot\text{min}$ foi removido. Este valor é maior do que o valor que poderia ser consumido pelo oxigênio residual presente no canal. No presente caso, como pode ser visto no Anexo 1, o arranjo experimental utilizado para teste das estruturas miniaturizadas possui grandes espaços mortos e, por isso, quando da adição de amostras às estruturas utilizou-se grande quantidade, o que levou a uma aparente pequena taxa de conversão do reagente. Assim, considerando-se que o volume efetivamente aprisionado de n-hexano no canal é inferior a 1% do adicionado, tem-se que a taxa de conversão é 100% ou próxima a isso. Esse resultado está coerente com a observação de vários autores sobre a maior taxa de conversão em microreatores. Assim, a estrutura é adequada como reator e é interessante seu uso em arranjo experimental com menor volume morto.

Figura 4.28: Análises de QCM em microcanais sem (A) ou com (B) filme de cobre. Gráfico vermelho – pulso de n-hexano em temperatura ambiente. Gráfico negro – pulso de n-hexano a 300°C, o sistema foi imediatamente fechado após o pulso e depois aberto para o fluxo. A injeção de 13 mg de n-hexano ocorre depois de 2 minutos do sistema recebendo o gás de arraste, nitrogênio.

4.2.3 Otimização do conjunto microreator/detector

Microreatores, tanto para análise como para protótipos em engenharia, costumam formar um arranjo compacto. Esse arranjo, além da vantagem da

portabilidade, diminui espaços mortos – com inegáveis vantagens para o limite de detecção, velocidade de análise, etc. - sendo este um dos motivos do desenvolvimento do equipamento de detecção descrito em materiais e métodos. O grande volume morto no arranjo experimental utilizado no estudo de catálise (QCM) advém principalmente do sistema de detecção, que também apresenta alto custo, pela necessidade de um freqüencímetro de alta precisão.

O equipamento em questão possui um detector⁷ com limite de detecção na ordem de ppb; portanto bastante adequado para uso com as estruturas idealizadas para catálise.

Os procedimentos iniciais de teste tiveram como objetivo avaliar o limite de detecção, reprodutibilidade e tempo de resposta, do equipamento quando a estrutura é acoplada a este. O tempo de resposta do sensor (isto é, sem a estrutura) foi previamente avaliado por inserção direta de vapor de n-hexano neste. O sensor não mostrou variação mensurável em cronômetro entre inserção e detecção de variação de resistência, portanto, o sensor é adequado para uso com os microreatores.

4.2.3.1 Testes com a microestrutura sem filme de cobre (branco)

O tempo de resposta foi avaliado, com microestrutura sem filme de cobre (branco), por inserção de vários pulsos de vapor de n-hexano no conjunto equipamento/microestrutura e a Figura 4.29 apresenta um típico pulso obtido para n-hexano. Nesta figura, que apresenta a variação da resistência em função do tempo, observa-se resposta no sensor da ordem de décimos de segundos ou menos. Deliberadamente utilizaram-se pulsos de 10µg, o que, devido às pequenas dimensões do microcanal, ainda o preenche completamente e corresponde a uma “frente” de composto orgânico carregada pelo fluido de arraste e o formato inicial obtido para a curva mostra tal comportamento. Após atingir o máximo, a curva decai mais lentamente, com tempo de resposta da ordem de dezenas de segundos. Estes valores são maiores do que os fornecidos pela literatura [¹⁵⁴, ¹⁵⁵], mas é similar ao obtido, em arranjo semelhante, com detector de microbalança de quartzo. Isto se

⁷ <http://www.figarosensor.com/products/2620pdf.pdf>

deve ao comprimento do canal, que dificulta a passagem do reagente e aumenta o tempo para sua remoção e aos volumes mortos do sistema de admissão do reagente que, apesar de diminuídos, ainda estão presentes.

Figura 4.29: Formato típico obtido para a inserção de 10 μg de n-hexano no conjunto usado. A flecha indica o momento da inserção do reagente.

O limite de detecção do conjunto foi determinado usando-se inserções sucessivas de diferentes quantidades de n-hexano. A Figura 4.30 mostra resultados típicos para inserção consecutiva de 10 μg , 20 μg e 30 μg e a Tabela 4.5 indica os valores de área dos picos obtidos em tais inserções. Como o sistema mostrou valores de 10^{-4} a 10^{-3} $\mu\text{g}/\Delta\Omega$ tem-se por extrapolação que, para a menor variação facilmente mensurada⁸ (10^{-2} Ω), o limite de detecção do sensor neste equipamento é da ordem de frações de ppm, ou seja, é possível detectar o valor de 0,1 μg (preenchimento do canal em pressão e temperatura ambiente), que também corresponde a valor menor que o anunciado pelo fabricante. Este melhor valor deve-se ao fato da inserção do reagente sob análise ocorrer diretamente na superfície sensora. O bom resultado também explica a dificuldade de visualmente observar-se qualquer mudança no gráfico e a pouca variação na resistência com o aumento da

⁸ é comum expressar os valores nesse detector como variação da resistência ($\Delta R/R_0$ ou R/R_0), já que este detector apresenta variação na linha de base. Isto não foi feito nessas medidas porque interessava determinar o menor valor medido pelo conjunto que forma o equipamento.

quantidade injetada. Assim, mesmo valores de 10 μg correspondem a condição de quase saturação do detector.

Figura 4.30: Resultados obtidos pela inserção consecutiva de 10 μg , 20 μg e 30 μg .

Tabela 4.5: Valores de área obtidos para inserções de 10 μg , 20 μg e 30 μg no equipamento construído.

Pulso	10 μg	20 μg	30 μg
Área	$2,77 \cdot 10^6$	$3,04 \cdot 10^6$	$2,07 \cdot 10^6$
$\mu\text{g}/\Delta\Omega$	$5,81 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$1,700 \cdot 10^{-3}$

A reprodutibilidade, de modo semelhante à determinação de tempo de resposta, pode ser obtida por inserção consecutiva de uma quantidade fixa de reagente. A Figura 4.31 apresenta múltiplas injeções consecutivas de 10 μg de n-hexano e é possível observar que o comportamento é reprodutível em todo o processo, ou seja, não apenas na obtenção do máximo da curva como também na remoção total do produto. O tempo obtido para estas duas condições (tempo para obtenção de máximo na curva e tempo para total remoção do reagente) nas várias inserções encontradas na Figura 4.31 foram denominados, respectivamente, t_1 e t_2 e se encontram calculados na Tabela 4.6. O cálculo de t_1 é bastante simples, como

pode ser observado no detalhe da Figura 4.31, mas o mesmo não ocorre para o tempo de total remoção, que foi calculado por extrapolação da linha de base e do pico do gráfico. Os tempos em questão são usados para determinação de duas grandezas importantes para a cromatografia, uma vez que o canal se comporta como uma coluna cromatográfica à temperatura ambiente: tempo de retenção e número de pratos teóricos. O tempo de retenção é usado para identificar a substância e o número de pratos teóricos para determinar a eficiência da coluna. Os valores obtidos são semelhantes e a pequena discrepância provavelmente se deve a alta quantidade injetada, o que dificulta a remoção. Contudo, é necessária a inserção de alta quantidade para verificar como se comporta o sensor em condições de quase saturação, onde sua performance não deve ser a mais adequada⁹.

Figura 4.31: Injeções consecutivas de 10 μg de n-hexano no conjunto equipamento/microestrutura. O detalhe demonstra como o tempo para início de saída do reagente (linha vermelha) e de total remoção (interseção entre linha azul e verde) foi calculado.

Tabela 4.6: Tempo decorrido desde ao início até a obtenção de máximo de intensidade (t_1) e de total remoção do reagente (t_2), conforme as várias inserções mostradas na Figura 4.31.

Tempo em segundos (s)	t_1	t_2
Pico 1	2	236
Pico 2	3	310
Pico 3	2	280

⁹ aqui também não se expressou o resultado como R/R_0 porque interessa avaliar inclusive possíveis mudanças na linha de base.

4.2.3.2 Testes com a microestrutura com filme de cobre

Para os canais com deposição de um filme fino de cobre, as inserções consecutivas à temperatura ambiente, de modo semelhante ao descrito anteriormente, de n-hexano têm como principal diferença o tempo para o início da saída do composto, novamente devido à adsorção. Assim, enquanto a estrutura sem filme permite que a saída ocorra em menos de 20s após a inserção, a estrutura com cobre exige um tempo de espera aproximado de 200s. A Figura 4.32 apresenta resultados típicos para coluna sem (Figura 4.32 A) ou com (Figura 4.32 B) filme adsorvente, onde formato da curva é ligeiramente diferente, como explicado, devido à adsorção.

Figura 4.32: Várias injeções consecutivas de 10 µg de n-hexano em coluna sem (A) ou com (B) filme adsorvente.

Adição de menores quantidades ($\sim 1\mu\text{g}$ de n-hexano) ainda é detectada neste conjunto, mesmo com a adsorção, que origina uma curva mais “dispersa”. Contudo, sob aquecimento a curva não é detectada, devido à reação, o que é coerente com o valor calculado para a remoção de compostos orgânicos por catálise quando em fluxo fechado.

