

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

ALISSON RODOLFO LEITE

EQUIPAMENTO VERSÁTIL PARA TESTE DE MINI-ESTRUTURAS UTILIZADAS  
COMO MINI-LAB

São Paulo

2016

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

ALISSON RODOLFO LEITE

EQUIPAMENTO VERSÁTIL PARA TESTE DE MINI-ESTRUTURAS UTILIZADAS  
COMO MINI-LAB

Dissertação apresentada a Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo  
para obtenção do título de mestre em  
Ciência.

Área de concentração: Microeletrônica.

Orientador: Prof. Dr. Roberto da Rocha  
Lima

São Paulo

2016

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

ALISSON RODOLFO LEITE

EQUIPAMENTO VERSÁTIL PARA TESTE DE MINI-ESTRUTURAS UTILIZADAS  
COMO MINI-LAB

Dissertação apresentada a Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo  
para obtenção do título de mestre em  
Ciência.

.

Área de concentração: Microeletrônica.

Orientador: Prof. Dr. Roberto da Rocha  
Lima

São Paulo

2016

### Catlogação-na-publicação

Leite, Alisson Rodolfo  
EQUIPAMENTO VERSÁTIL PARA TESTE DE MINI-ESTRUTURAS  
UTILIZADAS COMO MINI-LAB / A. R. Leite -- São Paulo, 2016.  
204 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Mini-lab 2.Miniestrutura 3.Filme fino adsorvente por plasma 4.HMDS  
5.QCM I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por ter me oferecido a oportunidade e disposição para conseguir conquistar mais esta etapa da minha vida.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Roberto da Rocha Lima por toda paciência, dedicação e orientação neste período.

Agradeço à Profa. Dra. Maria Lúcia Pereira da Silva por suas colocações e observações neste trabalho.

Agradeço aos meus amigos Leonardo Frois Hernandez e Felipe da Silva por me ajudarem e colaborarem com este trabalho.

Agradeço ao Valtemar Fernandes Cardoso pelas instruções e ajuda para aquisição de dados e por facilitar o manuseio da câmara climática.

Agradeço ao Prof. Dr. Estevão Facchini da Universidade de Porto Rico, pelas análises e comentários sobre XPS e estruturas dos filmes sensores.

Agradeço à Profa. Dra. Ana Neilde por disponibilizar apoio técnico para fabricação dos protótipos no Laboratório de Fatec-SP.

Agradeço aos funcionários do LSI-USP, Julio, Adir, Alexandre, Gustavo e todos os demais funcionários que auxiliaram com a infraestrutura e análises técnicas em caracterizações (perfilômetro, microscópio eletrônico e FTIR).

Agradeço ao funcionário do LME-USP, Igor Yanamoto Abe, por colaborar com as medidas de RAMAN.

Agradeço aos funcionários do LAMFI/LiIO-USP e ao aluno Dr. Gustavo de Ferraz Trindade por colaborar com discussões sobre implantação iônica em polímeros.

Agradeço ao funcionário do PMT-USP Rafael Maia, pelas imagens de microscópio eletrônico de varredura.

Aos funcionários da oficina (IFUSP), em especial ao Clineu, Alex, Marcos e Pedro, pelas usinagens de partes e peças.

A todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente com este trabalho, tanto na parte técnica e emocional.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo geral a produção de um equipamento pequeno, multifuncional, de baixo custo e útil para as áreas de engenharia química e de química. Quanto à área de engenharia química, manipulam-se amostras em dispositivos miniaturizados que possuem operações unitárias comuns, como por exemplo, misturadores, formação de spray e remoção de partículas. Em química, efetua-se o pré-tratamento de amostras gasosas e possível detecção de compostos orgânicos voláteis (VOCs). A metodologia utilizada seguiu os protocolos para produção de equipamento.

O equipamento projetado e construído apresenta três partes distintas e com as seguintes características. As amostras, que podem ser líquidas ou gasosas, são admitidas ou em fluxo contínuo ou de modo estacionário. A manipulação de dispositivos miniaturizados, como por exemplo, minimisturadores, ocorre em três eixos distintos, o que permite o uso de dispositivos tridimensionais. Para todas as amostras a detecção é baseada em microbalança de quartzo, com 5 cristais piezelétricos de quartzo (PQC) medindo simultaneamente e independentemente a aquisição de dados online. Quanto a amostras gasosas, é possível a detecção de VOCs na faixa de ppm e em dispositivo miniaturizado (mini manifold) para distribuição do fluxo uniformemente nos 5 PQCs. Através do uso do spray é possível a detecção de gases, líquidos e particulados.

O componente sensor nos PQCs é filme fino depositado por plasma e a base de HMDS, hexametildissilazana. Esses filmes foram modificados por exposição à radiação ultravioleta (UVC) e feixe de íons ( $Ar^+$  ou  $He^{2+}$ ), os filmes após exposição mostraram-se mais eficientes na discriminação de VOCs.

O equipamento foi construído com modos convencionais de produção, como por exemplo, usinagem com máquinas operatrizes como torno mecânico e fresadoras, e com partes e peças de fácil aquisição no mercado nacional.

## ABSTRACT

This work aimed the production of a small equipment, multi-functional, low-cost and useful for chemical engineering and chemistry areas. Regarding the chemical engineering area samples are handled in miniaturized devices having common unit operations such as mixing, spray forming and removing particles. In chemistry, the pretreatment of gaseous samples and detection of volatile organic compounds (VOCs) could be made. The methodology followed the protocols for production equipment.

The equipment designed and built features three distinct parts with the following characteristics. Samples can be liquid or gaseous, they can be admitted or continuous flow or stationary mode. The manipulation of miniaturized devices, such as minimixers occurs in three distinct axes, which allows the use of three-dimensional devices. For all samples the detection is based on quartz microbalance with 5 piezoelectric quartz crystals (PQC) the online data are acquired by measuring simultaneously and independently. As for gaseous samples, it is possible the VOCs detection in the ppm range and miniaturized device (mini manifold) to flow evenly distribution in 5 PQCs.

Through the use of spray it is possible to detect gases, liquids and particulates.

The sensing component in PQCs is thin film deposited by plasma and the base of HMDS hexamethyldisilazane. These films were modified by exposure to ultraviolet radiation (UVC) and ion beam ( $\text{Ar}^+$  or  $\text{He}^{2+}$ ) films after exposure were more efficient in the discrimination of VOCs.

The equipment was built with conventional production methods, such as, machining with machine tools such as lathes and milling machines,, and parts and pieces of easy acquisition in the domestic market.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Avanços na metodologia em testes de hidroprocessamento catalítico. ...	8
Figura 2.1 - Fluxograma das etapas de construção eletrônica do equipamento de detecção.....	32
Figura 2.2 - Estratégia utilizada para a construção do sistema de detecção.....	33
Figura 2.3- Etapas de certificação do equipamento desenvolvido .....	34
Figura 2.4 - Detalhes em corte da câmara de vácuo projetada e simulada para polimerização em plasma. A) Vista frontal em corte e B) Perspectiva em corte (32). .....	38
Figura 2.5 - Compartimento de irradiação de UVC .....	42
Figura 3.1 - Mapa conceitual do mini lab desenvolvido.....	47
Figura 3.2 - Pinos PIC18F4550. Fonte: <a href="http://ww1.microchip.com/downloads/en/devicedoc/39632c.pdf">http://ww1.microchip.com/downloads/en/devicedoc/39632c.pdf</a> .....	51
Figura 3.3 - Detalhe da ligação do cristal e capacitor Vusb.....	51
Figura 3.4 - Ilustrações A) Diagrama de bloco do circuito proposto para controlar 5 QCM e B) ilustração computacional da placa do protótipo.....	53
Figura 3.5 - Como inserir um código para simular no Proteus. A) Edit Componente, B) Seleção do arquivo. hex de Program File.....	55
Figura 3.6 - Virtual Terminal do Proteus, simulação usando UART. ....	56
Figura 3.7 - Tela de configuração do Virtual Terminal.....	57
Figura 3.8 - Demonstração da Tela do Virtual Terminal quando simulado.....	58
Figura 3.9 - COMPIM do Proteus, ferramenta para comunicar com portas do computador e outros softwares. ....	58
Figura 3.10 - Passos para criação das portas de comunicações virtuais. ....	61
Figura 3.11 - A) Device Manager B) Portas simuladas pelo Free Virtual Serial Ports Emulator.....	62
Figura 3.12 - A) USBCONN, Ferramenta USB do Proteus. B) Instalação do Virtual USB Drive.....	63
Figura 3.13 - Circuito oscilador. Foto do circuito oscilador .....	64
Figura 3.14 - A) Componente gerador de clock do Proteus; B) Circuito dos contadores; C) Circuito do Microcontrolador e Multiplexador. ....	66
Figura 3.15 - Circuito confeccionado e testado. ....	67
Figura 3.16 - Função para a leitura da porta serial usando o LabView. ....	69



Figura 3.17 - Diagrama de blocos – MyRio. Fonte: <a href="http://www.ni.com/pdf/manuals/376047a.pdf">http://www.ni.com/pdf/manuals/376047a.pdf</a> .....	70
Figura 3.18 - Detalhes do projeto MyRio. A) e B) Criação. C) Programa do FPGA. D) Tela do computador. ....	73
Figura 3.19 - Teste de comparação A) Foto do conjunto de teste B) Circuito esquemático.....	74
Figura 3.20 - Comparação do medidor de frequência com o comercial. A) Equipamento Desenvolvido. B) MyRio.....	76
Figura 3.21 - Imagens de filmes a base de HMDS e respectivos problemas de deposição (A) Microscopia óptica com ampliação de 50x e 200x no detalhe e (B) Microscopia óptica (feito no Raman). ....	79
Figura 3.22 - (A) Desenho ilustrativo do ponto de formação de arcos na câmara de plasma; desenho técnico em corte do anodo (b) que apresentava curtos e (c) projeto refeito. ....	81
Figura 3.23 - Análises por infravermelho (FTIR) de filme a base de (A) HMDS sem exposição a UVC e com exposição (B) HMDS ou (C) compósito HMDS/amido. ....	83
Figura 3.24 - Análises por Raman de filme a base de (A) HMDS sem exposição a UVC e com exposição (B) HMDS ou (C) compósito HMDS/amido .....	86
Figura 3.25 - Microscopia eletrônica de partículas de amido de mandioca (A) em filme de compósito e (B) formato piramidal (sem tratamento). ....	87
Figura 3.26 - Imagens das amostras irradiadas e respectivo espectro Raman. De acordo com a Tabela 3.2.....	91
Figura 3.27- Mapeamento Raman de amostra exposta repetidamente ao feixe de partículas alfa.....	94
Figura 3.28 - Amostras antes e imediatamente após irradiação (ainda no porta-amostras) .....	95
Figura 3.29 - Imagens das amostras irradiadas com argônio e respectivo espectros FTIR. De acordo com informações da Tabela 3.4.....	98
Figura 3.30 - Espectros Raman e algumas fotos por microscopia óptica.....	102
Figura 3.31 - (A) câmara climática utilizada e (B) o conjunto de PQCS testados e agrupados. ....	104
Figura 3.32 - Testes de PQC's com filme a base de HMDS –ciclo em (A) um ou (B) conjunto de quatro PQCs .....	105

Figura 3.33 - Estudo da reprodutibilidade em ciclos de maior e menor umidade.(A) valor bruto e (B) variação .....	106
Figura 3.34 - ciclos de umidade em cristais (A) ciclo 1 HMDS+Amido e (b) ciclo 2 HMDS+Amido, com e sem exposição (C) ciclo 1 HMDS (D) ciclo 2 HMDS, com e sem exposição a UVC .....	108
Figura 3.35 - Ciclos de umidade em cristais modificados ela deposição de filmes de HMDS (A) não exposto a UVC (B) com exposição a UVC, dividido em ciclos conforme Figura 3.33A. ....	109
Figura 3.36 - (A) Diagrama esquemático e (B) foto do arranjo experimental para a admissão de amostras; no detalhe observa-se 1: leitos fluidizados, 2: conjunto de miniestructuras e 3: respectivo acoplamento entre os dispositivos .....	112
Figura 3.37 - Miniestructura para pulverizar partículas: A) Projetada e B) Simulação típica mostrando linhas de velocidade, para a melhor condição de fluxo para pulverizar partículas. ....	114
Figura 3.38 - Simulação do fluidizado: velocidade (m/s), vorticidade (m <sup>-1</sup> ) Linhas direcionais de fluxo (streamlines) e posição das partículas e respectiva velocidade (m/s) após 1,6 s de injeção de N <sub>2</sub> para: (A) fluxos cruzados, (B) apenas fluxo principal. (C) Uso de partículas de amido com 5 µm de diâmetro como traçador na estrutura. ....	116
Figura 3.39 - (A) arranjo experimental e (B) foto do arranjo para teste de estrutura usando partículas, spray e VOCs em conjunto com o sistema de detecção. ....	117
Figura 3.40 - Valores de frequência em função do tempo obtidos no sistema de detecção com variação de (A)(B)(C) fluxos principal e secundário e partículas de amido. As setas indicam abertura do fluxo principal; (D) foto de partículas recolhidas após atingirem o cristal.....	118
Figura 3.41 - Testes de formação de spray. Frequência em função do tempo para o sistema de detecção com (A) cristal recentemente exposto ou (B) utilizado novamente.....	120
Figura 3.42 - Frequência em função do tempo para o sistema de detecção quando é inserido na estrutura: (A) (E) ar ou (B) acetona, (C) (D ) isopropanol, ou (F) isopropanol e acetona. Para comparação valor medido em cristal de referência é também adicionado. As flechas indicam injeção vapor de reagente ou variação de vazão no fluxo secundário.....	122