É importante avaliar a possibilidade de uso do conjunto equipamento/microestrutura em fluxo contínuo. Para tanto é necessário compreender o comportamento em função da temperatura. Os testes com a estrutura com filme de cobre utilizaram não só n-hexano como também dodecano pelos motivos que se seguem: 1) a mistura de n-hexano e dodecano está mais próxima de uma amostra real, como por exemplo, combustíveis fósseis; 2) dodecano

carregado por ar já foi utilizado como representativo de hidrocarbonetos em testes para validar os padrões europeus para particulados em diesel [156]. Contudo, a adsorção de dodecano foi testada apenas para silício cuja superfície foi modificada por alquil-silanos [157], ou zeolitas [158]; portanto, testes iniciais de adsorção/dessorção foram providenciados. Foram testadas adsorção/dessorção na faixa de temperatura, entre a ambiente e 300°C.

Para avaliar a capacidade de detecção de dodecano pelo detector, testes iniciais admitiram tanto n-hexano como dodecano diretamente no detector. As Figura 4.33 A e Figura 4.33 B apresentam os gráficos da inserção de 10 µg de n-hexano e de dodecano, respectivamente, diretamente no sensor. Em ambas as figuras, observam-se que o aumento da temperatura favorece a dispersão do reagente no canal e dificulta sua remoção. De qualquer modo, esta remoção ocorre em um curto intervalo de tempo, da ordem de dezenas de segundos. Portanto, o sensor é sensível aos dois compostos e o conjunto não apresenta muitos espaços mortos.

Figura 4.33: Curvas do sensor com injeção de: (A) n-hexano e (B) dodecano.

O teste de dessorção dos compostos orgânicos presentes no canal consistiu na adição de um pulso de reagente (n-hexano ou dodecano) na estrutura tridimensional seguido por aquecimento rápido desta estrutura, ou seja, em menos de um minuto é possível atingir 300°C na estrutura. Para essas medidas, no entanto, utilizaram-se 5 minutos de aquecimento, para garantir que a dessorção fosse significativa.

A Figura 4.34 apresenta resultados típicos para estes testes. Através dela, é possível observar que em temperatura baixa, de 100°C (Figura 4.34 A), não há variação significativa da linha de base para a estrutura sem filme de cobre, o mesmo não ocorrendo para a que possui o filme. Isto decorre da adsorção inicial do produto, sendo mais significativo no filme de cobre e a 200°C (Figura 4.34 B), este processo fica mais evidenciado. Nesta mesma faixa de temperatura, também não se nota variação significativa no formato da curva correspondente ao filme de cobre, o que indica que provavelmente ocorreu uma adsorção fraca. A 300°C (Figura 4.34 C), devido à agitação das moléculas, o pico da curva correspondente à estrutura sem filme alarga bastante e a comparação torna-se difícil.

Figura 4.34: Medidas de dessorção de n-hexano para estruturas com e sem filme de cobre a 100°C, 200°C e 300°C.

A Figura 4.35 e Figura 4.36 apresenta resultados para dodecano em função da temperatura e também a primeira inserção, em temperatura ambiente. Muito embora seja obtida medida após a inserção de dodecano para estruturas com ou sem filme de cobre (Figura 4.36) os valores obtidos pelo aquecimento, mesmo a temperatura baixa, de 100°C, mostram que o cobre tem tendência à adsorção de dodecano, já que é possível observar um pico, de modo similar ao que ocorre pelo uso de n-hexano. Ademais, o uso de 200°C ou 300°C indica comportamento semelhante ao encontrado para 100°C. Portanto, o filme de cobre também favorece a adsorção de

dodecano. O tamanho do pico indica que a adsorção deve ser de, no mínimo, 1 μ g. Estes dados estão em boa concordância com resultados experimentais obtidos anteriormente.

Figura 4.35: Medida da dessorção de dodecano inicialmente inserido nas estruturas com e sem filme de cobre à temperatura ambiente.

Figura 4.36: Medida da dessorção de dodecano inicialmente inserido nas estruturas (A) com e (B) sem filme de cobre em 100oC, 200oC e 300oC.

4.2.3.2.1 Catálise na espiral tridimensional

Os testes de catálise utilizaram os mesmos procedimentos realizados para as medidas com detecção por QCM, isto é, em sistema fechado e com pulso de 10 μ g

de n-hexano. Os gráficos da variação da resistência em função do tempo para estruturas sem e com filme de cobre na superfície são mostrados na Figura 4.37 e a

Tabela 4.7 indica as principais variações ocorridas na retenção, avaliadas por esta figura.

O comportamento do sinal obtido na Figura 4.37 pode ser explicado como segue:

- A estrutura sem filme de cobre apresenta variação no sinal já à 100°C, contudo esta variação deve-se mais ao aquecimento do sensor pelo fluxo de gás do que pela dessorção de material. Isto pode ser notado pelo aquecimento da estrutura sem a adição de produto orgânico nesta (Figura 4.37 A).
- À 300°C há um grande pulso, de cerca de 2 minutos, após o que a linha de base sofre deslocamento característico, como o evidenciado para 100°C e 200°C. Este pulso inicial provavelmente deve-se à saída de produto adsorvido e/ou existente no canal (Figura 4.37 A).
- Para o filme de cobre, o comportamento é semelhante ao da estrutura sem filme quando a temperatura é 100°C ou 200°C, mas não para 300°C, onde ocorre à catálise. A 300°C, é relevante que não exista o pulso bem formado – o que indica que a adsorção/catálise está ocorrendo – e também que a linha de base não consiga retornar a um valor semelhante ao obtido para 200°C, o que indica que material continua sendo dessorvido/catalisado por longo período (Figura 4.37 B).
- A comparação do comportamento da estrutura com e sem filme de cobre à 300°C (Figura 4.37C) permite uma boa visualização das diferenças acima descritas.

A análise dos valores de retenção, indicados na

Tabela 4.7, mostra que, para a estrutura sem filme de cobre, não há variação significativa para a porcentagem de queda do sinal em função da temperatura, se não é considerado o valor do pico de dessorção (a 300°C). Por outro lado, com filme de cobre, existe uma tendência de aumento na variação do sinal, o que

provavelmente deve-se a dessorção, especialmente considerando-se que este valor é sempre maior, mesmo que apenas ligeiramente, do que a variação na estrutura sem filme de cobre. Contudo, como o valor do pico é sensivelmente menor para a estrutura com filme de cobre, este é um excelente indicativo que ocorre catálise, como já demonstrado usando-se espectrometria de massas. A diminuição do sinal é compatível, também, com o obtido por QCM e sugere que esta estrutura possa adsorver/catalisar amostras da ordem de microgramas e com taxa de conversão próxima a 100%.

Figura 4.37: Gráfico da variação da resistência em função do tempo para estruturas sem (A) e com filme de cobre (B), e comparação entre os gráficos à 300°C (C).

Para testes em fluxo contínuo utilizou-se ar saturado com vapores de compostos orgânicos (dodecano e n-hexano) e a admissão usou a máxima velocidade da microbomba acoplada ao equipamento. Tanto n-hexano como

dodecano são removidos além da capacidade de detecção do instrumento (sem variação da linha de base) por períodos de até dois minutos. Como 2-propanol não apresenta variação (a catálise não ocorre facilmente), testou-se acetona, que também foi removida em período da ordem de dois minutos. Portanto, em fluxo contínuo e com o menor tempo de residência para a bomba de menor capacidade houve remoção aproximada de 8 µg (dodecano), 2 mg (n-hexano) e 10 µg (acetona), com aparente taxa de catálise de 100%. Valores da ordem de 1 µg e tempos de admissão de 2 minutos são bastante adequados para o desenvolvimento de microTAS.

Tabela 4.7: Principais variações ocorridas nas linhas de base da Figura 4.37 em função da temperatura.

Estrutura ↓ %de variação de queda do sinal ⇒	Temperatura (°C)		
	100°C	200°C	300 °C
Sem cobre	25	24	67 (considerando o mínimo do pico) 25 (considerando o máximo da linha de base)
Com cobre	27	32	52(considerando o mínimo do pico) 39 (considerando o máximo da linha de base)

O cálculo da porcentagem de retenção é como segue: $[1 - (\text{valor após inserção do produto} / \text{valor antes inserção do produto})] \times 100$.

4.2.4. Conclusões parciais

Portanto, os microcanais são bons reatores para adsorção/catálise de hidrocarbonetos se filme de cobre é utilizado na superfície. Sua principal aplicação é na análise de combustíveis fósseis, uma vez que é possível adsorção de n-hexano e dodecano nesta superfície. A dificuldade de se obter catálise de alguns compostos, como é o caso do 2-propanol, pode ser útil para o pré-tratamento de amostras.

As vantagens do uso de microcanais tridimensionais são, principalmente, a menor dimensão do conjunto, que facilita a ligação da estrutura em pequenos detectores, isto é, a montagem de sistemas miniaturizados e a facilidade de aquecimento, o que também favorece a miniaturização do conjunto. Por fim, a facilidade de fabricação aliada ao baixo custo da estrutura é útil para a produção em grande escala. Ressalte-se que, como a simulação indicou, esta estrutura tem – devido à baixa dispersão lateral – outras utilidades, tais como, a fabricação de microcolunas cromatográficas. Assim, esta estrutura pode ser uma boa alternativa aos canais planares utilizados como microreatores para a área de Engenharia Química.

4.3 Microcanais tridimensionais modificados

Muito embora a estrutura testada tenha apresentado bom desempenho e muitas vantagens além da boa taxa de reação, a utilização de canais longos não é comum na área de Engenharia Química. Neste caso é comum uma admissão única e distribuição para vários canais paralelamente dispostos e posterior aglutinação do fluxo ao final destes canais. Este formato pode facilmente ser implantado nessa estrutura tridimensional.

A capacidade de adsorção de compostos orgânicos pelo filme de cobre [¹⁰¹] pode ser utilizada para outras funções que não a catálise. Assim, se os canais forem adaptados para longo tempo de residência, mas permitirem rápida remoção dos compostos, provavelmente a separação de compostos, além de catálise, é possível.

A partir das considerações anteriores, vêem-se as vantagens de definir novos reatores baseados em microcanais tridimensionais. Para tanto, uma nova estrutura foi proposta e esta utiliza o conceito de número de pratos teóricos e de separação, de modo similar ao que ocorre em uma coluna de destilação.

A nova estrutura foi produzida a partir do microcanal tridimensional pela adição de 4 intersecções diametralmente opostas e perpendiculares ao canal principal. Estas intersecções permitem um melhor escoamento do fluxo, e, ao mesmo tempo, funcionam como pratos de separação, privilegiando a manutenção da amostra em determinadas zonas de aquecimento. Essa nova estrutura foi denominada espiral

tridimensional modificada e a simulação de fluxo em seu interior (explicada a seguir) é apresentada na Figura 4.38, em representação bidimensional. A grande vantagem dessa construção é o grande número de canais secundários ligados aos principais.

4.3.1 Simulação

A nova estrutura foi simulada e a Figura 4.38 apresenta resultado típico para espessura de canal de 500 μm . Nesta simulação utilizou-se a configuração planar porque, como os resultados anteriores demonstraram, a estrutura tridimensional funciona como um capilar e sem grande dispersão do fluido neste canal. Os resultados para diferentes profundidades de canal são similares. Nesta figura é possível observar que os canais laterais apresentam velocidade muito baixa, o que provavelmente favorece a catálise nestas regiões. Os canais verticais, por sua vez, apresentam-se como caminhos preferenciais e podem favorecer a rápida remoção dos produtos. A resposta obtida é similar se o fluxo simulado é de um composto orgânico (dodecano, n-hexano ou 2-propanol) (Figura 4.38 A). Contudo, as estruturas construídas foram usinadas com canal de 40 μm de diâmetro, para uma boa relação área/volume no reator. Mesmo para canais com 40 μm de diâmetro a diferença de pressão é pequena, no máximo de 2 atm.

O uso de canais empacotados não parece vantajoso porque a velocidade em toda a estrutura diminui consideravelmente sem ocorrer um aumento significativo de área e a Figura 4.38 B apresenta a variação de velocidade em um canal empacotado e aquecido. Nesta figura a altura é proporcional à velocidade e a variação de cor à temperatura (quanto mais amarelo maior a temperatura), supondo que o fluido foi admitido a 300°C. Mesmo com a melhor transferência de calor possível, o fluxo fica concentrado no início da estrutura, o que dificulta sua remoção e o Anexo 1 apresenta os principais modos de aquecimento simulados. Além disso, o fluxo percorre a estrutura preferencialmente pelas paredes, como pode ser observado na Figura 4.38 B, o que diminui a eficiência do empacotamento. Portanto, as estruturas foram fabricadas sem empacotamento.

Figura 4.38: Linhas de velocidade na estrutura empacotada, nitrogênio (velocidade linear de 2 cm/s na entrada e espessura de canal de 500 μm): (A) estrutura e (B) detalhe do canal.

Figura 4.39: Variação de concentração pela injeção de nitrogênio e oxigênio em cantos opostos de uma estrutura aquecida a 300°C. (As cores representam a temperatura e a altura a concentração de um dos gases. A saída encontra-se mais próxima do observador neste desenho).

Por outro lado, a estrutura é adequada para mistura, como pode ser verificado na Figura 4.39. A adição de nitrogênio e oxigênio em cantos opostos do canal

principal pode levar a uma completa mistura na saída, especialmente se esta estrutura encontra-se aquecida (300°C). Nesta figura as cores representam temperatura e a altura a variação da composição de um dos gases. É possível observar que na única saída permitida há uma concentração próxima a 50%.

A

B

Figura 4.40: Simulação do fluxo de nitrogênio (velocidade linear de 2 cm/s na entrada) e espessura de canal de 500 μm e (A) canal sem ou com (B) com empacotamento.

4.3.2 Testes do conjunto estrutura/equipamento

Os testes de catálise com essa nova estrutura utilizaram o equipamento descrito em materiais e métodos e sistema fechado após injeção de 10 μg de n-hexano; contudo, tais testes utilizaram ar como fluido de arraste, o que está mais próximo da condição de uso de um sistema comercial, quer seja para microTAS ou microreatores na Engenharia Química. Os resultados típicos para canais com superfície recoberta com filme de cobre são apresentados na Figura 4.41. O formato da curva indica que a saída do material é bastante facilitada pelas intersecções. Nesta figura o cálculo das áreas permite averiguar que a catálise ocorre, ao menos parcialmente, de modo semelhante ao obtido para o canal tridimensional.

Figura 4.41: Testes com microcanais tridimensionais (linha preta) e com estrutura simulada na Figura 4.40 (linha vermelha) – denominada espiral tridimensional modificada, utilizando ar como fluido de arraste e sistema fechado após injeção de n-hexano.

Para verificar como a estrutura funciona, testes foram processados com n-hexano ou dodecano, de modo semelhante ao descrito anteriormente, em várias temperaturas e resultados típicos podem ser vistos nas Figura 4.42 A e B.

Figura 4.42: Curva de resposta da espiral tridimensional modificada em diferentes temperaturas com injeção de: (A) n-hexano e (B) dodecano.

Nestes testes o comportamento dos compostos é distinto, mesmo à temperatura ambiente, pois nestes gráficos o valor de resistência não retorna ao inicial, mesmo depois de vários minutos, para dodecano. Esta é uma indicação de que a adsorção é significativa na superfície, uma vez que este comportamento não é idêntico ao observado para a espiral tridimensional, ocorrendo neste caso o retorno para o valor original após alguns minutos. Observe-se, contudo, que o comportamento para n-hexano é distinto à 300°C, provavelmente devido à catálise, e nesta condição o valor final obtido é diferente do mínimo conseguido após a abertura

da estrutura. Esse resultado está em acordo com medidas anteriores [101] que demonstraram haver menor ângulo de contato com a superfície de cobre quando os compostos orgânicos possuíam maior cadeia carbônica. É importante salientar, porém, que os canais laterais inseridos com essa nova construção também podem ser relevantes para definir este comportamento. Portanto, a estrutura pode ser útil não só para catálise, mas também para separação de compostos, já que a remoção de n-hexano ocorre mais facilmente que dodecano. Assim, esta estrutura pode ser útil para análise de amostras complexas por permitir alguma separação dos compostos, devido à adsorção. Por outro lado, a mistura de compostos verificada por simulação sugere que arranjos em séries de várias destas estruturas em temperaturas distintas podem ter muitas utilidades, tais como, síntese de compostos. Assim, para verificar a possibilidade da estrutura funcionar como sistema de separação, testes foram processados utilizando uma mistura, com massa total de 20 µg, 1:1 de n-hexano e dodecano e a amostra foi carregada por ar. O comportamento típico observado para a mistura é intermediário ao encontrado para n-hexano e dodecano. Portanto, esse desenho de estrutura mostra-se ser bastante promissor para remoção de VOC's em uma amostra gasosa.

Testes em fluxo contínuo foram também processados e os resultados são semelhantes aos obtidos com a estrutura com canal longo, com o composto sendo removido em fluxo por intervalos de tempo da ordem de dois minutos. Deste modo, a vantagem do uso desta estrutura em detrimento do canal longo não é a capacidade de catálise, que é da mesma ordem, e sim a possibilidade de melhor mistura e de remoção mais rápida, a escolha de que arranjo será utilizado depende apenas do tipo de amostra e qual a necessidade de tratamento que apresenta.

4.4 Conclusões

Este capítulo apresentou as vantagens da utilização de três estruturas (microreatores) distintas para a área de catálise. Assim, a cavidade selada é bastante útil para a avaliação de filmes, não só quanto à catálise como também quanto à adsorção. Microcanais tridimensionais, modificados ou não, são excelentes reatores que, acoplados a um instrumento pequeno e de custo moderado, podem ser facilmente utilizados tanto no pré-tratamento de amostras como na Engenharia

Química. Sua resposta é rápida, reprodutível e para amostras da ordem de μg pode-se considerar que a catálise ocorreu com rendimento de 100%. Por fim, esses reatores podem ser utilizados em temperaturas maiores do que as testadas neste trabalho, portanto, sua utilização é mais ampla do que aqui abordado.

Neste trabalho utilizou-se a menor temperatura recomendada para a reação para que o conjunto testado pudesse ser acoplado a outros instrumentos sem necessidade de grandes adaptações ou com perigo de irreprodutibilidade das medidas. Por exemplo, os microcanais podem ser pré-colunas para pré-tratamento de amostras, uma vez que em cromatografia gasosa é possível o uso de temperaturas da ordem de 200°C .

5 Conclusões e trabalhos futuros

Este trabalho abordou a catálise em dispositivos miniaturizados e propôs tanto a metodologia de testes para utilização de filmes finos metálicos na catálise, especificamente para remoção de compostos orgânicos em fluxo gasoso, como a construção de dispositivos simples, além de instrumento de detecção, para pre-tratamento de amostras e para uso na Engenharia Química.