Figura 3.43 - Estrutura montada para um único PQC. O detalhe em verde representa o fluido simulado .....	124
Figura 3.44 - Estrutura montada como Manifold. O detalhe em azul representa o fluido simulado .....	125
Figura 3.45 - Perfil de velocidade (m/s) para nitrogênio no conjunto manifold/cela de detecção para diferentes condições de parede. As flechas indicam o caminho do fluido.....	126
Figura 3.46 - Estrutura <i>manifold</i> /cela de detecção. As flechas indicam o caminho do fluido. Perfil de velocidade em m/s: A e B) Sem interação com as paredes ( <i>no Slip</i> ); C e D) <i>slip</i> e E) Detalhe quando ocorre interação forte ( <i>leaking</i> ). .....	128
Figura 3.47 - Perfil de velocidade (m/s) para fluidos independentes e diferentes tipos de interação com o PQC: seta vermelha – entrada, seta azul - saída. ....	128
Figura 3.48 - Estrutura manifold/cela de detecção para vários PQCs em uso simultâneo .....	129
Figura 3.49 - Caminho da circulação de fluido dentro da estrutura projetada .....	130
Figura 3.50 - A) Estrutura aberta para verificar detalhes interno, B) Todo o conjunto montado para testes, Arranjo típico para teste com apenas C) 1 CPQ e D) 5 CPQs. ....	130
Figura 3.51 - Arranjo experimental para testes de VOCs utilizando mais de um PQC simultaneamente (linha verde) ou independentemente (linhas vermelhas).....	131
Figura 3.52 - Frequência em função do tempo para diferentes inserções de reagentes: <b>h</b> - n-Hexadecano, <b>c</b> – Ciclohexano, <b>i</b> - 2-propanol e <b>a</b> – acetona; Limpeza, corresponde a remoção do reagente pelo uso de ar admitido pelo <i>manifold</i> .....	132
Figura 3.53 - variação de frequência em função do tempo para admissões sequenciais de vapor de A) 2-propanol e B) n-Hexadecano .....	134
Figura 3.54 - Variação de frequência em função do tempo para admissões sequenciais de vapor de A) 2-propanol e B) n-Hexadecano; C) ciclohexano e D) acetona.....	136
Figura 3.55- Variação de frequência em função do tempo para admissões sequenciais de vapor de A, 2-propanol; B, n-Hexadecano; C, Ciclohexano e D, Acetona em estrutura com diferentes tratamentos nos PQCs.....	140
Figura 3.56 - Variação de frequência em função do tempo para admissões sequenciais de vapor com mistura (1:1) de: A, 2-propanol/n-Hexadecano; B,	

acetona/n-Hexadecano; C, acetona/2-propanol/n-Hexadecano (nas mesmas proporções).....	143
Figura 3.57 - Variação de frequência em função do tempo para admissões sequenciais de vapor de: A, 2-propanol; B, Acetona e C, n-Hexadecano, em estrutura sem anel de vedação e com diferentes tratamentos nos PQCs.....	145
Figura 3.58 - Variação de frequência para cristais com e sem isolação.....	147
Figura 3.59 - Mesa articulada para mini laboratório. A) vista frontal; B) Vista lateral; C) Vista superior; D) Perspectiva e E) Foto dos primeiros testes com a mesa articulada.....	149
Figura 3.60 - A) Esquema da estrutura simulada por Tanaka com dimensões que foram variadas para encontrar a otimização e B) Melhor simulação estudada .....	152
Figura 3.61 - Simulação do Ciclone: velocidade (m/s), vorticidade ( $m^{-1}$ ) Linhas direcionais de fluxo e posição das partículas e de velocidade (m/s) após 1,6 s de injeção de N <sub>2</sub> para: (A) fluxo direto e (B) trajetória das partículas. (C) apresenta a direção do fluxo e as principais dimensões (D) traçadores na saída do ciclone após alguns minutos e detalhe da aglomeração de partículas logo após os experimentos. ....	154
Figura 3.62 - A) Miniestrutura projetada para testes de retenção/pré-concentração e B) Detalhes do microcanal (mm). ....	157
Figura 3.63 - Esquemas de miniestruturas acopladas em um único dispositivo: (a) ciclone e microcanal; (a) misturador e spray .....	157
Figura 3.64 - (a) Arranjo experimental utilizado e (b) foto deste.....	159
Figura 3.65 - Testes de ciclone em série com leite fluidizado (a) quando este possui partículas e 2-propanol como contaminante; (b) detalhe da medida. As flechas indicam o uso de ar ou admissão de 2-propanol, respectivamente.....	160
Figura 3.66 - (A) arranjo experimental utilizado e (B) foto com detalhe da montagem no equipamento.....	161
Figura 3.67 - variação de frequência em função do tempo em cristal coberto por filme a base de (a) HMDS ou (b) HMDS exposto à UVC. As flechas indicam inserção de 0,1 mL de solução aquosa 10% em volume de 2-propanol para formação de spray .....	163
Figura 3.68 - Simulação do Ciclone + microcanal: (A) circulação das partículas e velocidade (m/s) 1,6 s após a injeção de N <sub>2</sub> , (B1) Linhas de vorticidade ( $m^{-1}$ ) e (B2)	

do perfil de velocidade (m/s), (C) medição em QCM após a injeção de 2-propanol. .....	165
Figura 3.69 - Formação de gotas sobre superfície de lâmina de silício pelo uso do spray.....	166
Figura 3.70 - Variação de frequência em função do tempo em cristal coberto por filme a base de HMDS e posicionado à 5 cm da saída: cristal (A) descentralizado ou (B) centralizado. As flechas indicam inserção de 0,1 mL de água para formação de spray (“A”) ou uso de jato de ar (“L”) para remoção de gotas presentes na superfície do cristal.....	167
Figura 3.71 - Variação de frequência em função do tempo em cristal coberto por filme a base de HMDS e posicionado à (A) 5 cm ou (B) 3,5 cm da saída da estrutura. As flechas indicam (“A”) inserção de 0,1 mL de água para formação de spray ou (“L”) uso de jato de ar para limpeza .....	168
Figura 3.72 - Variação de frequência em função do tempo em cristal coberto por filme a base de HMDS e posicionado à 3,5 cm da saída da estrutura. As flechas indicam (“A”) inserção de 0,1 mL de solução aquosa saturada de n-hexano para formação de spray e inserção de ar para limpeza (“L”).....	169
Figura 3.73 - Simulação do Spray: (A) perfil de pressão; (B) perfil de velocidade para o ar fase dispersa com mistura de fluxos e linhas de vorticidade em detalhes. Traçadores: (c) interações entre reagentes, (D) tomada de spray. ....	170
Figura 3.74 - Fotos do equipamento construído. (a) vista geral; (b) detalhes do sistema de admissão, (c) detalhe da injeção.....	172
Figura 3.75 - Fotos do equipamento construído com bloco de estruturas e respectivos PQCs para monitoração acoplados. Com possibilidade de 1 a 5 cristais. .....	173
Figura 3.76 - Array de estruturas, útil em testes químicos e em operações da Engenharia Química: A) Estrutura 3D usada no arranjo para testes de conjunto de estruturas, onde, vê-se entradas e saídas dos fluxos; B) O caminho dos fluxos e C) Estrutura construída com dimensões. ....	174

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Esquema das estruturas 3D e resumo de suas funções. ....	14
Tabela 1.2- Comparação das características encontradas em equipamentos usados em publicações acadêmicas .....	20
Tabela 2.1 - Justificativas para a escolha dos requisitos do sistema de detecção. ....	29
Tabela 2.2 - Características físico-químicas dos reagentes utilizados para produção de filmes finos. ....	44
Tabela 3.1 - Bandas dos gráficos da Figura 3.23 e suas respectivas espécies .....	84
Tabela 3.2 - Filmes de HMDS e compósitos HMDS/amido: condições de deposição, de acordo com Anexo A, de exposição a feixe de partículas alfa e de caracterização dos filmes. Condição de exposição = semelhante às da análise de filmes finos de silício. Tempos de exposição 30s,60s,120s. ....	90
Tabela 3.3 Bandas obtidas por microscopia Raman para filmes apresentados na Figura 3.26 .....	92
Tabela 3.4 - Filmes a base de HMDS e compósitos HMDS/amido: condições de deposição, de acordo com Anexo 1, exposição a feixe de argônio e de caracterização dos filmes. Condição de exposição = 20 KeV, 2100 nA. Tempo de exposição: 1 minuto .....	96
Tabela 3.5 - Bandas obtidas por microscopia Raman para amostras apresentadas na Figura 3.29. ....	99

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	1
1 Aspectos teóricos.....	6
1.1 Breve histórico.....	6
1.2 Mini Labs.....	11
1.2.1 Estruturas miniaturizadas .....	13
1.2.2 Microbalança de Quartzo - QCM .....	15
1.2.3 Medidas elétricas.....	25
2 Metodologia, materiais e métodos.....	27
2.1 Metodologia.....	27
2.1.1 Obtenção de filmes finos-e/ou compósitos-com as funções desejadas.....	34
2.2 Métodos .....	36
2.2.1 Aspectos construtivos e de simulação das estruturas miniaturizadas ...	36
2.2.1 Equipamento de Plasma para Deposições dos Filmes Finos (LIMA, 2009).....	37
2.2.2 Equipamentos e Caracterização de filmes finos depositados.....	38
2.2.3 Equipamentos para modificação dos filmes depositados .....	41
2.3 Materiais.....	43
2.3.1 Reagentes Utilizados.....	43
2.3.2 Substratos.....	44
2.3.3 Estrutura Minaturizadas.....	45
3 Resultados e discussões.....	46
3.1 Sistema de detecção utilizando a técnica de microbalança(s) de cristal de quartzo (MBQ ou QCM na sigla em inglês). .....	48
3.1.1 Projeto, construção e testes do sistema de análise de dados para detecção por QCM. ....	48
3.1.2 Adsorção/Proteção em cristais piezelétricos de quartzo.....	77
3.2 Sistema de admissão de amostras .....	110

3.2.1	Miniestrutura para distribuição homogênea de partículas .....	113
3.2.2	Miniestrutura Manifold .....	123
3.3	Sistema de manipulação de amostras .....	148
3.3.1	Miniestrutura para separação gás/partículas em fluxo contínuo (CICLONE).....	150
3.3.2	Teste do sistema .....	154
3.4	Visão geral do equipamento construído.....	171
3.5	Conclusão Parcial .....	175
4	Conclusão e trabalhos futuros.....	176
4.1	Publicações que o estudo deste trabalho gerou.....	177
4.1.1	Resumos expandidos publicados em anais de congressos .....	177
4.1.2	Artigos completos publicados em periódicos.....	178
5	Bibliografia .....	179
	Anexo 1 - Tabela das condições de deposições com HMDS.....	I
	Anexo 2 - Simulação .....	IV
	Anexo 3 - Descrição dos pinos do PIC18F4550.....	IX



## INTRODUÇÃO

Tanto a Microeletrônica como os microsistemas eletromecânicos (MEMS, Micro-ElectroMechanical Systems ) , veem, há muito tempo, perseverando em uma luta constante para miniaturizar dispositivos e circuitos, tornando-os cada vez mais compactos e complexos (1,2,3). Tanto a Engenharia Química como a Química também se apropriaram das tecnologias e dos processos de produção da Microeletrônica para miniaturização de vários processos e dispositivos (4,5,6,7), tais como, micro-reatores, micro-cromatógrafos, pré-concentradores, sensores, etc., e, como consequência, a indústria química, que sempre esteve buscando o uso de tecnologias mais limpas e verdes para a redução de consumo de reagentes e de descarte de resíduos, ao mesmo tempo vem obtendo processos cada vez mais confiáveis e medidas mais sensíveis, devido a melhores sensores, utilizando para tanto o mínimo de reagentes e soluções. Assim sendo, esse caminho demanda um contínuo desenvolvimento tecnológico que implica em construção de equipamentos e dispositivos cada vez menores e mais complexos (8,9,10)

Contudo, na busca contínua por menores dimensões subestima-se a importância de dispositivos miniaturizados, mas ainda de dimensões consideráveis, o que, como já afirmou Hasebe uma década atrás, leva a um gap entre micro, meso e macro dimensões e que deve ser preenchido (11). De fato, Yashin (12), no mesmo período, ao rever as tendências para o desenvolvimento de cromatógrafos, descreve a existência de pelo menos 4 grandes categorias: dispositivos compactos, dispositivos para uso em campo, cromatógrafos em um chip e micro cromatógrafos especiais. As duas primeiras categorias correspondem a equipamentos pequenos, porém, enquanto os compactos são usados em laboratórios móveis os de campo são para uso em sites específicos. O cromatógrafo em um chip seria rápido, mas só resolveria problemas analíticos simples, enquanto micro cromatógrafos seriam adequados para uso espacial.

Uma das conclusões marcantes dessa revisão é que para tais equipamentos havia duas tendências: análise rápida e miniaturização. Essas tendências não são necessariamente complementares, o que, segundo os autores, cria nichos específicos e, por exemplo, neste contexto o uso de cromatógrafos portáteis e de alta velocidade é indicado para análise de problemas ambientais complexos, como pesticidas e VOCs (Compostos orgânicos voláteis, COVs em português), entre

outros. Assim, a existência desse gap parecia dificultar uma produção mais acentuada de mini labs. Muito embora a visão do que são mini labs. seja ligeiramente diferente para químicos e engenheiros químicos, o termo representaria a possibilidade de ter equipamentos pequenos, de baixo custo, eventualmente com partes e peças altamente sofisticadas e miniaturizadas, mas em geral de fácil produção e uso. Seriam, então, exemplos de tais instrumentos desde adaptações em celulares para obtenção de biosensores (13) ou seja, medidas altamente especializadas, até instrumentos pequenos e limitados, para fins educacionais (14).

É importante, contudo, observar que os assim denominados mini labs são uma realidade comercial. À época que Hasebe (11) analisava as tendências para a produção, empresas lançavam reatores pequenos, como por exemplo, a Thales Nano<sup>1</sup>, que descreveu seu lançamento de 2008 como reatores de processo contínuo e adequados a altas temperaturas, 350°C, e pressão, 200 barr. A empresa também afirmava que a química em processo contínuo (*flow chemistry*) era uma área tecnológica emergente que apresentava inegáveis vantagens para a Química Verde e para a automação laboratorial. No mesmo ano, o editorial da *Analytical Chemistry* chamava a atenção para o desenvolvimento de vários equipamentos pequenos, mini-labs, com peso inferior a 10 Kg e alguns deles multifuncionais, todos baseados na ideia de focalizar Raios-X pelo uso de capilares (15).

Assim, no início deste século têm-se duas vertentes de desenvolvimento bem caracterizadas. Na Química, principalmente na área de análises químicas, o uso de processos contínuos e reatores pequenos é comum, e um livro amplamente adotado na graduação dos bacharéis em Química, Ewing's Handbook (16) já apresenta em seu capítulo inicial conceitos como análise seqüencial por injeção em fluxo (*FIA flow injection* análise) e *lab-on-a-valve*. Na engenharia química, uma revisão das operações unitárias<sup>2</sup> começa a ocorrer, e, de acordo com a revisão de Chován (17) o uso de elementos microfabricados poderiam intensificar a capacidade de processamento das operações unitárias. Para tanto, muda-se a concepção de operações unitárias para aceitar definições como micromisturadores,

---

<sup>1</sup> <http://thalesnano.com/news-and-events/34534>

<sup>2</sup> Segundo Marques Silva (137) , “na Engenharia Química, cada etapa de processo é denominada Operação Unitária. Em 1923, W. H. Walker et. al., no livro *The Principles of Chemical Engineering*, demonstrou que muitos processos aparentemente distintos seguiam as mesmas leis físicas e poderiam ser agrupados como Operações Unitárias. Estas operações são principalmente agrupadas como transporte de fluidos, transferência de calor e/ou massa, processos termodinâmicos e mecânicos.”

microtrocaadores de calor, microadsorvedores, em microcanais especificamente reatores catalíticos, reatores eletroquímicos e separadores gás – líquido, além de outros microreatores a separadores. Uma década mais tarde, Rangasamy (18), revendo os processos em nanotecnologia, define redução de tamanho como uma operação unitária fundamental para a área de farmácia.