A cavidade selada é um bom instrumento para testes de filmes finos porque não exige equipamentos sofisticados nem muitas etapas de produção. Por ser acessível a qualquer laboratório torna-se inclusive um instrumento educacional importante. A catálise em microcanais tridimensionais provou ocorrer com alta taxa de conversão. Para obter-se tal catálise sistemas simples, utilizando bomba de custo moderado para admissão e aquecimento com resistência externa, são adequados. Além disso, o uso de um sensor simples (óxido de estanho) para detecção permitiu construir um protótipo pequeno e de baixo custo. Caso haja necessidade de utilizar amostras menores ou menos contaminadas, a adição de uma microbomba faz-se necessária, encarecendo o protótipo, mas ainda o torna um instrumento interessante se comparado a outras alternativas, tais como, a a microbalança de quartzo (QCM). A dificuldade que advém da instabilidade do sensor, principalmente por envelhecimento, pode ser controlada pelo uso de estrutura sem filme (branco) e comparação de resultados. Muito embora o uso do branco signifique aumento no tempo do procedimento não é de difícil implantação.

A conversão de compostos orgânicos voláteis apresenta muitas vantagens para a área de microTAS, pois significa a remoção de interferentes que dificultam a análise com detectores baratos e para a Engenharia Química, onde se considera haver um “gap” nos instrumentos para síntese. No presente caso, o uso de canais tridimensionais mostrou melhorias significativas, ao diminuir o tamanho do dispositivo e facilitar o aquecimento do conjunto, ou seja, atuou-se na dimensão que a área da Engenharia Química considera ser necessário abordar com urgência.

Quanto ao filme de cobre, este aparenta ter maior facilidade de adsorção de alguns produtos que outros, o que é um modo de melhorar a eficiência do pré-tratamento de amostras permitindo a separação de compostos e posterior catálise

apenas pelo controle da temperatura no dispositivo. Portanto, os microcanais modificados são de grande valia, já que a remoção de interferentes pode tornar a análise mais simples, por exemplo, por requerer detectores de mais baixo custo e/ou não específicos.

Os canais tridimensionais, como proposto por Lima [¹³⁹], já foram usados como coluna cromatográfica para a separação de compostos. Pela adição de micropartículas aos canais, como comprovado por Hernandez [¹⁵⁹], é possível obter uma coluna capilar empacotada miniaturizada útil na retenção de compostos. Contudo, tais colunas não utilizaram superfície metálica, ou seja, basearam-se em adsorção, mas não em catálise. Assim, uma hipótese é o uso desta estrutura com duas funções distintas, por remoção da amostra em regiões distintas do dispositivo permitir a separação da amostra antes da catálise e por controle da região de aquecimento privilegiar a catálise em detrimento da separação dos produtos. Por fim, tem-se também a possibilidade de uso dos microcanais modificados para a mistura de reagentes. Portanto, um conjunto formado por duas ou mais estruturas em série (formado por conjunto de microcanais, modificados e não modificados) pode ter inúmeras funções. Esse conjunto, dependendo do pré-tratamento de amostra requerido, pode ser usinado em bloco único. Além disso, a adaptação a um cromatógrafo, por exemplo, deve ser bastante simples, ou seja, sem requerer muitas etapas, se o sistema for mantido na faixa de temperatura testada neste trabalho.

O equipamento projetado, composto essencialmente por admissão, estrutura e detecção apresenta inúmeras vantagens, é de baixo custo e boa sensibilidade, permitindo manipulação de amostras na faixa de nanogramas, se as microbombas disponíveis no mercado forem usadas. A parte mais custosa do sistema é a aquisição de dados, que depende de um microcomputador. Portanto, o protótipo, é de baixo custo, tamanho pequeno e versátil, podendo separar uma amostra e/ou destruí-la, por catálise.

Como trabalhos futuros não se pode deixar de mencionar a necessidade de testar a mistura de reagentes nessas estruturas, para a síntese de novos materiais, e também o teste de novos filmes para catálise.

Até o momento este trabalho gerou as seguintes publicações:

Artigos completos publicados em periódicos:

- CARVALHO, Alexsander Tressino de, LIMA, Roberto da Rocha, SILVA, Lilian Marques, SILVA, Maria Lúcia Pereira da, Nanostructured copper thin film used for catalysis, Sensors and Actuators B-Chemical,. Sensors and Actuators B 130, pp 141–149, 2008.
- SANTOS, Leando Colevati, BERALDO, Fábio Peppe, SIMÕES, Eliphas Wagner, CARVALHO, Alexsander Tressino de, SILVA, Maria Lúcia Pereira da, Miniaturized structures for removal or selection of particles from liquid flow, Sensors and Actuators B-Chemical,. Sensors and Actuators B 130, pp. 310–319, 2008.
- SILVA, Lilian Marques, CARVALHO, Alexsander Tressino de, LIMA, Roberto da Rocha, MADALENO, Joana C, PEREIRA, LuizLow Cost Microstructures for Preconcentration of Polar and Non-Polar Organic Compounds. Materials Science Forum. , v.514, p.1250 - 1255, 2006.
- CARVALHO, Alexsander Tressino de, NASCIMENTO FILHO, Antônio Pereira Do, SILVA, Lilian Marques, SILVA, Maria Lúcia Pereira da, MADALENO, Joana C, PEREIRA, Luis. Use of *electroless plating* copper thin films for catalysis. Materials Science Forum. , v.514, p.1328 - 1333, 2006.
- CARVALHO, Alexsander Tressino de, CARVALHO, Rodrigo Amorim Motta, SILVA, Maria Lúcia Pereira da, DEMARQUETE, Nicole R. Hydrophobic Plasma Polymerized Hexamethyldisilazane Thin Films: Characterization And Uses. Materials Research. , v.9, p.9 - 13, 2006.
- NASCIMENTO FILHO, Antônio Pereira Do, CARVALHO, Alexsander Tressino de, SILVA, Maria Lúcia Pereira da, DEMARQUETE, Nicole R Preconcentration in gas or liquid phases using adsorbent thin films. Materials Research. , v.9, p.33 - 40, 2006.
- CARVALHO, Rodrigo Amorim Motta; CARVALHO, Alexsander Tressino de; SILVA, Maria Lúcia Pereira da; DEMARQUETE, Nicole R. Production of Selective Membranes, Using Plasma Deposited Nanochanneled thin Films. Materials Research, v. 9, n. 4, 2006.
- CARVALHO, Rodrigo Amorim Motta, CARVALHO, Alexsander Tressino de, SILVA, Maria Lúcia Pereira da, DEMARQUETE, Nicole R. USE OF THIN FILMS OBTAINED BY PLASMA POLYMERIZATION FOR GRAIN PROTECTION AND GERMINATION ENHANCEMENT. Química Nova. , 2005

- CARVALHO, Alexsander Tressino de, SILVA, Maria Lúcia Pereira da, SANTOS FILHO, Sebastião Gomes dos, NASCIMENTO FILHO, Antônio Pereira Do, JESUS, Dosil Pereira de, Improvement on Organic Compound Adsorption and/or Detection by Using Metallic Thin Films Deposited onto Highly-Rough Silicon Substrates. Sensors and Actuators B-Chemical. , v.20, p.572 - 573, 2004.

Artigos completos em congresso:

- A.T Carvalho,, etc al. Desenvolvimento de cromatógrafo miniaturizado para ensino de fenômenos relevantes na área de análise, COBENGE, 2007.
- A.T Carvalho, R.R Lima, L.M Silva, E.W Simões,M.L.P da Silva, Proposta de estrutura miniaturizada para eliminação de compostos orgânicos, CBECIMAT, 2006.
- A.T Carvalho, R.R Lima, M.L.P da Silva, Teste de filme de cobre nanoestruturado para desenvolvimento de equipamentos miniaturizados, COBEQ, 2006.
- A.T Carvalho, R.A.M Carvalho, M.L.P Silva, N.R Demarquette, Caracterização de filme hidrofóbico obtido pela polimerização por plasma de hexametildissilazana, CBECIMAT, 2004.
- R.A.M Carvalho, A.T Carvalho, M.L.P Silva, N.R Demarquette, Utilização de filmes poliméricos de TEOS, CBECIMAT, 2004.
- A.T Carvalho, M.E Barbosa, M.L. Silva, Fabricação Rápida de protótipo para teste de adsorção, COBEQ, 2004.
- A. Domingues, A.T Carvalho, M.L.P Silva, Proposta de sistema miniaturizado para ensino em engenharia química, COBEQ, 2004.

Resumos expandidos em congresso:

- Kameoka, Érika, Carvalho Alexsander Tressino de, Lima, Roberto Rocha Lima, Silva, Maria Lúcia Pereira da, Microestrutura para pré-tratamento de amostra por catálise, CBRAVIC, 2007.
- Kameoka, Érika, Carvalho Alexsander Tressino de, Lima, Roberto Rocha Lima, Perez, Henrique Maldonado, Silva, Maria Lúcia Pereira da, Pré colunas para pré-tratamento de amostras em cromatografia, CBRAVIC, 2007.
- CARVALHO, Alexsander Tressino de; SILVA, Lilian Marques; LIMA, Roberto da Rocha; SILVA, Maria Lúcia Pereira da. Avaliação da cavidade selada como dispositivo de catálise. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA, 2006, Itatiba. 2006.

- CARVALHO, Alexsander Tressino de; LIMA, Roberto da Rocha; SILVA, Maria Lúcia Pereira da. Uso de microcanais para teste de catálise. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA, 2006, Itatiba. 2006.
- CARVALHO, Alexsander Tressino de; BERALDO, Fabio Peppe; SILVA, Maria Lúcia Pereira da. Uso de cavidades e cobre depositado por *electroless plating* para teste de catálise. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA, 2005, Londrina. 2005.
- SANTOS, Leandro Colevati, BERALDO, Fabio Peppe; SILVA, CARVALHO, Alexsander Tressino de; Maria Lúcia Pereira da. Desenvolvimento de sistemas automatizados para testes de estruturas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA, 2005, Londrina. 2005.
- CARVALHO, Alexsander Tressino de; SILVA, Maria Lúcia Pereira da. Análise Da Adsorção Em Substratos Com Alta Rugosidade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA, 2004, Rio de Janeiro. 2004. p. 16-16.
- CARVALHO, Alexsander Tressino de; SILVA, Maria Lúcia Pereira da; SANTOS FILHO, Sebastião Gomes dos; NASCIMENTO FILHO, Antônio Pereira Do; JESUS, Dosil Pereira de. Improvement on Organic Compound Adsorption and/or Detection by Using Metallic Thin Films Deposited onto Highly-Rough Silicon Substrates. In: INTERNATIONAL MEETING CHEMICAL SENSORS, 2004, Tsukuba. International Meeting Chemical Sensors. 2004. v. 20, p. 572-573.

Resumos em Congressos:

- CARVALHO, Alexsander Tressino de; LIMA, Roberto da Rocha; SILVA, Lilian Marques; SIMÕES, Eliphas Wagner; SILVA, Maria Lúcia Pereira da. Design, simulation and manufacturing of microchannels for reaction VOC's. In: V ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS-SBPMAT, 2006, Florianópolis. 2006.
- CARVALHO, Alexsander Tressino de; CARVALHO, Rodrigo Amorim Motta; SILVA, Maria Lúcia Pereira da; DEMARQUETE, Nicole R. Use of highly non-polar plasma deposited thin film for protection of flexible substrate. In: III ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS-SBPMAT, 2004, Foz do Iguaçu. SBPMAT Brazil MRS. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2004. p. 68-68.
- CARVALHO, Rodrigo Amorim Motta; CARVALHO, Alexsander Tressino de; SILVA, Maria Lúcia Pereira da; DEMARQUETE, Nicole R. Production of selective

membrane using nanochanneled plasma deposited thin films. In: III ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS-SBPMAT, 2004, Foz do Iguaçu. SBPMAT Brazil MRS. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2004. p. 186-186.

6 Bibliografia

- [¹] Shonnard, D. R.; et.al Green Engineering Education Through A U.S. Epa/Academia Collaboration, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.37,p. 5453-5462, 2003.
- [²] Nguyen, N.-T.; Huang, X.; Chuan, T. K. , MEMS-micropumps: a review. **Journal of Fluids Engineering**, Vol. 124, no. 2, pp. 384-392. 2002.
- [³] Grayson, A. C. R.; et.al, BioMEMS Review: **MEMS Technology for Physiologically Integrated Devices**, Vol. 92, N. 1, 6-21, 2004.
- [⁴] Lichtenberg,J.; Rooji,N. F.; Verpoorte,E.; **Talanta**, vol.56, pp. 233-266, 2002.
- [⁵] <http://www.sandia.gov/water/projects/preconcentrator.html> acesso 2008.
- [⁶] Lapizco-Encinas, BH; Simmons, BA.; Cummings, EB.; Fintschenko, Y. Dielectrophoretic concentration and separation of live and dead bacteria in an array of insulators, **Analytical Chemistry**, Vol. 76, n. 6: pp. 1571-1579 2004.
- [⁷] Parmeter, J.E.; Hannum, D.W.; Linker, K.L.; Rhykerd, C.L. Overview of Explosives Detection Research and Development in Department 5848 at Sandia National Laboratories, **Jr.16th Annual NDIA Security Technology Symposium & Exhibition**, 26-29, 2000.
- [⁸] Abdullah, A.Z.; Bakar, M.Z.A.; Bhatia, S.; Performance of H-ZSM-5-supported bimetallic catalysts for the combustion of polluting volatile organic compounds in air. **J Chem Technol Biotechnol**, p. 80:1016–1025, 2005.
- [⁹] Abdullah, A.Z.; Bakar, M.Z.A.; Bhatia, S, Performance study of modified ZSM-5 as support for bimetallic chromium–copper catalysts for VOC combustion, **J Chem Technol Biotechnol** n. 79, pp. 761–768, 2004.
- [¹⁰] Lojewska. J.; Dynarowicz-‘atka, P.; Koaodziej, A.; Preparation, characterization and deposition of Langmuir–Blodgett Co, Al organic films for the catalytic applications. **Thin Solid Films**. Vol 495, pp. 299 – 307, 2006.
- [¹¹] Duclaux, Olivier.; Chafik, Tarik.; Zaitan, Hicham.; Gass, J.L.; Bianch, D. Deep Catalytic Oxidation Of Benzene In The Presence Of Several Volatile Organic Compounds On Metal Oxides And Pt/Al₂O₃ Catalysts. **React.Kinet.Catal.Lett**. Vol. 76, N. 1, pp. 19-26, 2002.
- [¹²] Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Compendium Method TO-15 - Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters and Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), EPA/625/R-96/010b, **Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency**, Cincinnati, OH, USA, 2nd Ed, 1999.

-
- [¹³] E. T. Zellers, K. D. et.al, Determinations of Complex Vapor Mixtures in Ambient Air with a Wireless Microanalytica System: Vision, Progress, and Homeland Security Applications, **Technical Report, University of Michigan**, USA, p. 1-5, 2003.
- [¹⁴] Guillemot, M. Mijoin, J. Mignard, S. Magnoux, P. Volatile organic compounds (VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system. **Applied Catalysis B: Environmental**, Vol 75, 3-4, p. 249-255, 2008.
- [¹⁵] Zavyalova, U. et.al Gel-combustion synthesis of nanocrystalline spinel catalysts for VOCs elimination, **Applied Catalysis B: Environmental**, Vol. 83, 3-4, p.221-228, (2008).
- [¹⁶] Tsou, J. et.al. Applied. Catalytic oxidation of volatile organic compounds Oxidation of methyl-isobutyl-ketone over Pt/zeolite catalysts, **Applied Catalysis B: Environmental**, Vol 57, 2, p.117-123, (2005).
- [¹⁷] Sinha, A.K. et.al. Novel mesoporous chromium oxide for VOCs elimination, **Applied Catalysis B: Environmental**, Vol. 70, 1-4, p. 417-422, (2007).
- [¹⁸] Mitsui, T. Et.al. Catalytic abatement of acetaldehyde over oxide-supported precious metal catalysts, **Applied Catalysis B: Environmental**, Vol. 78, 1-2, p.158-165, (2008).
- [¹⁹] J Petersen, et.al., MEMS: What lies ahead? *Digest of Technical papers, Transducer 95, Eurosensors IX*, Stockholm, jun, V.1, 25 (1995).
- [²⁰] Rutger, O. Et.al. Characterizing the Emergence of a Technological Field: Expectations, **Agendas and Networks in Lab-on-a-chip Technologies Technology Analysis & Strategic Management**, Vol. 18, Vol. 3/4, p.411-428, (2006).
- [²¹] Snyder, D. A.. Microreactor-based reaction optimization in organic chemistry— glycosylation as a challenge, **Chem. Commun.**, p.578-580, (2005).
- [²²] Andersson, H. et.al. Microfluidic devices for cellomics: a review; **Sensors and Actuators B: Chemical** Vol. 92, 3, p.315-325, (2005).
- [²³] Yoshida, J.-I., et.a;. Enhancement of chemical selectivity by microreactors, **Chemical Engineering Technology**, Vol. 28, p. 259-266, (2005).
- [²⁴] Haswell, S. J. Development and operating characteristics of micro flow injection analysis systems based on electroosmotic flow: a review, **Analyst**, Vol.122, p.1R-10R, (1997).
- [²⁵] Zhang, X., Microreators as tools for chemical research, , **Chemistry Today**, Vol 24, p.43-45, (2006).
- [²⁶] Seeberger, P.H. Microreactors as the key to the chemistry laboratory of the future, **IUPAC/OPCW International Workshop The Impact of Advances in Science and Technology on the Chemical Weapons Convention**, p.22 - 25, (2007).
- [²⁷] Haswell, S.J. and Skelton, V. Chemical and biochemical microreactors, **Trac Trends in Analytical Chemistry**, Vol.19, p.389-395, (2000).