Além disso, outra tendência que corrobora a miniaturização de operações unitárias denominada intensificação de processo (*process intensification*), torna-se importante (19,20) Segundo Ponce-Ortega, intensificação de processos é um termo usado desde a década de 70 do século passado e sua definição mais comum é “qualquer desenvolvimento da engenharia química que leva a tecnologias substancialmente menores, mais limpas e mais eficientes em tecnologia”. Contudo, o autor acredita que a definição deva ser mudada, devido aos desenvolvimentos que decorreram nas décadas seguintes e propõe que o termo seja redefinido como qualquer atividade que contemple um de cinco critérios, sendo o primeiro deles, obter equipamentos menores para uma vazão pré-estabelecida. Trabalhos anteriores no grupo relacionado a esta dissertação, já consideraram equipamentos pequenos. Uma abordagem foi a miniaturização de operações unitárias e a montagem em matrizes (conjunto de operações unitárias), ou seja, que prevê a produção de pequenos laboratórios (21) outra foi a construção de reatores pequenos e com possibilidade de aquecimento, principalmente para ensino de cromatografia (22). Nos dois casos os sistemas construídos foram testados para detecção de VOCs, um problema ambiental sério tanto para o ciclo hidrológico como para o atmosférico.

A microeletrônica pode ajudar em muito o desenvolvimento desses dispositivos pequenos, mas não necessariamente miniaturizados, uma vez que, mesmo nessas dimensões, uma série de necessidades tecnológicas para o bom funcionamento dos dispositivos é flagrante. Para se ter novos dispositivos de pequenas dimensões com possibilidade de serem utilizados em micro ou nanoanálises, por exemplo, é necessário um contínuo estudo de novos materiais que resistam a altas ou baixas temperaturas, ambientes ácidos ou básicos, biocompatíveis, nanométricos, etc (23,24,25) dependendo das especificidades de cada análise. A microeletrônica dedica-se ao desenvolvimento de novos materiais, principalmente pela produção de filmes cada vez mais finos, de espessuras manométricas, e com características especiais, tais como cobertura

como boa adesão de substratos rugosos. Além disso, detectores utilizados em equipamentos como o nariz eletrônico – desenvolvimento da microeletrônica por excelência (26,27), devido à pequena dimensão e grande versatilidade na análise, podem ser adaptados em equipamentos com outras funções, como os mini labs. A admissão e manipulação de amostras também podem se beneficiar da miniaturização (28). Por fim, os mini labs e sua utilização impacta diretamente na obtenção de melhores condições de sustentabilidade.

Portanto, este trabalho tem como objetivo geral a produção de equipamento pequeno, capaz de processar algumas operações unitárias comuns em engenharia química ou pré-tratamento de amostras químicas. Para tanto, os objetivos específicos são:

- Produção de sistema de detecção (hardware e software) com as seguintes características: portátil para atuar no pré-tratamento/análise de amostras, útil para detecção/manipulação/medição de compostos orgânicos (líquido ou gasosos) e micro-gotas e micropartículas; capaz também de analisar várias amostras gasosas de forma simultânea; online (em ambiente); limite de detecção possível para microanálise (parte por milhão ou partes por bilhão, ppm ou ppb, respectivamente) e essencialmente de baixo custo. Esse sistema de aquisição de dados baseia-se na técnica de Microbalança de Quartzo, como será discutido posteriormente.
- Produção de componente sensor para a microbalança, para tanto, faz-se necessária a obtenção e a modificação de filmes finos, já muito bem estudados e analisados, com características adsorventes; a modificação será processada por irradiação com feixes de íons.
- Produção de sistema de admissão de amostras gasosas ou líquidas e de sistema de manipulação de amostras capaz de utilizar estruturas miniaturizadas. Tais estruturas são úteis para definição de várias operações unitárias(34,35)

Este trabalho está apresentado no seguinte formato: Capítulo 1 - Aspectos teóricos, que apresenta os conceitos fundamentais para a compreensão do equipamento fabricado. São exemplos os conceitos de microbalança de quartzo, polimerização por plasma de organo-silanos, alguns dos principais métodos de caracterização usados para caracterizar os filmes finos depositados e alguns fundamentos de eletrônica. Capítulo 2 - Materiais e métodos e Metodologia

desenvolvida para as etapas do trabalho. Capítulo 3 – Principais resultados do projeto, construção e certificação do equipamento construído – através de testes do equipamento utilizando um conjunto de estruturas miniaturizadas, além do delineamento de etapas críticas para construção do instrumento, como por exemplo, produção do filme fino para e respectiva caracterização, e; Capítulo 4 - Conclusões e trabalhos futuros.

# 1 Aspectos teóricos

## 1.1 Breve histórico

Como apontado na introdução deste trabalho, as drásticas mudanças nos processos de produção que ocorrem desde o final do século passado impactaram fortemente a área química e de engenharia química.

Stankiewicz (37), em sua revisão sobre intensificação de processos (*process intensification*), observa que esta ideia não é nova; por exemplo, desde o século XVI, quando o livro de Georgius Agrícola apresentou misturadores para obtenção de ouro, o que se tornou o embrião dos futuros equipamentos químicos, a ideia de intensificação esteve presente. Neste caso, porém, ela significava principalmente modificação dos processos existentes e criação de novos. Contudo, o termo começou a apresentar novo significado na segunda metade do século XX e, em 1995, foi definido por Ramshaw como “uma estratégia para diminuir drasticamente as dimensões de uma planta química sem afetar a sua produção. Essa redução pode ocorrer por diminuição de tamanho de partes e peças de equipamento, ou do número de operações unitárias ou de equipamentos usados”, além disso, Ramshaw sugere que se considere uma redução de 100 em volume, para definir que ocorreu a intensificação do processo. Stankiewicz, porém, considera a definição muito restrita e a redução em volume sugerida impraticável, portanto, propõe que se redefina a área como “qualquer desenvolvimento na área de engenharia química que leve à obtenção de tecnologias mais limpas, mais eficientes em energia e com equipamentos substancialmente menores”. Como consequência, o autor considera que duas abordagens são importantes para essa área: equipamentos e métodos.

Quanto a equipamentos, Stankiewicz (37) sugere obterem-se novos reatores, misturadores, e sistemas de transferência de massa e energia. Para processos, que se privilegie, através de equipamentos multifuncionais, integração de separação e reação, entre outras operações, além de uso de fontes alternativas de energia. Assim, o exemplo emblemático de misturador, para a intensificação do processo através de equipamentos, seria o misturador estático, uma vez que este também é bastante eficiente para remoção de calor, ou seja, multifuncional. O autor também

chama a atenção da importância de canais com geometria bem definida e pequenas dimensões, nesse caso, milímetros, para otimizar tal processo, principalmente pela possibilidade de transferência de calor e para reações simplesmente mantendo alguns canais com a superfície catalítica adequada para a reação e outros otimizados como trocadores de calor, o que, em última análise, significa o uso de microreatores.

Outra abordagem possível para a mistura é usar dispositivos miniaturizados, mas com partes móveis onde a mistura é obtida, por exemplo, pela formação de bolhas ou interpenetrando fluxos advindos de vários canais. Como métodos de intensificação uma grande tendência era os reatores multifuncionais, e dentre eles, o mais importante é o reator de membrana, isto porque a membrana pode ter muitas funções distintas simultaneamente. Ela pode ser usada para separar produtos, para melhor distribuir os fluxos, permitir reação, contribuir para a seletividade de um ou mais processos, facilitar transferência de massas, separar partículas, ou incorporá-las, tornando-se, assim, um catalisador.

O autor conclui que a miniaturização e a intensificação de processo se tornariam inevitáveis porque num mundo com população e preocupações ambientais crescentes não há espaço para grandes e ineficientes empresas gerando toneladas de resíduos. Mas ele também alerta que a concepção de operação unitária mudaria ao longo do tempo. (37) O fato de que a definição de operações unitárias mudou ao longo do tempo também foi abordado por Silva em sua revisão bibliográfica (34) Uma análise similar sobre as consequências da intensificação de processos foi feita por Bej no estudo do hidrocessamento catalítico e resumido em uma figura, adaptada neste trabalho na Figura 1.1 (38). Nessa Figura 1.1 fica clara a tendência de redução não só no tamanho dos reatores como também em seus custos. Quanto às membranas, a revisão de Curcio (39) considera que os processos de *stripping* e purga, absorção, evaporação, destilação, cristalização, emulsificação, extração líquido-líquido além de catálise podiam ser eficientemente executados usando membranas especiais e compunham um caminho sustentável para o desenvolvimento de processos industriais.



Figura 1.1 - Avanços na metodologia em testes de hidroprocessamento catalítico.

Ao mesmo tempo que Stankiewicz (37) discutia intensificação de processos, Chovan (17) analisava o que ele considerava uma nova geração de dispositivos integrados e microfabricados, denominados, lab-on-a-chip e *Micro Total Analysis Systems* ( $\mu$ TAS). O primeiro ele definia como dispositivo microfabricado que integrava vários processos de um laboratório em um único chip e o segundo como miniaturização de uma sequência analítica completa, com preparação de amostra, reação, separação e detecção. A partir dessas definições o artigo aborda intensificação de processos químicos e bioquímicos de qualquer operação unitária e, para tanto, sugere uma abordagem baseada em operação unitária de microcomponentes (*microcomponent unit operations*), tais como, micromisturadores, microtrocaadores de calor, microadsorvedores, reatores e separadores em microcanais. Segundo o autor, micromisturadores já eram utilizados àquela época para a formação de emulsão e espuma. Quanto aos microreatores, cuja principal propriedade é a alta relação área/volume, para reações heterogêneas e com amostras na fase gasosa, o design mais sugerido é o microcanal. Se por um lado essas pequenas dimensões facilitam a transferência de calor e massa, por outro aumentam a perda de carga, o que obriga a construção de múltiplos canais em paralelo e a consequente divisão de fluxo. Além disso, por questões de tempo de manipulação das amostras, os detectores devem ser online. Como inúmeros dispositivos podem ser reunidos, começa-se, então, a propor que a ampliação (*scale*



up) ocorre simplesmente por agrupamento de dispositivos, ou seja, agrupamento em linha (*parallel scale-out*).

Quase uma década após Stankiewicz (37), Champentier (40) analisou as tendências na intensificação de processos. Assim, para considerar as necessidades da globalização, em relação ao mercado mais exigente, e as restrições ambientais em especial em relação ao consumo de insumos e principalmente energia, a intensificação de processo iria continuar se acelerando. Neste caso as principais rotas dessa aceleração seriam pelo uso de reatores multifuncionais, novos modos de operação e microtecnologia (*microtechnology*). Para tanto, as operações unitárias são hibridizadas, o que, por sua vez, reduz o número de equipamentos, investimento e energia gasta, além de, aumentar a seletividade na obtenção do produto, o que diminui o consumo de matéria-prima e custos de operação. O autor chama atenção para os reatores do tipo cromatográfico, que permitem reação e separação, e o uso de membranas, o que facilita a miniaturização. Contudo, dada a complexidade que se insere no sistema, a simulação dos processos físico-químicos torna-se importante. Quanto ao uso de dispositivos miniaturizados, o autor reforça que reatores pequenos já estavam sendo usados para testes de catálise e que a visão de Stankiewicz (37) para o projeto de plantas químicas, que apresentava prédios com pouca ou nenhuma presença de grandes reatores, já se encontrava parcialmente instalado em uma petroquímica suíça.

Em mesma época que Champentier (40) analisava o impacto da miniaturização, Freund (41) questionava o uso da definição clássica de operação unitária. Segundo o autor, no início do século passado (1901) o "*Handbook of Chemical Engineering*" foi organizado descrevendo operações básicas, que, uma década depois, foram denominadas por operações unitárias. Assim, podem-se imaginar processos padrões, e respectivos aparatos, e uni-los para formar plantas químicas para produção virtual de qualquer processo. A vantagem inerente a essa ideia é que se depende menos do conhecimento das propriedades microscópicas existentes no sistema, o que para o autor trata-se, na realidade, de um problema. Isto ocorre porque, ao focar em aparatos, têm-se soluções pré-determinadas à disposição, misturadores, reatores, etc., na prateleira. Isto dificulta o aumento da produtividade porque a otimização fica dependente apenas do desenho do processo. Então, seria mais proveitoso pensar em funções a serem atendidas enquanto um processo químico ocorre.

Dentro dessa perspectiva Charpentier (42), revisou seu primeiro trabalho (40) e adicionou a ideia de que nano e microescala atende as necessidades do produto enquanto meso e macro escala os requerimentos sociais e ambientais. Assim, 4 tendências se apresentariam: 1) intensificação de processo para crescer a produtividade e seletividade em conjunto e abordagem interdisciplinar para acertar (“tailoring”) as características dos materiais na escala nano e micro; 2) projetar novos equipamentos baseados nos princípios físicos e equipamentos multifuncionais além de considerar a microengenharia; 3) desenvolver tecnologia para fluidos complexos (não newtonianos, misturas, etc.) e produção no estado sólido; 4) simulação desde a molécula até a produção.

Assim, a presente década começa com uma proposta de considerar a intensificação de processos como uma abordagem que pode atender não só unidades específicas como também plantas inteiras. Ainda considera-se que se trata de um conceito amplo porque usa metodologia de processos, o que inclui modelagem ou simulação, otimização, controle e integração. Além disso, (43) apesar de sistemas miniaturizados serem considerados uma grande vantagem, principalmente pela grande taxa de transferência de massa e energia que se pode atingir, eles também necessitam, devido às pequenas dimensões, de uma série de desenvolvimentos, tais como, controles com maior rapidez, nova classe de sensores, simulação de processos. A nanofluídica desponta, os equipamentos e as plantas químicas são miniaturizadas, as operações químicas (mistura, extração, separação) são denominadas genericamente de micro operações unitárias (44). Os processos ocorrem principalmente em fluxo contínuo e normalmente consideram a manipulação de partículas ou gotas inseridas em um fluido contido em um canal; igualmente importante é definir corretamente o sistema de injeção das substâncias/amostras (45)

## 1.2 Mini Labs

Como discutido no item anterior, nas últimas décadas, a miniaturização foi a principal força motriz no desenvolvimento de dispositivos importantes, como  $\mu$ TAS (*micro Total Analysis System*), e equipamentos Lab-on-a-chip. Como apontado inicialmente por Van Merkerk (46)  $\mu$ TAS foi geralmente associada como pré-tratamento e análise química enquanto lab-on-a-chip significava a obtenção de um pequeno laboratório, isto é, pressupõe a ocorrência de outros processos químicos, tais como, síntese. Assim, é seguro assumir que a miniaturização pelo desenvolvimento eletrônico recente teve um impacto crucial nas áreas de engenharia química e química, daí a importância da definição das operações unitárias para processos miniaturizados.