-
- [²⁸] Haswell, S. J. The application of microreactors for small scale organic synthesis Pasul Watts, **Chem. Eng. Technol**, Vol. 28, 3, p.290-301, (2005).
- [²⁹] Reyes, D.et.al. Micro total analysis systems part 1: Introduction, theory, and technology. **Anal. Chem.** Vol.74. p. 2623–2636, (2002).
- [³⁰] Auroux, P.et.al, Micro total analysis systems. Part 2. Analytical standard operations and applications. **Anal. Chem.** Vol. 74, p. 2637–2652, (2002).
- [³¹] Tudos, A. et.al, Trends in miniaturized total analysis systems for point-of-care testing in clinical chemistry. **Lab Chip** , Vol. 1, p. 83–95, 2001.
- [³²] Verpoorte, E. Microfluidic chips for clinical and forensic analysis. **Electrophoresis**, Vol 23,p. 677–712. 2002.
- [³³] Van den Berg, A. Lammerink, T. Micro total analysis systems: microfluidic aspects, integration concept and applications. **Top. Curr. Chem.** Vol 194, p. 21–49, 1998.
- [³⁴] Alfadhe, K.A. et.al. Microfluidic modeling and simulation of flow in membrane microreactors, **Chemical Engineering Science**, Vol 60, 11, p. 2911-2926, 2005.
- [³⁵] da Silva, M.L.P.et.al. Pre-concentrators: trends and future needs, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, Vol. 25, N. 3, p.123-130, 2006.
- [³⁶] Jensen, K. F. Microreaction engineering — is small better?, **Chemical Engineering Science**, Vol.56,2, p.293-303,2001.
- [³⁷] Chen, H., et.al, Surface-selective infiltration of thin-film catalyst into microchannel reactors, **Applied Catalysis A**: Vol. 286, 2, p186-195, 2005.
- [³⁸] Abgrall, P, Gu´e, A.M, Lab-on-chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem—a review, **J. Micromech. Microeng**, Vol.17, p.R15–R49, 2007.
- [³⁹] Roumanie, M. et.al, Deposition of Pt-catalyst in a micro-channel of a silicon reactor: Application to gas micro-TAS working at high temperature, **Sensors and Actuators B: Chemical**, Vol. 118,1-2, p. 297-304, 2006.
- [⁴⁰] Simões, E. W. et.al, Study of preconcentration of non-polar compounds in microchannels with constrictions, **Sensors and Actuators B: Chemical**, Vol. 115, N. 1, 23, p. 232-239, 2006.
- [⁴¹] Lima R.R, e.al, Comparison of adsorbent films obtained by plasma polymerization of oxygenated organic compounds, **Sensors and Actuators B: Chemical**, In Press, Corrected Proof, Available online 7 August 2007.
- [⁴²] Silva L.M, Retenção de compostos orgânicos em microcanais modificados por filmes adsorventes, Dissertação, **EPUSP**, p.121, 2005.
- [⁴³] Lima, R. R.; et.al, **Sensors And Actuators B-Chemical**, Vol.108, p.435. 2005.

-
- [⁴⁴] Souza, S.G. Estudo da viabilidade técnica da utilização de microcanais para concentração de produtos químicos, Tese, **EPUSP**, 2003.
- [⁴⁵] Keoschkerjan, R., et.al, Novel multifunctional microreaction unit for chemical engineering, **Seventh International Conferences on Microreaction Technology (IMRET)**, Vol. 9, p.7.-10, 2003.
- [⁴⁶] Hasebe, Shinji. Design and operation of micro-chemical plants—bridging the gap between nano, micro and macro technologies, **Computers & Chemical Engineering**, Vol. 29, 1, p. 57-64, 2004.
- [⁴⁷] Hessel, Volker. et.al, Review on Patents in Microreactor and Micro Process Engineering, **Recent Patents on Chemical Engineering**, Vol.1, p.1-16, 2008.
- [⁴⁸] Parshall, G.W.,et.al. Impact of scientific developments on the chemical weapons convention (iupac technical report), **Pure Appl. Chem.**, Vol. 74, 12, p. 2323–2352, 2002.
- [⁴⁹] Igarashi, A. Catalytic reaction engineering toward green chemical processes, **Journal of chemical engineering of japan**, Vol. 38, 10, p.779-784.
- [⁵⁰] Kawamura, Y. et.al Multi-layered microreactor system with methanol reformer for small PEMFC, APPChE2004, **Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering**, vol. 38,10, p.854-858, 2005.
- [⁵¹] Fan, X. Potential of nanofluids to further intensify microreactors, **Green Chem.**, Vol. 10, p.670 – 677, 2008.
- [⁵²] Mello,A. Wootton, R. But what is it good for? Applications of microreactor technology for the fine chemical industry. Review developments in microreactor technology **Lab Chip**, vol. 2, p.7N–13N, 2002.
- [⁵³] Besser, R.S.,et.al. Microdevice-Based System for Rapid Catalyst Development em [http://www.latech.edu/tech/engr/ifm/intranet/document%20archival/besser/0001_imret%20v_besser%20\(17\).pdf](http://www.latech.edu/tech/engr/ifm/intranet/document%20archival/besser/0001_imret%20v_besser%20(17).pdf)
- [⁵⁴] Rouge, A., et.al, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 56, p.1419, 2001.
- [⁵⁵] The microchannel revolution, editorial, **Focus on Catalysts** Volume 2005, Issue 2, pp. 1-2, 2005.
- [⁵⁶] Wu, Wei, et.al, Peroxidization of methyl ethyl ketone in a microchannel reactor, **Chemical Engineering Science**, Vol. 62, N. 18-20, p.5127-5132, 2007.
- [⁵⁷] Bravo, J, et.al, Wall coating of a CuO/ZnO/Al₂O₃ methanol steam reforming catalyst for micro-channel reformers **Chemical Engineering Journal**, Vol. 101, N. 1-3, p.113-121, 2004.
- [⁵⁸] Mukherjee, S. et.al Water Gas Shift Reaction in a glass microreactor, **Catalysis Today**, Vol. 120, N. 1, 30, p. 107-120, 2007.
- [⁵⁹] Stefanescu, A. et.al, Wall coating optimization for microchannel reactors, **Catalysis Today**, Vol. 125, N. 1-2, p. 16-23, 2007.
- [⁶⁰] O. Görke, Highly selective methanation by the use of a microchannel reactor **Catalysis Today** V. 110, Issues 1-2, pp. 132-139, 2005.

-
- [⁶¹] Yong Men, et.al, Selective methanation of carbon oxides in a microchannel reactor—Primary screening and impact of gas additives **Catalysis Today**. V. 125, Issues 1-2, pp. 81-87, 2007.
- [⁶²] O. de la Iglesia et.al, Preparation of Pt/ZSM-5 films on stainless steel microreactors, **Catalysis Today**. V. 125, Issues 1-2, pp. 2-10, 2007.
- [⁶³] Guohui Yang, et.al, A novel method for the assembly of nano-zeolite crystals on porous stainless steel microchannel and then zeolite film growth **Journal of Physics and Chemistry of Solids** volume 68, Issue 1, pp. 26-31, 2007.
- [⁶⁴] Chin, Ya-huei. et.al, Preparation of a novel structured catalyst based on aligned carbon nanotube arrays for a microchannel Fischer-Tropsch synthesis reactor **Catalysis Today**. V. 110, Issues 1-2, pp. 47-52, 2005.
- [⁶⁵] Ge, H. et.al, Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor **Catalysis Today**, Volume 110, Issues 1-2, pp. 171-178, 2005.
- [⁶⁶] St. Walter. et.al, Mass transfer limitations in microchannel reactors, **Catalysis Today** Volume 110, Issues 1-2, pp. 15-25, 2005.
- [⁶⁷] Yamamoto, S. et.al, Application of a microchannel to catalytic dehydrogenation of cyclohexane on Pd membrane, **Catalysis Today** V.118, n.1-2, 30, p. 2-6, 2006.
- [⁶⁸] Kolb, G. Micro-structured reactors for gas phase reactions, **Chemical Engineering Journal**, Vol. 98 p.1–38, 2004.
- [⁶⁹] Kiwi-Minsker, L. et.al, Microstructured reactors for catalytic reactions, **Catalysis Today**, Vol.110, p.2–14, 2005.
- [⁷⁰] Anderson, J. Et.al, **Catalysis**, Vol 6, 1984.
- [⁷¹] T.J Dines, **Catalysis and Characterization**, p.292, 1992.
- [⁷²] Novic, M; Gucek, M; Íon exchange - based preconcentration for the determination of anions by capillary electrophoresis, **J.Chromatography A**, Vol. 868, p.135-139, 2000.
- [⁷³] Oglesby, S; Nichols, G. B; Manual of electrostatic precipitator technology, Birmingham, England, 1970.
- [⁷⁴] Hinds, W.C; Aerosol Technology: properties, behavior and measurement of airborne particles, Wiley, N.Y, 1982.
- [⁷⁵] Ebert, F; Büttner, H; Recent investigations with nozzle scrubbers. **Powder Technology**, Vol 86, 31-36, 1996.
- [⁷⁶] Lanzerstorfer, C; Solid/Liquid – Gas Separation with wet scrubbers and wet electrostatic precipitators: A Review, *Filtration + Separation*, 30–34, June 2000.
- [⁷⁷] Petersen. MEMS: What lies ahead. **Eurosensors IX**. V.1, p.25-29, 1995.

-
- [⁷⁸] Premkumar, P.A., CVD of Metals Using Alcohols and Metal Acetylacetonates, Part II: Role of Solvent and Characterization of Metal Films Made by Pulsed Spray Evaporation CVD Chemical Vapor Deposition, Vol. 13, 5, p.227–231, 2007.
- [⁷⁹] D. Beckel, et.al. Thin films for micro solid oxide fuel cells, **Journal of Power Sources**, Vol.173, 1, 8, p. 325-345, 2007.
- [⁸⁰] Shin, W., et.al, Li- and Na-doped NiO thick film for thermoelectric hydrogen sensor, **J. Ceram. Soc. Jpn.**, Vol.110, 11, p. 995–998, 2002.
- [⁸¹] Shin, W. Hydrogen-selective thermoelectric gas sensor, **Sensors and Actuators B** , Vol. 93 p.304–308, 2003.
- [⁸²] Shin, W.et.al, Thermoelectric thick-film hydrogen gas sensor operating at room temperature, **Jpn. J. Appl. Phys.**, Vol. 2 (40), p.L1232–L1234, 2001.
- [⁸³] Matsumiya, M, et.al, Nano-structured thin-film Pt catalyst for thermoelectric hydrogen gas sensor. **Sensors and Actuators B**, Vol.93, p. 309–315, 2003.
- [⁸⁴] Matsumiya, M.,et.al, Thin-film Li-doped NiO for thermoelectric hydrogen gas sensor, **Thin Solid films** Vol. 419, p. 213–217, 2002.
- [⁸⁵] Qiu, F.,et.al, Hydrogen sensor based on rf-sputtered thermoelectric SiGe film, **Jpn. J. Appl. Phys.** Vol. 42, p.1563–1567, 2003.
- [⁸⁶] Poelman, H., et.al, Magnetron sputter deposition for catalyst synthesis, **Applied Catalysis A**,:Vol.325, 2, p.213-219, 2007.
- [⁸⁷] Albers, P.et.al, High-dispersion direct current sputtered platinum-TiO₂ powder catalyst active in ethane hydrogenolysis, **J. Phys. Chem.**Vol. 93, p.1510–1515, 1989.
- [⁸⁸] Veith, G.M., et.al, Nanoparticles of gold on γ -Al₂O₃ produced by dc magnetron sputtering, **J. Catal**, Vol. 231, p.151–158, 2005.
- [⁸⁹] Ensinger, W. et.al, Surface treatment of aluminum oxide and tungsten carbide powders by ion beam sputter deposition, **Surf. Coat. Technol.** V. 163/164, pp.281–285, 2003.
- [⁹⁰] Wang, B, A technique for sputter coating of ceramic reinforcement particles, **Surf. Coat. Technol.** Vol.91, p.64–68,1997.
- [⁹¹] Cocke, D.L, et.al, Planar Models for Alumina-Based Catalysts, **Catalysis Reviews**, Vol. 26, 2, p.163-231,1984.
- [⁹²] Lim, B. S.,et.al, Atomic layer deposition of transition metals, **Nature materials**, Vol 2, p.749-754, 2003.
- [⁹³] Jalonen, P. et.al, The effect of sputtered interface metallic layers on reinforced core laminate making build-up structures; **Microelectronics Reliability**, Vol.42, 7, p.1075-1079, 2002.

-
- [⁹⁴] Savage, N. O., et.al, Titanium dioxide based high temperature carbon monoxide selective sensor, **Sensors and Actuators B** , Vol.72, p. 239-248, 2001.
- [⁹⁵] Pozzo, R.L. et.al. ,Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art, **Catalysis Today**, Vol. 39, p.219-231, 1997.
- [⁹⁶] Plucinski, P.K., et.al, Liquid-Phase Oxidation of Organic Feedstock in a Compact Multichannel Reactor **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 44 (25), p.9683 -9690, 2005.
- [⁹⁷] Williams, G.R., et.al, Catalyst instabilities during the liquid phase partial oxidation of methane, **Catalysis Today**, Vol. 81, 4, pp.631-640, 2003.
- [⁹⁸] Santos, S G; Pasa, A A, C M Hasenack A mechanism for electroless Cu plating onto Si, **Microelectronic Engineering**, Vol 33, pp. 149-155, 1997.
- [⁹⁹] Carvalho, A. T; Silva, M. L. P; Santos, S.G. Caracterização das propriedades de filmes finos de cobre, **Boletim técnico da FATEC**, BT 13, 44, 2002.
- [¹⁰⁰] Carvalho, A. T. Silva Silício corroído para espectroscopia vibracional intensificada por superfície, **Boletim técnico da FATEC**, BT 13, 45 (2002)
- [¹⁰¹] Carvalho, A.T, Avaliação da adsorção de compostos orgânicos por filmes finos metálicos, Dissertação de Mestrado, EPUSP (2004).
- [¹⁰²] Santos, S G. et.al, **Microelectronic Engineering**, Vol. 33, p.149-155, 1997.
- [¹⁰³] James H. Vicent, Aerossóis sampling: science and practice, New York, 1989
- [¹⁰⁴] X, Yu, et.al, Development of a microchannel reactor concerning steam reforming of methanol **Chemical Engineering Journal** V. 116, Issue 2, pp. 123-132, 2006.
- [¹⁰⁵] Galeazzo, E. Silício poroso para aplicações em sensores e microssistemas. São Paulo, Tese, EPUSP (2000).
- [¹⁰⁶] Galeazzo, E, et al., *Sensor Actuat B-Chem* V. 93, n.1-3, p.384, 2003.
- [¹⁰⁷] Peres, H. E. M, Contribuições ao desenvolvimento de sensores e microssistemas,Tese de Doutorado, EPUSP,2003.
- [¹⁰⁸] Busca,G., Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, **Journal of Hazardous Materials**, no Prelo.
- [¹⁰⁹] Boonamnuyvitaya, V, et.al, Synthesis and characterization of porous media produced by a sol-gel method, **Chemical Engineering Science**, Vol. 61, 5, p.1686-1691, 2006.
- [¹¹⁰] Wang, S. et.al, Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art , **Environment International**, Vol.33, 5, p.694-705, 2007.
- [¹¹¹] http://www-user.tu-chemnitz.de/~edi/IMRETIV_PO_netz.pdf.

-
- [¹¹²] [http://www.latech.edu/tech/engr/ifm/intranet/document%20archival/besser/0002_chemengsc%20\(11\).pdf](http://www.latech.edu/tech/engr/ifm/intranet/document%20archival/besser/0002_chemengsc%20(11).pdf)
- [¹¹³] Ouyang, X, et.al, Experimental study of hydrocarbon hydrogenation and dehydrogenation reactions in silicon, **Chemical Engineering Journal**, Vol. 93, 3, p.217-224, 2003.
- [¹¹⁴] Kobayashi, J. et. al, A Microfluidic Device for Conducting Gas-Liquid-Solid Hydrogenation Reactions **Science**, Vol. 304. no. 5675, pp. 1305 – 1308, 2004.
- [¹¹⁵] H. Salimi-Moosavi, T. Tang and K. Jensen, **J. Am. Chem. Soc.**, Vol. 119, p.8716, 1997.
- [¹¹⁶] Chai, S et.al, Recycling the copper based spent catalyst for catalytic combustion of VOCs, **Applied Catalysis B: Environmental**, Vol. 79,2, p.149-156, 2008.
- [¹¹⁷] Álvarez, P.M., et.al, Copper Oxide Mounted on Activated Carbon as Catalyst for Wet Air Oxidation of Aqueous Phenol. 2. Catalyst Stability, **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 41, (9), p.2153 -2158, 2002.
- [¹¹⁸] Ho, Clifford K.e.al, **Rewiew of Chemical Sensors for In-Situ Monitoring of Volatile Contaminants**. Sandia Report, Sandia National Laboratories, p. 7-34 (março/2001).
- [¹¹⁹] Ruzicka, J. e Hansen, E. H. **Flow Injection Analysis**. Edição 2 John Willey & Sons. USA (New York). 1988.
- [¹²⁰] Ruzicka, J.e Hansen, E. H. **Anal. Chim. Acta**. V. 78, pp. 145, 1975
- [¹²¹] Weigl, Bernhard H.; Bardell, Ron L.; Cabrera, C. R. Lab-on-a-chip for drug development. **Advanced Drug Delivery Reviews**. V. 55, pp. 349–377, 2003.
- [¹²²] Yashiin, Y. A., **Journal of Analytical Chem.**, 56, (9), 794, (2001).
- [¹²³] Watson, G. W., Staples, E. J., Viswanathan, S.; **Environmental Progress**, 22, (3), 215, 2003.
- [¹²⁴] Micro Analytical Systems Department Technology – μ ChemLabTM Fact Sheet; μ ChemLab Technology Team, “Autonomous Micro-Chemical Analysis Laboratory (μ ChemLab Technologies),” Sandia Report, SAND2001-1997, Sandia National Laboratories, Albuquerque, N.M., (2001).
- [¹²⁵] Agah, M.; Potkay, J.A.; Lambertus, G.; Sacks, R.; Wise, K.D.; High-performance temperature-programmed microfabricated gas chromatography columns: **Journal of Microelectromechanical Systems** V.14, n. 5 pp. 1039-1050, 2005.
- [¹²⁶] Ocvirk, G, et.al, Integration Of A Micro Liquid Chromatograph Onto A Silicon Chip.: The 8th International **Conference On Solid-State Sensors And Actuators, And Eurosensors IX**, Stockholm, Sweden, pp. 756-759, 1995.
- [¹²⁷] Matos, R.C., et. al, Propulsor Pneumático Versátil E Isento De Pulsação Para Sistemas De Análise Em Fluxo, **Quim. Nova**, V. 24, N. 6, 795-798, 2001.
- [¹²⁸] Nascimento Filho, A. P. Uso de microcanais na pré-concentração de produtos químicos, Dissertação, Universidade de São Paulo, 2002.