Entre as várias operações unitárias que podem ser miniaturizadas algumas são consideradas fundamentais e a operação de mistura é uma delas. A mistura é essencial em mini e microreatores, para assegurar a reprodutibilidade e alto rendimento, uma vez que o tempo de residência nestes reatores é provavelmente muito pequeno devido aos volumes reduzidos. Outra estratégia importante para melhorar o rendimento é o aumento da razão de área/volume do dispositivo; e isto é normalmente fornecido pela mudança na geometria do reator de modo a favorecer as interações nas paredes. A ideia fundamental, com base nesta abordagem, é que as reações químicas ocorrem normalmente mais rápidas em superfícies sólidas. Outra abordagem possível é a formação de spray (pulverização) para uma melhor interação com as paredes do reator, contudo, isto não é usual. De fato, é muito comum a formação de spray na busca de uma melhor mistura e, como consequência, tem-se um aumento da velocidade da reação. No entanto, pequenas gotas atingindo uma parede têm muito mais probabilidade de adsorção e reação subsequente.

Outra operação unitária de grande importância é a remoção de partículas. As partículas são os principais problemas em dimensões minúsculas, devido a efeitos de incrustação, constituem um problema ambiental crítico e podem causar várias doenças. Portanto, as partículas são geralmente recolhidas por filtração ou impactadores e analisadas quimicamente (47). Assim, a remoção de partículas, a partir de amostras líquidas e gasosas é comum. Como apontado por Chen (48), a

separação de partículas pode ser feita por várias técnicas - "técnicas hidrodinâmicas, de carga, de onda, através de campos magnéticos e dispositivos baseados em filtro", mas dispositivos de filtragem representam "simplesmente os métodos mais eficientes e de menor custo", considerando que "a sua principal desvantagem é obstrução". Uma maneira de evitar problemas em filtros é o uso de impactadores, ciclones, para avaliar partículas é comum as microbalanças. Dispositivos impactadores e ciclones têm boa eficiência para partículas grandes (~ 10  $\mu\text{m}$ ), mas pouca utilidade para as pequenas (~ 2  $\mu\text{m}$ ) e a microbalança não consegue distinguir amostras sólidas ou líquidas (aerosol). Para todos estes dispositivos, é interessante o desenvolvimento de estruturas de detecção simples e miniaturizadas para avaliar em linha e continuamente a eficiência na remoção de partículas ou misturas. Para todos estes dispositivos, é interessante o desenvolvimento de estruturas de detecção simples e miniaturizadas para avaliar em linha e continuamente a eficiência na remoção de partículas ou misturas.

Presença de partículas não é o único problema em amostras complexas, tais como as ambientais. Para essas amostras, devido à grande quantidade de componentes presentes, o pré-tratamento de amostra, principalmente por pré-concentração, é um procedimento comum. A ideia é a remoção da substância a se analisar (chamada de analito) e sua posterior detecção. Para amostras mais simples é comum a separação cromatográfica. Em ambos os casos, o dispositivo miniaturizado em geral faz uso de microcanais. (49,50)

A fim de avaliar a eficiência de tais dispositivos ou apenas detectar analitos, tais como compostos orgânicos voláteis, MCQ (microbalança de cristal de quartzo, QCM - *quartzo cristal microbalance*) apresenta várias vantagens, uma vez que é uma técnica de baixo custo e de fácil implementação. A técnica pode ser usada para detecção de compostos, de gotas ou de partículas, apenas mudando a superfície do sensor (CQP - cristal de quartzo piezoelétrico, PQC a sigla em inglês), normalmente por deposição de filme fino (51,52,53,54) incluindo eventualmente um ciclone para recuperação de partículas antes da medida (55)

### 1.2.1 Estruturas miniaturizadas

Neste trabalho as estruturas miniaturizadas são utilizadas apenas para testar o equipamento construído, assim, são importantes algumas ressalvas. O estudo utilizou-se de estruturas tridimensionais definidas anteriormente em trabalhos correlatos. Como as estruturas devem permitir avaliar se é possível utilizar o equipamento, que tem como detecção a microbalança de quartzo para determinação de substâncias spray e partículas, estruturas tridimensionais exigem o posicionamento nos três eixos dos respectivos sensores. As estruturas dependem fundamentalmente da variação do desenho de microcanais, portanto, podem ser facilmente usinadas em conjunto. Escolheu-se a produção de estruturas multifuncionais, portanto, foram feitas adaptações nos desenhos originais, de acordo com a necessidade. Para definir uma estrutura multifuncional capaz de remoção de partículas, foram necessários a simulação e o desenho de uma estrutura ciclone, explicada nos resultados e discussão. Do mesmo modo foi necessário produzir dois leitos fluidizados (partículas sólidas em gás), possíveis de se usar simultaneamente, mas com diferentes quantidades de partículas em cada fluido, que será descrito posteriormente. Essa abordagem é semelhante à proposta por Silva (21) para miniaturização de operações unitárias e a montagem em matrizes para uso em pequenos laboratórios, contudo, Silva utilizou principalmente estruturas planares. A vantagem dessa abordagem é que o fator de redução em estruturas miniaturizadas, ou mesoestruturas, é tal que todos os parâmetros importantes de concepção podem ser escalados diretamente (56). A Tabela 1.1 apresenta esquema das estruturas 3D e resumo de suas funções.

Tabela 1.1 Esquema das estruturas 3D e resumo de suas funções.

Estrutura	Função
<p data-bbox="304 394 738 427"><b>Microcanais tridimensionais</b></p> 	<p data-bbox="839 327 1445 1010">Originalmente desenvolvido como microcoluna cromatográfica, tendo como fase estacionária um filme orgânico depositado por plasma. (57) Posteriormente, pela troca dos filmes finos depositados na superfície do canal, foi utilizado para pré-concentração de VOCs, (58) e também testado como pré-coluna <b>cromatográfica</b>, ou seja, para retenção de compostos (59)O princípio de funcionamento é que o canal apresenta baixa dispersão quando usinado em estrutura 3D, portanto, suas <b>funções</b> podem variar de separação a retenção, dependendo das propriedades do filme (60)</p>
<p data-bbox="475 1032 564 1066"><b>Spray</b></p> 	<p data-bbox="839 1137 1445 1323">Baseia-se na influência de um gás sobre um líquido percorrendo um canal e, para tanto, usina canais tridimensionais seccionados por outro, em linha reta (61)</p>
<p data-bbox="373 1447 671 1480"><b>Spray e misturador</b></p> 	<p data-bbox="839 1547 1445 1827">O mesmo arranjo utilizado para produção de spray pode ser adaptado para a mistura de líquidos, desde que uma terceira entrada seja adicionada ao sistema. A melhor opção para os conjuntos de entradas é que estas não sejam colineares (62)</p>

### 1.2.2 Microbalança de Quartzo - QCM

Um mini lab não pode funcionar adequadamente sem escolha de um detector eficiente. Assim, precisa-se integrar num mesmo conjunto detectores e respectivo tratamento de dados. Dentre os detectores possíveis, a microbalança de quartzo QCM (na sigla em inglês) apresenta algumas vantagens já que tem baixo custo e é de fácil implementação. Além disso, a técnica é adequada para análise de compostos (desde que a superfície do elemento sensor, o cristal piezelétrico de quartzo, PQC (na sigla em inglês), seja modificada, daí a importância de obtenção de filmes adsorventes), partículas e gotas, ou seja, sprays. (52) Observe-se que o equipamento não necessariamente será custoso.

QCM é uma técnica de análise que relaciona a variação de frequência de um cristal piezelétrico de quartzo (PQC) com a mudança em sua massa. É uma técnica com sensibilidade para detectar alterações de massa na ordem de nanogramas em um cristal de quartzo, geralmente com um filme depositado em sua superfície. (63) A Equação 1.1 que descreve o fenômeno, é conhecida como Equação de Sauerbrey (64)

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}}\Delta m \quad (1.1)$$

Onde,  $\Delta f$  é a variação de frequência de ressonância devido a algum fenômeno de variação da massa do cristal, como por exemplo, deposição de filme,  $f_0$  é a frequência fundamental do cristal,  $A$  é a área geométrica piezoelectricamente ativa,  $\Delta m$  a massa de material depositado,  $\rho_q$  a densidade do cristal,  $\mu_q$  é o módulo de cisalhamento.

A instrumentação para uso da técnica é composta de um oscilador que utiliza esse cristal piezelétrico para estabilizar sua frequência de vibração, denominado piezo-oscilador (65) e um medidor de frequência. A frequência de vibração de um piezo-oscilador é aproximadamente igual à frequência de vibração natural do cristal de quartzo. Com a adição de massa (por exemplo, por deposição de um filme ou por processos de adsorção) à superfície do cristal faz-se uma mudança na frequência de ressonância. Dessa forma, pelas medidas das frequências anteriormente e após um

fenômeno, como por exemplo, a exposição a um composto qualquer de um cristal com filme previamente depositado em sua superfície, pode-se determinar as propriedades de adsorção deste filme. (66)

Como abordado anteriormente, devido à elevada complexidade da matriz e a necessidade de detecção simultânea dos múltiplos analitos, por exemplo, amostra ambiental, é comum a utilização de testes semi-quantitativos com conjunto de sensores. Entre as diversas medidas que podem ser realizadas com a matriz de sensores, o uso de microbalança de cristal de quartzo (QCM) é uma configuração vantajosa. A configuração QCM, baseia-se em cristais de quartzo piezoelétricos (PQC), que significa limite de detecção baixo, ampla gama de detecção de reagentes, porém, a desvantagem é ter baixa seletividade, que é um obstáculo na análise de matrizes complexas. Assim, para compensar o problema de seletividade e ao mesmo tempo detectar, simultaneamente, uma variedade de substâncias, a análise de dados em computador de um conjunto de sensores é uma abordagem comum. Além disso, esta abordagem também exige um controle rigoroso da dinâmica dos fluidos no interior do QCM para assegurar a homogeneidade das amostras que chegam às superfícies dos PQCs. O exemplo significativo do uso de conjunto de sensores é o nariz eletrônico.

Em respeito ao uso de QCM para o desenvolvimento de narizes eletrônicos, novamente, uma breve pesquisa no "Google Acadêmico" apresenta uma larga faixa de resultados<sup>3</sup>, incluindo-se aí muitas revisões. Em recente revisão do uso do conceito de nariz eletrônico para a área médica, Wilson (67) indica que, baseado no princípio de funcionamento, QCM é uma das técnicas mais adequadas para o desenvolvimento de nariz eletrônico. O texto cita inúmeros testes para detecção de doenças, incluindo câncer, que usam QCM e, entre eles, a determinação de VOCs na urina usando metaloporfirinas. No início deste século, a revisão de Snopok (68), listava 22 narizes eletrônicos de 16 fornecedores diferentes, sendo sete modelos distintos baseados em QCM. O autor considera como principais motivos para tão grande uso a alta sensibilidade, a possibilidade de recobrimento com camadas sensoras e os vários modos de medida possíveis. Devido à simplicidade e portabilidade da técnica, QCM é útil em algumas pré-separações, como por exemplo, medida de VOCs em perfumes, o que permite avaliar a influência do

---

<sup>3</sup> Para as palavras chave "qcm" e "electronic nose" são 142 resultados para 2014



diluyente no tempo. Assim, o autor acredita que a técnica é um facilitador no caso da análise de misturas complexas e o uso de cromatografia.

Considerando a revisão de Rock (69), tem-se que um *array* (matriz) de sensores, o método clássico de se construir um nariz eletrônico, é o mais comum, mesmo comercialmente. Esse modelo é semelhante aos modelos biológicos de sensoramento e, além disso, a abordagem permite modularidade; por outro lado, é um processo não seletivo, já que alta seletividade em geral corresponde a utilizar sensores não reversíveis, o que não é a premissa original do nariz eletrônico. Para Gu (70) um dos melhores arranjos para detecção de VOCs, tais como os compostos existentes nos vapores de bebidas alcoólicas, é um *array* linear. Além disso, Gu considera que as vantagens inerentes à QCM são grandes, porque, por exemplo, seu concorrente direto, sensores MOS - não mostram a mesma estabilidade térmica, confiabilidade e desempenho em relação à interferentes presentes no ar. James (71) descreveu o QCM típico para ser usado em um nariz eletrônico como formado por cristais de quartzo de 6-8 mm de diâmetro e frequência entre 10 - 30 MHz, e “corte” AT, ou seja, o ângulo em relação ao plano cristalino que favorece menor dependência da frequência em relação à temperatura. Nestas condições espera-se que a variação de 1 Hz corresponda a 1 ng, o que permitiria detecção na ordem de PPB (parte por bilhão).

O uso destes cristais para medir adsorção ocorre desde a década de 60 do século passado e o desempenho destes sistemas tem aumentado continuamente devido ao desenvolvimento de vários recobrimentos para melhorar o limite de detecção. Assim, foram testados recobrimentos baseados em fases estacionárias de cromatografia gasosa e líquida, vários polímeros, entre eles os condutores e as metaloporfirinas, e filmes depositados por plasma. Portanto, devido à grande variedade de possíveis recobrimentos, é virtualmente ilimitado os analíticos que se poderia detectar; contudo o autor, além de enfatizar a importância da reversibilidade para a medida quando da decisão sobre o recobrimento a ser usado, indica que algumas técnicas de deposição são mais efetivas para a produção de recobrimentos reprodutíveis. Assim, spray coating é uma técnica recomendada enquanto recobrimento a base de polímeros é considerado sensível à umidade e temperatura.

Segundo Arshak (72), QCM apresenta resposta rápida (~10s), um bom limite de detecção para VOCs (etanol, n-hexano, acetona), são sensíveis para várias classes de compostos e podem ser seletivos. Por outro lado, tem baixa relação

sinal/ruído, principalmente dependendo do tamanho do cristal além da reprodutibilidade não ser alta. Queralto (73), considera que a precisão do QCM é alta e a análise é ampla, devido à gama enorme de recobrimentos possíveis, mas concorda com os problemas de baixa razão sinal/ruído, sensibilidade à umidade e temperatura e complexidade da circuitaria necessária. Por outro lado, o limite de detecção é ótimo, de até 33 ppb para etanol, 42 ppb para hexano e 100 ppb para etilacetato. A razão da ampla variedade de detecções obtidas com o QCM é o grande desenvolvimento dos materiais utilizados como recobrimento, com nanomateriais representando uma das frentes mais importantes. (74)

A importância do uso de QCM para medida de VOCs está dispersa por uma série muito grande de análises. Por exemplo, a revisão de Baietto (26) a respeito de uso de nariz eletrônico para análise de frutas mostrou vários equipamentos comerciais, baseados na técnica de QCM, que apresentaram bons resultados, especialmente quando o PQC é recoberto com metaloporfirinas. São exemplos, Technobiochip® para determinar a melhor hora de colheita de maçãs; nesse caso o importante é ter uma série histórica de resultados e para criação de modelo computacional. Para definição de quando as frutas estão maduras pode-se usar a detecção de aldeídos após a colheita. Até mesmo o número de cortes que a fruta sofreu durante seu processo de crescimento influência na produção de VOCs, o que também pode ser determinado pelo mesmo equipamento. Resultados similares foram obtidos com laranjas em relação ao seu tempo de estocagem ou para vinho quanto ao tempo de secagem das uvas. Outro exemplo é a análise de danos na superfície de tomates. Processos simples de deposição sobre o PQC, como os por via úmida também podem ser úteis para a detecção de VOCs, como demonstrado por Lopez Casique. (75,76)

A Tabela 1.2 apresenta uma revisão de equipamentos, tanto acadêmicos como comerciais, tentando enfatizar as principais propriedades que poderiam ser usadas em um detector para mini lab. Por exemplo, o equipamento comercial mais completo (17 UFDC-1M-16, [www.excelera.io](http://www.excelera.io)) descrito nessa tabela permite até 02 medidas simultâneas e outros 14 modos de operações (Frequência, *duty-cycle*, formas de ondas (PWM), etc); contudo, não permite variação significativa no posicionamento dos PQCs em contato com o medidor e processador de dados. Assim, apesar de extremamente compacto e mediamente barato, a geometria não adequada para uso em conjunto com estruturas 3D. Vashist revisou os

equipamentos comerciais disponíveis baseados na tecnologia (ver Tabela 1.2) e resultado semelhante pode ser observado para outras configurações. (77)

Para arranjos experimentais acadêmicos a norma é sistemas com alto controle do fluxo e da temperatura, o que geralmente significa válvulas e, provavelmente, bomba. Contudo, deve-se ressaltar, existem arranjos bastante simples, mais próximos do que esse trabalho propõe. Além disso, o QCM pode ser usado para controle de partículas, existindo um modelo comercial desde a década de 80 do século XX (78) que tem um impactador em cascata acoplado, para medida de fração de partículas existente numa amostra. Por outro lado, uso no controle de spray é incomum.

Tabela 1.2- Comparação das características encontradas em equipamentos usados em publicações acadêmicas<sup>4</sup>

<b>Comparação de características</b>	
<b>Arranjos comerciais consagrados</b>	
<b>Empresa</b>	<b>Características</b>
UFDC-1M-16 (79)	Dificuldade de tornar o sistema versátil, por exemplo, quanto ao posicionamento do PQC em relação ao sistema de aquisição de dados.
Q-Sense (80)	Características semelhantes ao anterior
Elchema (81)	Útil para eletroquímica, ou seja, fora do escopo desse trabalho
INFICON (82)	Útil em sistemas de vácuo, para medida de espessura de filmes finos depositados
ElbaTech (83)	Setup para alocação do PQC de difícil modificação. Apenas 4 PQC medidos simultaneamente
Stanford Research Systems (84)	Alto custo e cela de contenção do PQC sem possibilidade de modificação, mais útil na deposição de filmes finos
International Crystal Manufacturing (85)	Produção customizada e microbalança de quartzo, custo alto
QCM Research (86)	Sistema adequado para alto vácuo
QCM lab AB (87)	Pouca informação fornecida inicialmente sobre o equipamento, originalmente desenvolvido para pesquisas espaciais
CH Instruments, Inc. (88)	Útil para eletroquímica
Laptech (89)	Útil para fornecimento de cristais
Sierra Sensors (90)	Sistema microfluídico útil para análises diversas, mas com pouca variação na cela de medida
Eco Chemie (91)	Útil para eletroquímica
<b>Arranjos laboratoriais</b>	
<b>Autores</b>	<b>Características</b>

<sup>4</sup> Foram considerados apenas sensores químicos e fase gasosa, principalmente, além de VOCs como alvo.

Sujatha (92)	Sensor MOS – arranjo simples, mas trabalha em alta temperatura
Chen (93)	Polímero condutor – arranjo simples, mas apresenta alta sensibilidade à temperatura
Zohora (94)	Sensor SAW – arranjo simples, mas circuito complexo
Men (95)	Arranjo simples, baseados em sensores de óxido de estanho (TGS, Fígaro®), mas que requer um setup com sensores de umidade e temperatura para funcionar como nariz eletrônico, além de ventilador para homogeneizar a amostra
Zhang (96)	Arranjo simples, baseados em sensores de óxido de estanho (TGS, Fígaro®), mas que requer um setup com válvulas, bomba e filtros
Li (97)	Chama atenção para a interferência de umidade e temperatura na medida, o que torna o uso de setup simples bastante dificultado, propõe o uso de arranjos com torpedos de gases, controladores de fluxo, válvulas, controles de limpeza de ambiente e temperatura além de amostra padrão, para diminuir interferências
Kimura (98)	Propõe arranjo semelhante
Alstrøm (99)	Propõe arranjo semelhante
Yuwono (100)	Propõe arranjo semelhante
Bachar (101)	Quando comparado a nanotubos de carbono (chemresistors), QCM apresenta pouca interferência de umidade e boa discriminação para VOCs
Jaruwongrungeel (102)	O arranjo é bastante semelhante ao comentado anteriormente, mas não apresenta nenhuma proposta de cela ou modo de contenção de amostra, ou mesmo qualquer medida de partículas
Schneider (103)	O arranjo para soluções líquidas é uma abordagem clássica, com o QCM sendo mantido em uma cavidade selada
Dickert (104)	Apresenta uma montagem de PQC interessantes, uma vez que estes estão conectados entre si, em pares de 3, para permitir diminuição de interferência. O arranjo de PQCs é compacto, mas a admissão de

	amostras não
Escuderos (105)	Arranjo relativamente simples, mas volumoso, uma vez que exige banho térmico
López (106)	Arranjo semelhante ao anterior, porém mais simples e compacto, dependente de um recipiente com PQC e inserção de amostra
Tong (107)	A construção apresenta semelhanças com o projeto deste trabalho, mas a cela de reação é adequada para manipulação de seres vivos
Lin (108)	A construção é comercial (California Measurements, <a href="http://www.californiameasurements.com/html/product.html">http://www.californiameasurements.com/html/product.html</a> ), e adequada à análise de amostras de partículas, e é bastante dependente do uso de impactador em cascata
Giechaskiel (109)	Na revisão sobre análise de exaustão em motores, o autor sugere que QCM não é um bom caminho para análise de partículas nesse caso, porém, também adiciona que testes foram feitos com esse tipo de análise, o que significa que o PQC deve ser mudado para atrair as partículas eletrostaticamente
Adamson (110)	O arranjo comercial apresenta similaridades ao proposto nesse trabalho para análise simultânea de VOCS (ver descrição de estruturas) e não há informação da necessidade de uso de carga eletrostática no PQC
Fukao (52)	Informações sobre controle da formação de spray por QCM são incomuns na literatura, contudo, o autor desse estudo comprovou que seu uso é possível, no caso para controlar um processo de deposição por spray

### 1.2.2.1 Filmes adsorvente por plasma

Um modo de tornar o PQC sensível a determinado grupo de compostos ou protegido de corrosão é pelo uso da deposição de filmes finos. Portanto, a produção de materiais adsorventes, a modificação superficial e a obtenção de filmes finos são importantes processos no desenvolvimento de sistemas de detecção por microbalança e também de dispositivos miniaturizados, como microTAS (111,112) Apesar do grande número de possibilidades para produção de tais filmes (113) neste item comenta-se apenas filmes finos obtidos pela polimerização por plasma, especialmente utilizando-se de plasma DC pela técnica de PECVD, pois estudos recentes (30,114) e num equipamento fabricado especialmente para produção de filmes adsorventes já definiram filmes promissores para deposição em substratos diversos, tais como cristais piezelétricos e estruturas miniaturizadas 3D.

Apesar da importância dos filmes adsorventes há pouca literatura a esse respeito da obtenção destes por plasma; entretanto, nos últimos anos, dois exemplos relevantes são o uso recorrente das deposições de ftalocianina de cobre para detectar compostos orgânicos (115,116) e de TEOS, tetraetilortosilicato, para produção de filmes úteis na detecção de VOCs e umidade (117,118,119,120)

Esta condição de pouco uso de filmes adsorventes obtidos por plasma fez com que um grupo de pesquisa na EPUSP investisse na deposição por plasmas de filmes adsorventes semelhantes aos utilizados em colunas cromatográficas. (121,122)

Estes filmes foram obtidos através de organo-silanos – compostos de silício com radicais carbônicos - como reagentes e podem sofrer modificação para suportar ambientes agressivos, pela deposição simultânea de compostos fluorados (32) Além disso, em alguns casos, obtiveram-se filmes sensíveis à umidade (119) que se mostraram úteis no desenvolvimento de dispositivos miniaturizados, por exemplo, por facilitar a retenção de compostos (123,124)

Os materiais adsorventes em geral têm como principal característica serem mais eficientes quando apresentam desuniformidades, o que cria sítios ativos onde a adsorção é privilegiada. Nesse aspecto a existência de compósitos ou materiais particulados, com dimensões entre nanômetros e poucos micrometros, inseridos em filmes homogêneos, como por exemplo, partícula de ouro em sensor a base de óxido de estanho, é importante. (125,126) O grupo de pesquisa na EPUSP também

produziu filmes com adição de partículas, principalmente amido, criando compósitos que facilitaram a retenção de VOCs. (33)

Quanto aos organo-silanos como reagentes, este trabalho fez uso de hexametildissilazana – HMDS. A facilidade de reação com diferentes superfícies e o alto caráter hidrofóbico torna esse reagente um ótimo modificador de superfície. Na área de Microeletrônica (127) por exemplo, tal reagente é muito usado para mudar as propriedades de adesão da superfície do silício.

Por plasma, a grande facilidade de polimerização que o HMDS apresenta e as diferentes propriedades obtidas em seus filmes, decorrentes das diferentes condições de deposição utilizadas, como por exemplo, potência e frequência aplicadas, fluxo do reagente, permitiram inúmeras aplicações desses filmes, que vão desde modificação superficial para proteção contra umidade (128) a uso óptico pela produção de filmes transparente. (29) A quantidade de radicais carbônicos que permanecem no filme é muito importante para definir suas propriedades; assim, os filmes obtidos com baixa porcentagem desses radicais são úteis na proteção de superfície (129) enquanto aqueles que preservam a estrutura do monômero tendem a ser não só hidrofóbicos (devido à cadeia carbônica saturada) como também resistentes à radiação ultravioleta (devido à reação dos radicais carbônicos) e adsorventes. (121) De modo geral, a composição química desses filmes é influenciada principalmente pela corrente e potência. O aumento da potência e/ou da temperatura na deposição favorece a remoção dos radicais carbônicos, ou seja, aumenta o caráter inorgânico. As propriedades elétricas obtidas nessa condição permitem desenvolver sensores resistivos (130) enquanto reagentes com alto teor de radicais carbônicos apresentam alto índice de refração, o que torna possível o uso em sensor óptico, via interferômetro March-Zehnder. (131)

Esses filmes, quando apresentam grande quantidade de radicais carbônicos, são adsorventes para VOCs. Os filmes são homogêneos, mas a deposição usando DC favorece a formação de pequenos clusters, equivalente a pequenas ilhas que coalescem (30). Além disso, os filmes finos a base de reagentes orgânicos (132) ou de organo-silanos são sensíveis à exposição à radiação eletromagnética e foram feitos testes (30,114) de produção de desuniformidades (formação de compósitos) nestes filmes pelo uso de radiação UVC e de feixe de elétrons. Não se encontrou utilidade para exposição a feixes de elétrons, contudo, exposição à UVC variou o caráter hidrofóbico da superfície, tendo, inclusive, aumentado o número de clusters



inicialmente formados nesses filmes. Assim, um modelo geral para o comportamento do filme é como segue. É bem provável que no filme inicialmente depositado existam pequenas desuniformidades, não notadas mesmo com o uso de microscopia de elétrons secundários. Portanto, o filme formado, apesar de ser contínuo, pode ser descrito como uma série de aglomerados e é provável que a quantidade desses aglomerados possa ser aumentada após a deposição, por exposição à radiação (133) Também é muito provável que tais clusters tenham tamanho reduzido quando se usa feixe de elétrons, feixe de íons (134) ou radiação ultravioleta.

Quanto à radiação iônica, energias tipicamente na ordem de alguns eV a centenas de keV, como às usadas em implantação iônica, são suficientes para que os íons penetrem na superfície dos materiais e criem modificações estruturais. Inclusive em materiais poliméricos a implantação iônica, pode ser usada para modificação molecular induzida por partículas carregadas ao atravessar os materiais e por esse motivo utilizam-se, em geral, íons de gases nobres para a irradiação, uma vez que os átomos de gases nobres são em geral quimicamente inertes para as cadeias poliméricas, favorecendo apenas os efeitos químicos induzidos pela irradiação (135)

A interação da irradiação com feixes iônicos em cadeias poliméricas pode levar o polímero a sofrer fragmentação de cadeia, reticulação e formação de radicais livres. (136,137) Mudanças de propriedades mecânicas, físicas e químicas na superfície/corpo de polímeros são determinados pela magnitude de reticulação, saturação e quebra de cadeias. A reticulação, segundo Trindade (134), aumenta a dureza e retarda a difusão, melhora a resistência a tensões superficiais e piora a solubilidade em solventes químicos.