-
- [¹²⁹] Santos, Leandro Colevati dos, Desenvolvimento de equipamento de teste de estruturas miniaturizadas: testes em estrutura útil na eliminação de partículas. Dissertação EPUSP, 2006.
- [¹³⁰] Jesus, D P. Cristais Piezelétricos de quartzo com eletrodos separados e superfície modificada com sensores em fase líquida, Dissertação de Mestrado IQUSP, São Paulo, 1999.
- [¹³¹] Miniaturized QCM-based flow system for immunosensor application in liquid Monika Michalzik, Ralph Wilke and Stephanus Büttgenbach *Sensors and Actuators B: Chemical* V. 111-112, pp. 410-415. 2005.
- [¹³²] R. M. Mueller and W. White, Direct Gravimetric Calibration of a Quartz Crystal Microbalance, **Review of Scientific Instruments**, V. 39, Issue 3, pp. 291-295, 1968.
- [¹³³] Elam, J.W. e.al, Viscous flow reactor with quartz crystal microbalance for thin film growth by atomic layer deposition, **Review of scientific instruments**, V. 73, n. 8, 2002.
- [¹³⁴] Marx, K.A. Quartz Crystal Microbalance: A Useful Tool for Studying Thin Polymer Films and Complex Biomolecular Systems at the Solution-Surface Interface, **Biomacromolecules**, 4, (5), 1099 - 1120, 2003.
- [¹³⁵] Varela, H, et.al, Técnicas *IN SITU* de Baixo Custo em Eletroquímica: A Microbalança a Cristal de Quartzo, Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2000.
- [¹³⁶] da Silva, M.L.P, Use of plasma polymerized highly hydrophobic hexamethyldissilazane (HMDS) films for sensor development, **Sensors and Actuators B**, V. 91, pp.362–369, 2003.
- [¹³⁷] Huang, X-J, et.al, Chemical sensors based on nanostructured materials, **Sensors and Actuators B: Chemical**, V.122, 2, pp.659-671, 2007.
- [¹³⁸] Figaro Group, **Technical information for TGS 2620**. Figaro Engineering Inc., USA, p. 2, (out/2000).
- [¹³⁹] Lima, Roberto da Rocha, Polimerização por plasma de éter e ésteres orgânicos: caracterização e possíveis usos em microeletrônica, Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da USP, São Paulo de 2004.
- [¹⁴⁰] Lima, R.R., R.A.M. Carvalho, A.P. Nascimento Filho, M.L.P. Silva and N.R. Demarquette, Production and deposition of adsorbent films by plasma polymerization on low cost micromachined non-planar microchannels for preconcentration of organic compound in air, **Sensors and Actuators B: Chemical**, V. 108, Issues 1-2, pp. 435-444, 2005.
- [¹⁴¹] Carvalho A.T, Barbosa, M.E. Silva , M.L.P, Fabricação rápida de protótipo para testes de adsorção, **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2004.
- [¹⁴²] Beraldo, F P, Desenvolvimento de estruturas para retenção de partículas/microorganismos presentes em fase gasosa e testes em equipamento dedicado. Dissertação EPUSP, 2006
- [¹⁴³] Nascimento Filho, A. P. et.al, Use of plasma polymerized highly polar organic compound films for sensor development, **Sensors and Actuators B: Chemical**, V. 91, Issues 1-3, pp 370-377, 2003.

-
- [¹⁴⁴] Carvalho, A.T, Silva, M.L.P, Nascimento Filho, A.P, Jesus, D.P, Santos Filho, S.G, Improvement on organic compound adsorption and/or detection by using metallic thin films deposited onto highly rough silicon substrates, **Sensors and Actuators B**, V. 108, pp. 947-954, 2005.
- [¹⁴⁵] Beraldo, F. P.; Colevati, L.; Carvalho, A. T.; Silva, M. L. P. "Desenvolvimento de sistema automatizado para testes de estruturas", **Rev. Bras. Apl. Vacuo**, Brazil, 2005
- [¹⁴⁶] Beraldo, F.P; Colevati, L; Carvalho, A.T, Silva, M.L.P. Desenvolvimento de sistema automatizado para testes de estruturas. **CBRAVIC**, 2005.
- [¹⁴⁷] Kou, C.T, Wafer level fabrication of hermetically sealed microcavity with robust metal interconnects for chip application, **Sensors & Actuators A**, V.139, pp. 259-264, 2007.
- [¹⁴⁸] Receveur, R. A. M., Microsystem technologies for implantable applications, , **J. Micromech. Microeng**, V.17, p.r50-r80, 2007.
- [¹⁴⁹] P A Espinoza- Vallejos, *Electrical Engineering-University Humacao*, Thesis, 2001.
- [¹⁵⁰] Yang, T. et.al, Field Chemical ionization mass spectrometry - XIX: *n*-hexane and *n*-octane as reactants *Organic Mass Spectrometry*, Vol 8, n. 1 , p. 267 – 277, 1974.
- [¹⁵¹] KENZO, K. et.al, Reactions of Hydrogen Atoms with Solid, Thin Films of Acetone and 2-Propanol at 13, **The Astrophysical Journal**, Vol. 508, p.423–430, 1998.
- [¹⁵²] Dines, T. J.; Rochester, C. H.; Thomson. J.; *Catalysis and surface characterisation* edited by **Cambridge : Royal Society of Chemistry**, 292 p., c1992 ix.
- [¹⁵³] Carvalho, A.T. Teste de filme de cobre nanoestruturado para desenvolvimento de equipamentos miniaturizados de análise, **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Santos, 2006.
- [¹⁵⁴] S, Nakata. et al, Non-Linear Dynamic Responses Of A Semiconductor Gas Sensor Competition Effect On The Sensor Responses To Gaseous Mixtures, **Instrumentation Science & Technology**, V. 391, p.241–251, 2001.
- [¹⁵⁵] S. Nakata, et al, Mechanism Of Nonlinear responses Of A Semiconductor Gas Sensor, **Instrumentation Science & Technology**, Vol.8, n.3, p.241–251, 2000.
- [¹⁵⁶] Duran, et.al, **Fuel**, V. 81, Issue 16, pp. 2053-2060, 2002
- [¹⁵⁷] J.-H. J. Cho, Critical adsorption at silicon surfaces in binary liquid mixtures, **Physical review**, V. 72, 2005.
- [¹⁵⁸] Roesch, J. ; Fetting F. Kinetics of *n*-heptane and *n*-dodecane adsorption on 5A zeolite. Simultaneous and displacement adsorption ; **German chemical engineering**, V.9, n. 2, p.84-93, 1986.
- [¹⁵⁹] Hernandez L. F., et.al. Plasma polymerized acetaldehyde thin films for retention of volatile organic compounds, **International Meeting Chemical Sensors- 11th IMCS**, Itália, 2007.

Anexo 1

1. Cálculo de energia para aquecimento da cavidade

$$Q = m.c.\Delta T$$

Dados:

$$c = 740 \frac{J}{kg.K}$$

$$d = 2,65 g / cm^3$$

$$V_T = 1,40 cm^3$$

$$m_{total} = 2,76 g$$

$$Q_{total} = 561 J$$

$$Q_{silício} = 33,9 J$$

2. Características da cavidade e do microcanal

Relações das Cavidades Seladas			
Espessura (cm)	Área (cm ²)	Volume (cm ³)	A/V (cm ⁻¹)
0,0125	9,90	0,06133	161
0,025	10,01	0,122	81,6
0,05	10,20	0,244	41,58

Microcanal:

Tempo de residência (~1s)

$$v_{linear} = 0,5m/s$$

$$L_{canal} = 73cm \Rightarrow t_{residência} \sim 1s$$

Número de choques no canal (~600 entre moléculas e ~900 com a parede):

Livre caminho médio à pressão atmosférica

$$\lambda = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{P(Torr)} = 60nm$$

Largura do canal= 40 μm

Portanto 600 choques antes de atingir a parede.

$$v_{dispersão lateral} = 0,07m/s \text{ (simulação)}$$

$$t_{residência} \sim 1s$$

Portanto 875 choques na parede.

3. Relação de área/ volume do microcanal

Relações do Microcanal			
Diâmetro do canal (cm)	Área (cm ²)	Volume (cm ³)	A/V (cm ⁻¹)
0,004	0,9173	0,0009173	1000

4. Volume adicionado ao microcanal no sistema fechado.

$$PV = nRT$$

$$m_{injetada} = 10\mu g$$

$$V_{total} = 4mL$$

5. Principais resultados para um canal modificado e empacotado supondo várias formas de aquecimento

Possibilidade 1 - Sem aquecimento

Possibilidade 2 – o aquecimento ocorre no fluido apenas na entrada da estrutura, a 300° C (T saída = 27 °C).

Possibilidade 3 - o aquecimento ocorre no fluido ($Q=30$ cal) e a estrutura encontra-se a temperatura ambiente ($27\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Possibilidade 4: Aquecimento ocorre no fluido ($Q=30$ cal) e a estrutura é aquecida por este ($T_{\text{entrada}}=27\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $T_{\text{saída}}=300\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Possibilidade 5: Não só o fluido encontra-se aquecido ($Q=30$ cal) como também a estrutura ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Possibilidade 6 o fluido não está aquecido ($Q=0$ cal) mas a estrutura sim (300°C).