### **1.2.3 Medidas elétricas**

Para a medida de sensores normalmente tem-se um pré-circuito, que é responsável pelo condicionamento de sinal (72) para que este possa ser enviado até um digitalizador. Para que seja possível fazer a conversão dos sinais com melhor resolução e precisão da medida, estes condicionadores devem ficar mais próximos possível dos dispositivos sensores para minimizar interferências externas, como sinais de rádio e micro-ondas. Para sistemas E-nose (nariz eletrônico) com sensores

resistivos para gases é comum utilização de circuitos com amplificadores operacionais com 1 pA de *Input Bias Current* (96) para sistemas com QCM, já que neste caso o que varia é a frequência de ressonância do cristal, o circuito condicionador utilizado são portas lógicas (138,31)

Existem diversas formas de obter medidas de frequência com sinal em onda quadrada (139) para QCM - que habitualmente tem como medida uma alta frequência (MHz) com uma resolução de 1Hz (140) uma técnica já consagrada é a utilização de contadores, discretos ou CPLD (*Complex Programmable Logic Device*), em cascata fazendo a aquisição de dados por um período de tempo determinado, após este período os valores são registrados e se inicia um novo ciclo de contagens. (141)

## 2 Metodologia, materiais e métodos

Este capítulo apresenta as etapas a serem cumpridas para atingir o objetivo geral e, a seguir, os materiais e métodos necessários para cumprir tais etapas.

### 2.1 Metodologia

Como mencionado anteriormente, este trabalho apresenta três objetivos específicos, que são fundamentais, a saber:

- Construção e caracterização do sistema de detecção
  - Obtenção de filmes finos – e/ou compósitos- com as funções desejadas
  - Testes do conjunto sistema de detecção/filmes em ambientes úmidos e controlados.
- Construção de sistema de admissão de amostras
  - Injeção controlada de amostras com ou sem fluxo contínuo - gás, líquido e particulados.
  - Distribuição uniforme de partículas
  - Distribuição uniforme de fluxo gasoso em estrutura específica para testes com vários detectores.
- Construção de sistema de manipulação de amostras
  - Sistema versátil para manipulação, posicionamento e fixação de mesoestruturas.
  - Testes de conjunto, com medidas em vários pontos distintos e simultaneamente.

Para a construção do equipamento considerou-se a metodologia de projeto e produto. De acordo, com as observações de Pichi (22) que procedeu a uma extensa revisão da bibliografia para a construção de protótipos, ou seja, novo produto, com regras já bem estabelecidas na área de eletroeletrônicos, sugere-se considerar:

- **Requisitos básicos do produto:** necessidades e desejos dos usuários;
- Análises em produtos similares encontrados no Mercado, em relação a:
  - **uso:** para definir requisitos de projeto;

- **desenvolvimento histórico:** para entender equipamentos similares, as tecnologias e os materiais empregados em sua construção, seu design, recursos disponíveis e posição no mercado;
- **estrutura:** princípios de montagem, características mecânicas, etc.;
- **funcionalidade:** características técnicas, aplicações e aspecto funcional;
- **morfologia:** concepção do produto;
- **Resultados das análises:** organizar sistematicamente os requisitos dos usuários e da comparação com produto similar;
- **Estruturação:** ordenar as informações obtidas;
- Descrição do conceito;
- **Projeto:** a partir da descrição do conceito, determinar os parâmetros dos sistemas mecânico e eletrônico e gerar documentação para a construção do protótipo;
- **Prototipagem:** construção e montagem do instrumento, considerando placas de circuitos impressos, painel frontal, estrutura mecânica e interligação eletromecânica, etc.;
- **Verificação:** revisão da etapa anterior, quanto ao desempenho e confiabilidade do produto.

Este trabalho considerou pesquisas (30,32,130,142) cujo objetivo geral é miniaturizar operações unitárias da indústria química para permitir a manipulação de VOCs, tanto para análise como para remoção, reação, etc.

Muito embora muitas das operações unitárias miniaturizadas utilizem amostras na fase líquida, a grande volatilidade destas amostras, em geral, sugere seu uso em fase gasosa, quando o objetivo final é a detecção de algum componente ou mesmo uma classe de compostos, porque a separação, inclusive, torna-se mais fácil. (35)

Considerando-se a manipulação de amostras reais, por sua vez, de modo geral, é necessário o pré-tratamento, por exemplo, para pré-concentração, mas, na maioria das vezes, para remoção de particulados. Outra operação por vezes indispensável, é a mistura de reagentes, para garantir melhora na medida, por exemplo. Essa mistura é mais eficiente se efetuada por spray, principalmente se as

partículas formadas forem pequenas, num processo conhecido como atomização (61,60). Assim, uma série de requisitos deve ser preenchida e foi descrita na Tabela 2.1. onde são listadas as razões para a escolha dos requisitos citados na introdução desse trabalho.

Tabela 2.1 - Justificativas para a escolha dos requisitos do sistema de detecção.

<b>Requisito</b>	<b>Justificativa</b>
Portátil	Para compor, com estruturas miniaturizadas e seu sistema de admissão, um conjunto único e de fácil manipulação.
Amostras gasosas*	VOCs podem ser facilmente manipulados em fase gasosa.
Microanálise	Para ser compatível com estruturas miniaturizadas.
Limite de detecção possível para parte por milhão ou partes por bilhão (ppm ou ppb)	Faixa em que VOCs são encontrados na natureza.
Pré-tratamento/análise de amostras	Muitas amostras precisam sofrer modificações antes de serem enviadas para a detecção.
Detecção/monitoração/medição de compostos orgânicos	Filmes adsorventes obtidos por plasma podem ser usados para detecção na faixa de PPM (30), mas precisam de um transdutor. PQC podem facilmente ser recobertos nessa condição e a área do cristal costuma ser grande, o que facilita inclusive a produção de compósitos, entre eles com o uso de partículas microscópicas.
Detecção/monitoração/medição de partículas**	Algumas amostras podem conter grande quantidade de partículas sólidas e a eficiência de sua remoção precisa ser avaliada. A monitoração pode ser necessária quando se tem conjunto de estruturas (32), para avaliar o comportamento fluídico das estruturas.
Análise simultânea de várias amostras	A análise simultânea é importante para garantir a impressão digital, ou seja, quando se tem vários filmes adsorventes distintos analisados continuamente podem criar uma “impressão digital”

	(104) , além disso, pode ser desenvolvida estrutura (102,100) para manipulação de amostra.
Online (em ambiente)	Medidas em fluxo contínuo (FIA) devem ter detecção rápida; de preferência, com acesso remoto, o que é fundamental inclusive para o ensino (143).
Baixo custo	Sistemas acadêmicos semelhantes não apresentam esse requisito; além disso, para ensino é fundamental baixo custo.

\* - amostras gasosas referem-se à detecção de VOCs apenas, não a todo o conjunto

\*\* - é comum o uso de impactadores para remover partículas

Enquanto o sistema de detecção é essencialmente um projeto eletrônico, outras partes e peças dependem muito de projetos mecânicos. Assim, a estratégia utilizada além das especificidades do projeto eletrônico e a respectiva construção são apresentadas na Figura 2.1. É importante observar que, devido à necessidade de versatilidade, para atender às estruturas 3D, como será abordado em resultados e discussões, os PQC's e respectivos circuitos osciladores são mantidos em separado do sistema de medida, que corresponde a frequencímetro e interface com computador. O número mínimo de cabeças sensoras (PQC e respectivo oscilador) foi definido considerando os filmes já produzidos (30,32) e principalmente em relação a construções 3D, contemplando suas complexidades e prováveis saídas de fluido (35). Assim, o número de cabeças sensoras foi estabelecido em 5, ou seja, se uma das cabeças funcionar como referência (PQC como produzido, ou seja, sem qualquer modificação), 4 pontos ainda poderão ser medidos. A necessidade de um PQC para referência, protegido por encapsulamento metálico de fábrica, advém das interferências de temperatura (144) ou reação/oxidação que o cristal pode sofrer e do circuito eletrônico externo e de oscilação, que trabalham em faixa sensível a ruído. A taxa de amostragem aproximada foi estabelecida em 1 ponto por segundo porque o uso de medidores semelhantes para os fenômenos a serem estudados, tais como adsorção, não mostraram necessidade de maior discretização (32,35,145).

O sistema de detecção é composto de um conjunto de contadores que são interligados de maneira a formar 5 frequencímetros comandados e sincronizados com o auxílio de um microprocessador e um multiplexador. Todos os detalhes da construção desse equipamento estão descritos no item resultados e discussões.

O diagrama completo das fases de desenvolvimento do equipamento está representado na Figura 2.1.

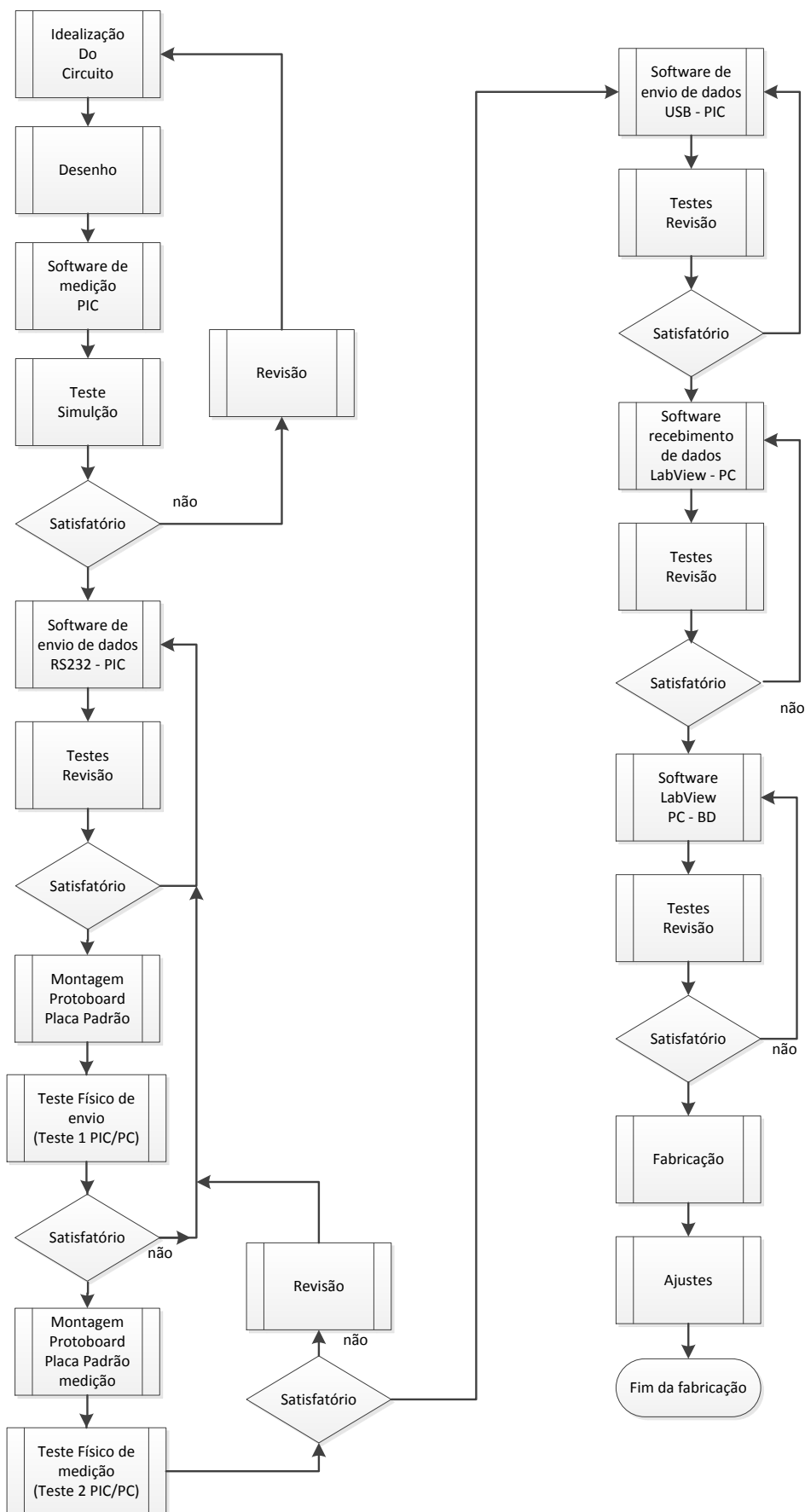


Figura 2.1 - Fluxograma das etapas de construção eletrônica do equipamento de detecção.



Por ser um equipamento de bancada, a alimentação foi estabelecida direta da rede elétrica. O conjunto foi simulado em software (PROTEUS versão 8.0 SP1) previamente à montagem do circuito em bancada, o que gerou o pré-projeto. Esse pré-projeto deve apresentar algumas características (que serão descritas em resultados e discussão) antes de qualquer uso, tais como taxa de amostragem adequada. O pré-projeto que apresenta o desempenho requerido é inicialmente construído em placa padrão e testado em condição agressiva, no presente caso, testes de umidade, o que implica em proximidade com temperatura alta e grande quantidade de vapor de água. Se o teste em câmara climática é positivo, verifica-se sensibilidade na medida de VOCs, o que requer modificação do PQC com filme adsorvente (Figura 2.2).

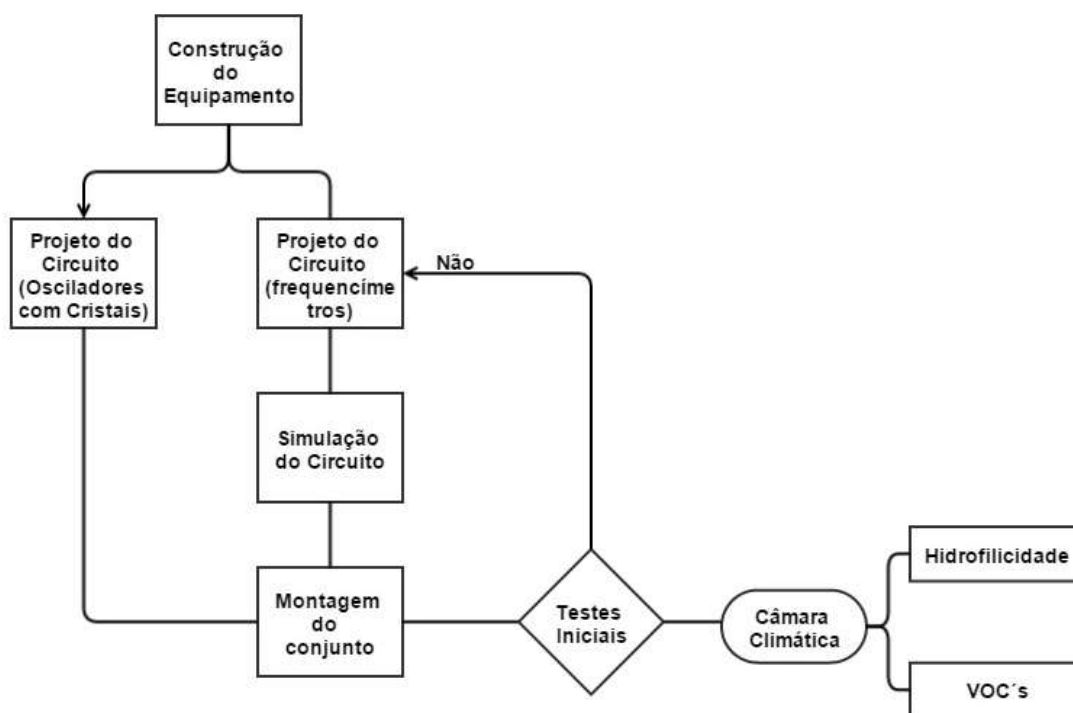


Figura 2.2 - Estratégia utilizada para a construção do sistema de detecção.

O arranjo final, agora usando placas de circuito impresso e acondicionado corretamente, etc. deve ser certificado, ou seja, seu desempenho deve ser checado para verificar se corresponde aos requisitos. Para tanto, faz-se necessária a comparação equipamento comercial, inicialmente visando a calibração, e,

posteriormente, verificando, reprodutibilidade, precisão, linearidade, etc. A Figura 2.3 sumaria estas etapas.

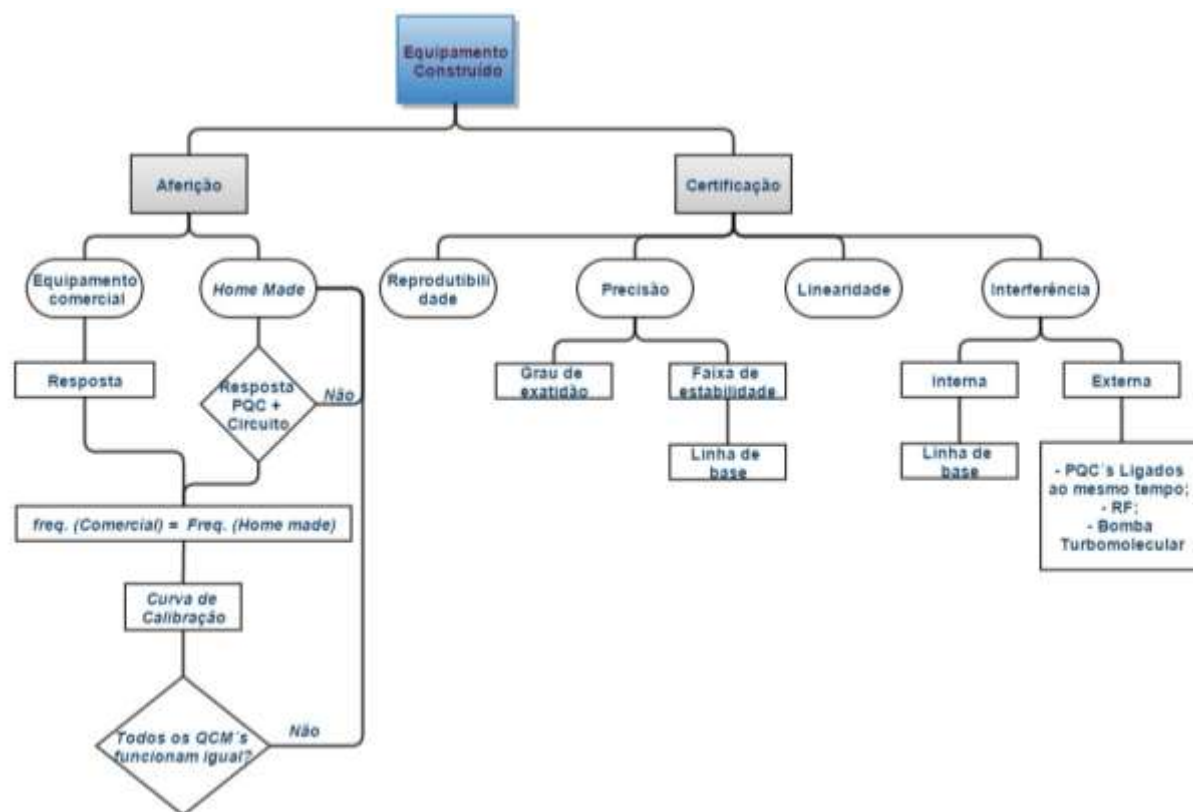


Figura 2.3- Etapas de certificação do equipamento desenvolvido

### 2.1.1 Obtenção de filmes finos-e/ou compósitos-com as funções desejadas

Com a parte eletrônica do sistema de detecção certificada, faz-se necessário testá-la quanto às características como sensor e, para tanto, é preciso depositar filme fino ou compósito com propriedades adsorventes sobre os PQC's. Os filmes a serem depositados, como previamente observado, já foram estudados e analisados, com suas características adsorventes estabelecidas. Contudo, como modificações pequenas em filmes depositados por plasma podem favorecer outras propriedades também requeridas, como por exemplo, resistência à corrosão, um esforço deve ser efetuado para modificação de tais filmes pelo uso de radiação. O uso de radiação já foi previamente avaliado por Hernandez (30) e Jesus (65), mas estes não consideraram o uso de feixes mais intensos, como por exemplo de partículas alfa. Assim, filmes obtidos com um mesmo reagente, mas diferentes devido a tratamentos

posteriores como exposição à radiação, facilitam observar quão sensível o arranjo é para variações nas cabeças sensoras. Tais filmes foram caracterizados primeiramente em silício e, então, utilizados no equipamento de QCM desenvolvido, para determinação de VOCs ou umidade.

O teste de VOCs utilizando mais de um PQC simultaneamente exige um arranjo experimental específico para distribuir rápida e homoganeamente a amostra. Do mesmo modo, a inserção controlada de partículas em amostras para teste (ver Tabela 2.1 - Justificativas para a escolha dos requisitos do sistema de detecção.) exige a construção de um leito fluidizado. Assim, duas estruturas miniaturizadas foram projetadas e construídas para tais fins. A construção de sistema de admissão de amostras em fluxo contínuo (FIA) e de manipulação de estruturas miniaturizadas também se faz necessária, e esta ocorreu de acordo com as regras de projetos mecânicos.

Para o teste do sistema de manipulação de amostras estruturas tridimensionais foram projetadas e construídas. Essas estruturas apresentam características especiais (que serão descritas em resultados e discussões) porque é interesse verificar se o equipamento consegue detectar modificações em estruturas multifuncionais, i.e., com mais de uma operação unitária acoplada. Nessa condição as dimensões são menores e os pontos para detecção em maior número. As funções das estruturas são: separar micro partículas de um gás, para posterior detecção de VOCs na amostra admitida; misturar dois líquidos e formar spray com essa mistura; remover partículas de uma amostra gasosa. Além disso, há estrutura (como comentado anteriormente) para distribuir o fluxo sobre os PQCs. Portanto, o sistema de manipulação dessas amostras, novamente construído de acordo com as regras de projetos mecânicos, foi utilizado em várias configurações, em teste com VOCs para avaliar a sensibilidade do equipamento, em mistura de VOCs com partículas para medir sensibilidade do equipamento para esses dois componentes, etc. e o capítulo resultado e discussões apresenta esquemas de uso o instrumento e respectivo resultado obtido.

## 2.2 Métodos

Esse item aborda os equipamentos/métodos necessários para obtenção das estruturas miniaturizadas e sua simulação para tais estruturas, dos filmes finos e de sua caracterização, além da caracterização do instrumento sendo construído, tanto parte elétrica como filmes depositados.

### 2.2.1 Aspectos construtivos e de simulação das estruturas miniaturizadas

Algumas simulações foram realizadas com auxílio do programa COMSOL Multiphysics 4.2 em PC Core i3-2100, 3.1GHz com 8GB de RAM. Todas as simulações usaram a equação de Navier-Stokes incompressível, fluxo laminar de 5 sccm, em miniestructuras com microcanais 3D e leito fluidizado (partículas em um gás) para encontrar a melhor configuração de inserção de fluidos e consequente comportamento dos fluxos resultantes.

As principais características construtivas das estruturas, que foram usinadas em acrílico ou duro alumínio, são: Testes do Conjunto: Sistema de Detecção/Filmes e Estruturas Miniaturizadas ou Amostras Complexas

- **Microcanal tridimensional:** A miniestructura corresponde a um formato de rosca com seção trapezoidal de 40  $\mu\text{m}$  de profundidade, 100  $\mu\text{m}$  de largura e com 73 cm de comprimento. Portanto, possui 1,4  $\text{cm}^2$  de área e  $1,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$  de volume do microcanal (relação área / volume de  $\sim 1300\text{x}$ ). Esse microcanal é usinado em acrílico, usando máquinas operatrizes convencional, e é selado com um invólucro também de acrílico onde dois capilares formam o sistema de entrada e saída. A miniestructura é selada usando resina epóxi.
- **Ciclone:** nesta estrutura o microcanal é substituído por um perfil em formato cinturado. Foi usinada em alumínio, e é selada usando cola de silicone (simples).
- **Spray:** o microcanal é modificado em seu formato, para permitir fluxos cruzados, novamente usinada em acrílico utilizando máquinas operatrizes convencional.
- **Leito fluidizado:** Corresponde a um recipiente onde partículas são mantidas e podem ser removidas ou misturadas (fluidização) por um gás de arraste.

Entrada e saída do gás é feita por capilares e, portanto, sua otimização é fundamental, já que partículas em canais estreitos apresentam uma série de comportamentos de difícil predição.

- **Manifold:** estrutura usinada em acrílico, permite alocar vários PQC's e simultaneamente inserir uma amostra para medida conjunta. A estrutura é planar e sua concepção bem como seu comportamento fluídico são explicados nos resultados e discussão.

### **2.2.1 Equipamento de Plasma para Deposições dos Filmes Finos (LIMA, 2009).**

Para a deposição dos filmes finos foi utilizado um equipamento que foi projetado e construído em laboratório como parte da tese de doutorado de LIMA (32). Trata-se de um equipamento de plasma DC com eletrodos internos e paralelos, na configuração de tocha de plasma anódico em campos magnéticos (anode magnetic torch). Uma descrição sucinta deste equipamento é feita a seguir.

O anodo tem diâmetro de 80 mm e está posicionado na parte de cima da câmara. Internamente possui uma pequena câmara por onde passa o reagente da admissão central (ou principal), que chega à câmara por pequenos furos, que formam um chuveiro. Esse anodo tem três funções: 1) injetar gases por esse chuveiro; 2) polarização VDC; e 3) confinamento do plasma por meio de campos magnéticos. O catodo (porta-amostras) é refrigerado e possui diâmetro de 210 mm, o que resulta numa relação em área de cerca de 7:1 em comparação ao anodo, adequado para formação de filmes poliméricos devido à baixa concentração de linhas de campo elétrico na amostra. A distância entre eles, mantida neste trabalho em 15 mm, pode ser ajustada. A fonte de plasma é do tipo DC e pode ser variada desde aproximadamente 20 V até 2000 V. Quando da ocorrência de plasma, este é confinado por uma barreira de vidro borossilicato. Uma segunda peça de vidro de diâmetro maior forma uma pequena câmara por onde se distribui o reagente da admissão lateral (ou auxiliar), e este reagente flui por furos em uma peça metálica em forma de anel, num ponto mais próximo à amostra que a admissão principal. Este anel foi denominado por Lima de terceiro eletrodo, pois pode ser polarizado. A admissão de reagentes é feita por um conjunto de válvulas-agulha na parte superior

do reator, e, no caso deste trabalho, não foi usado gás de arraste. Utiliza-se também um conjunto de ímãs permanentes no anodo, para melhorar o confinamento do plasma. Quanto ao sistema de bombeamento, este é feito com bomba turbomolecular e mecânica, e o controle é feito manualmente por um conjunto de válvulas. A medição durante o processo é feita com auxílio de um medidor tipo Pirani, enquanto a pressão-base é obtida com uso de um catodo quente, sendo a pressão de processo ajustada com uma válvula-borboleta.

Os valores típicos da pressão de processo, no caso deste trabalho, foram de 50 a 200 mTorr, e as tensões ficaram normalmente entre 350 e 600 V. A Figura 2.4 ilustra a câmara de reação projetada com todas as suas características em corte e detalhes do ânodo, catodo e eletrodo auxiliar.

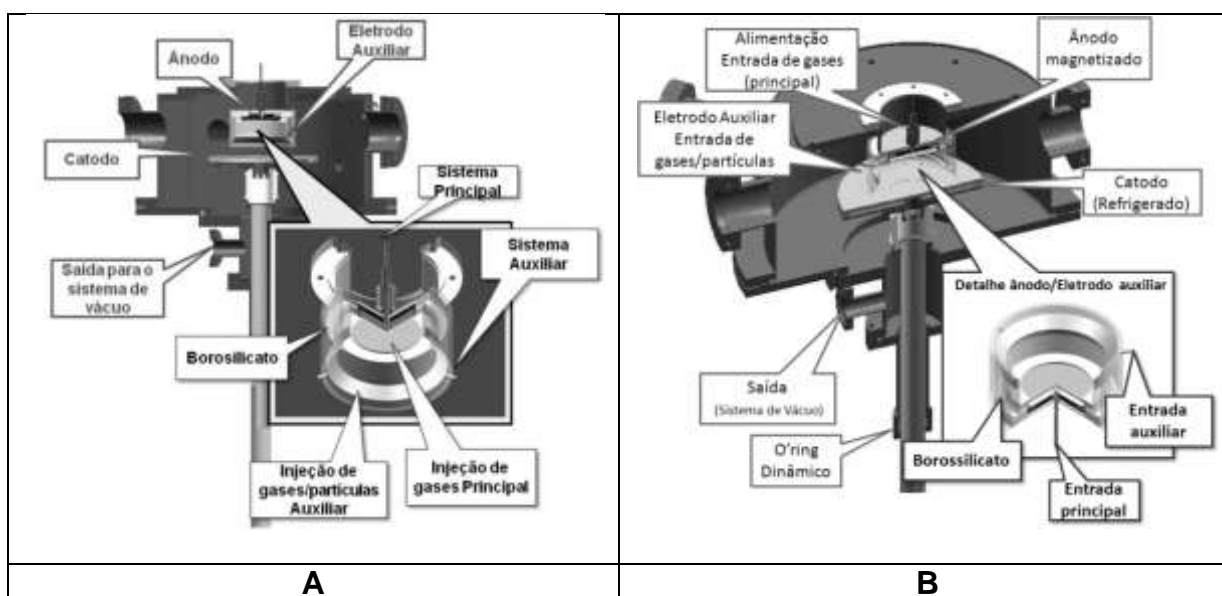


Figura 2.4 - Detalhes em corte da câmara de vácuo projetada e simulada para polimerização em plasma. A) Vista frontal em corte e B) Perspectiva em corte (32).

## 2.2.2 Equipamentos e Caracterização de filmes finos depositados

Após a deposição dos filmes é necessário caracterizá-los e uma série de equipamentos e métodos foram usados. Para identificar espécies químicas polares ou apolares todos os filmes foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR, FTS-40, Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA, EUA) ou análises de RAMAN, usado equipamento do Laboratório de Microeletrônica da Universidade São Paulo (LME-USP), (WITEC, modelo Confocal Raman Microscope Alpha300 R com um laser verde de 45 mW de potência e 532 nm de comprimento de onda),

respectivamente. Para determinar a espessura do filme e a taxa de deposição usou-se o perfilômetro (3030, Veeco Instruments Inc., EUA). Os testes foram efetuados em três pontos das amostras, para verificar a homogeneidade (análise química) e uniformidade (análise física), respectivamente.

Por microscopia óptica (MicroZoom, Baush&Lomb, EUA) verificou-se aspectos superficiais, tais como, resistência a corrosão e hidrofobicidade dos filmes; as amostras mais promissoras foram também analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, NovaNanoSEM 400, FEI, EUA) para avaliar, entre outras propriedades, a planicidade e cobertura da superfície.

A Microbalança de quartzo permitiu determinar as propriedades de adsorção dos filmes e, para tanto, tais filmes foram depositados em cristais piezelétricos de quartzo (PQC) e os cristais confinados em uma câmara de 0,5 L.. O procedimento de teste usou nitrogênio ou ar (máximo de 10 sccm), como gás de arraste, e injeções sequenciais de 10  $\mu$ L de vapor de n-Hexadecano, Ciclohexano, acetona, 2-propanol e água DI, nessa ordem. As inserções de reagentes na câmara têm controle de volume (injeção de insulina, admissão de vapor, máximo de 0,3 ml por inserção o que dá, em média, valores menores de que 1  $\mu$ g de reagente) e ocorre no menor tempo possível. Entre as inserções, a câmara é limpa pela passagem de gás de arraste, por exemplo, nitrogênio. Para essas medidas usou-se não só o frequencímetro desenvolvido nesse trabalho como também frequencímetros comerciais (Instrutherm FD-900, Brasil e HP5335A, EUA), e a variação na frequência do cristal é monitorada com resolução mínima de 1 Hz.

Para avaliação de umidade, o cristal é confinado numa câmara de simulação climática (Espec SU-241, Japão), que foi programada em ciclos de umidade e temperatura. Para os testes, os valores de umidade relativa utilizados foram de 20% até 85%, sempre em patamares com duração de 10 minutos até duas horas, e a temperatura mantida em 25°C. Para teste de adsorção de água com temperatura variável, os valores variaram desde 20°C até 45°C, em patamares de 10 a 45 minutos, e umidade relativa mantida em 50%. A vantagem deste teste, que durou desde algumas horas até um dia inteiro, é que o comportamento do filme pode ser avaliado não apenas no primeiro contato com a umidade (pois pode haver reação química do filme recém-produzido com a água), mas também nos ciclos de umidade ou temperatura subsequentes. Assim, o comportamento dos filmes pode ser analisado tanto com o aumento da umidade ou da temperatura, mas também na

diminuição, ou seja, se houve alteração na composição, retenção de água, a ocorrência de histerese, etc. pode ser observada.

A seguir apresentam-se breves comentários sobre algumas técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho. Eventualmente foi necessário desenvolver uma metodologia própria para aplicação de algumas dessas técnicas, e, nesses casos, estas são comentadas no capítulo posterior (resultados e discussões).

A perfilometria é uma técnica baseada em uma medida mecânica, na qual uma agulha com ponta de diamante percorre uma linha sobre um degrau para obter a espessura deste. (146) Para a obtenção desse degrau é necessário proteger parte da amostra durante a deposição. Todos os filmes logo após serem fabricados passaram por essa técnica.

Espectroscopia de infravermelho e Raman são técnicas complementares, não destrutivas, úteis para análise de materiais orgânicos, e em qualquer estado físico, gasoso, líquido, sólido ou mesmo pó. As informações obtidas pelas duas técnicas são referentes aos modos de vibração das ligações químicas dos materiais estudados, e também dependem do ambiente na qual as ligações se inserem. Assim, não apenas as ligações, como também toda a estrutura do material pode ser avaliada com o uso destas duas técnicas.

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica de caracterização baseada na interação entre uma onda eletromagnética, com comprimento de onda no infravermelho, e a matéria. Quando esta onda interage com a matéria ela pode ser absorvida causando vibração das ligações químicas do material. Algumas partes das moléculas, conhecidas como grupos funcionais, tendem a absorver radiação de infravermelho no mesmo comprimento de onda, independente da estrutura restante da molécula na qual esta se encontra. Assim, existe uma relação entre o número de onda em que a molécula absorve a radiação e o grupo funcional que apresenta. Essa relação permite identificar moléculas desconhecidas através da comparação do espectro de infravermelho com espectros padrões.

A radiação no infravermelho em número de onda menor do que aproximadamente  $100 \text{ cm}^{-1}$ , quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas. As linhas se sobrepõem dando origem às bandas de vibração-rotação, e as observáveis ocorrem particularmente entre  $4.000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$ . A frequência ou o



número de onda de uma absorção depende das massas relativas e da geometria dos átomos além das constantes de força das ligações. (147) As principais informações obtidas em um espectro de infravermelho são as ligações polares existentes no filme.

A técnica de Espectroscopia Raman apresenta como principal característica a capacidade de análise de ligações apolares. Nesta técnica, um *laser* com frequência conhecida é incidido sobre a amostra, excitando os modos vibracionais da amostra e, quando essa energia é emitida, parte dela é mantida nesses modos de vibração, ou seja, a frequência da luz emitida é menor do que a incidente. A técnica depende da polarizabilidade do composto, ou seja, as ligações apolares do material são as mais adequadas para absorver a energia. Uma grande vantagem desta técnica é o fato de que, por se tratar de um *laser*, é possível que uma área muito pequena do material seja analisada, o que torna esta técnica bastante útil para materiais heterogêneos, como compósitos. Diferentemente da Espectroscopia de Infravermelho, quanto mais homogêneo e bem estruturado é o material analisado, mais bem definidos são os picos obtidos.

A microbalança de quartzo já foi abordada nos aspectos teóricos deste trabalho, uma vez que é primordial na construção do sistema de detecção. Contudo, esta também é uma técnica utilizada para caracterização e é importante observar que com esta técnica pode-se determinar, para filmes depositados sobre cristais piezelétricos de quartzo podem ser testados na microbalança de quartzo quanto à adsorção, permeação ou mesmo retenção de reagentes. Utilizando-se água, por exemplo, pode-se avaliar se o filme é hidrofóbico ou organofílico quando se utilizam reagentes orgânicos. Essa técnica tem sensibilidade para detectar alterações de massa na ordem de nanogramas em um cristal de quartzo com filme depositado em sua superfície. (63,66,65)

### **2.2.3 Equipamentos para modificação dos filmes depositados**

As propriedades dos filmes finos, especialmente propriedades de superfície, foram modificadas pela exposição à radiação ultravioleta e a feixes de hélio e argônio ionizados.

A irradiação ultravioleta (UV) é a região da radiação do espectro eletromagnético que possui um comprimento de onda menor que a da luz visível e maior que a dos raios X, com uma faixa específica de 380 nm a 15 nm. Já a radiação ultravioleta de nível C (UVC), também conhecida como UV curta possui comprimento de onda na faixa de 100 nm a 280 nm e é totalmente absorvida pelo oxigênio e pelo ozônio. Esta última radiação é indicada para provocar modificações em compostos orgânicos, tais como polímeros, e, eventualmente, colaborar na preparação de amostras inorgânicas (148).. Foi empregado um aparelho de exposição à radiação UVC constituído por um compartimento fechado, que abriga duas lâmpadas fluorescentes (de dois pinos) de emissão de raios UVC e com 10 W/m<sup>2</sup> de intensidade cada uma, posicionadas a 200 mm uma da outra. O porta-substrato fica posicionado a 100 mm da fonte de luz. O tempo de exposição ao UVC foi de 12h (Figura 2.5).



Figura 2.5 - Compartimento de irradiação de UVC

As superfícies de alguns filmes depositados sofreram irradiações com feixe de hélio ou de argônio ionizados. Para o hélio, foi utilizado um acelerador eletrostático tipo Pelletron-tandem, modelo 5SDH, com "stripper" gasoso (N<sub>2</sub>) para troca de carga do feixe construído pela NEC, National Electrostatic Corporation – EUA, que pode alcançar até 1,6 MV de tensão no terminal. O feixe, na máxima condição de energia,

após o acelerador consiste de  $\text{He}^+$ , com 3,4 MeV de energia<sup>5</sup>. Para argônio foi utilizado o implantador de íons do Laboratório de Implantação Iônica - LIIo do Instituto de Física da USP trata-se de um acelerador eletrostático com potencial máximo de 70 kV e uma fonte de íons do tipo PIG (Penning Ion Gauge), capaz de fornecer extensa gama de feixes iônicos com correntes até dezenas de microampères.

## 2.3 Materiais

### 2.3.1 Reagentes Utilizados

#### 2.3.1.1 Obtenção dos filmes finos

- **HMDS** (hexametildissilazana, Hoechst, EUA, grau industrial): esse reagente, um organo-silano, foi utilizado para polimerização por plasma de filmes finos. Algumas informações técnicas do reagente são apresentadas na Tabela 2.2. Esse reagente, já bem estudado na literatura, teve uma importante função para o equipamento de plasma utilizado, porque foi utilizado como reagente padrão durante sua construção, ou seja, pode ser usado para verificar as condições da máquina. Além disso, neste trabalho teve como função detectar VOCs ou proteger os cristais do efeito de solventes, notadamente água, motivo pelo qual o filme foi produzido.
- **Amido** (10 $\mu\text{m}$  de diâmetro, produzidos na universidade): foi usado como leito fluidizado em câmara de plasma (PECVD) foram depositados junto à deposição de HMDS em substratos de silício e cristais para testes como compósitos.

---

<sup>5</sup> <http://www2.if.usp.br/~lamfi/acelerador.htm>

Tabela 2.2 - Características físico-químicas dos reagentes utilizados para produção de filmes finos.

Reagente	Característica			
	Densidade (g/mL)	Pressão de vapor (mmHg)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Metil-nonafluoro(iso)butil-éter - HFE	1,5	202	-135	61

### 2.3.1.2 Caracterização dos filmes depositados

- **Água DI:** verificação de caráter hidrofóbico dos filmes; Testes de imersão e produção de soluções, por exemplo, para testes de adsorção de compostos orgânicos, etc.;
- **n-Hexadecano** (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> - M= 226,45 g/mol), **Ciclohexano** (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> - M= 84,16 g/mol), **2-propanol** (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O - P.M.= 60,10 g/mol) e **acetona** ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO - P.M.= 58,08 g/mol): para testes de adsorção de compostos orgânicos;
- **Partículas de amido**, 10µm (produzidas na própria universidade): foram utilizadas como traçadores dando validade às simulações e ao projeto do leito fluidizado.

### 2.3.2 Substratos

Como substrato para as deposições foram utilizados diversos materiais:

- **Lâminas de silício**, tipo P, orientação <100>, resistividade de 10-20 Ω·cm (Silicon Sense, EUA), com uma face polida: foram utilizadas para caracterização de praticamente todos os filmes obtidos neste trabalho. As análises dos filmes feitas sobre silício foram: verificação da obtenção de filmes, obtenção da espessura, avaliação da composição química (por FTIR e Microscopia Raman), avaliação do aspecto da superfície por microscopia óptica ou eletrônica de varredura – MEV, avaliação do comportamento hidrofílico/hidrofóbico com a técnica de ângulo de contato e finalmente auxiliando nos testes de traçadores nas saídas das estruturas de pulverização e spray;

- **Cristais piezelétricos de quartzo**, com frequência de 4 MHz (Hosonic, Brasil): foram usados de três maneiras: 1) como cristal "branco", ou seja sem encapsulamento e sem filme depositado; 2) como cristal de referência que é encapsulado para comparação com o branco e os com filme fino e 3) recobertos com filme a base de HMDS. Os PQCs com filmes que apresentaram melhores características foram irradiados com UVC e íons para avaliar e otimizar as características de adsorção.

### 2.3.3 Estrutura Minaturizadas

- **Polimetilmetacrilato** (Plastotal Ltda, Brasil): para construção de estruturas para testes do *manifold*, das estruturas tridimensionais com microcanais, para testes spray, para microcoluna cromatográfica e para misturadores;
- **Duro alumínio** (Dural): para construção da estrutura ciclone.

### 3 Resultados e discussões

Neste capítulo é apresentado o equipamento desenvolvido e as etapas cumpridas para sua produção. Para facilitar a compreensão dos resultados aqui apresentados, o mapa conceitual da Figura 3.1 descreve brevemente tais etapas e suas principais propriedades. Assim, o equipamento construído corresponde a um mini laboratório capaz de manejar, com ou sem em fluxo contínuo, gases e líquidos além da possibilidade de inserir particulados nestes fluidos. Para o correto manuseio dessas amostras gasosas ou líquidas são necessários três sistemas: uma região para a admissão controlada de amostras, outra onde a manipulação produz um efeito desejado, por exemplo, a separação de um componente de uma mistura (gás/partículas), e, por fim, outra região onde se detecta se tal efeito ocorreu. Estas três regiões foram denominadas de sistemas porque são capazes de operar de modo independente. Um exemplo é o sistema de detecção, baseado em microbalança de quartzo (MBQ ou QCM na sigla em inglês), que foi projetado para constatar a existência de partículas no fluido ou a formação de microgotas a partir de líquidos ou mesmo determinar compostos químicos, no presente caso sendo testada apenas a detecção de compostos orgânicos voláteis (COVs ou VOCs na sigla em inglês). Esse sistema também foi utilizado, após sua construção e caracterização preliminar, para avaliação das outras duas partes (admissão e manipulação de amostras), motivo pelo qual será descrito a seguir (item 3.1).

Cada um desses sistemas é formado por dispositivos com função bem definida; assim, o sistema para detecção é formado por uma parte eletrônica para monitorar amplificando o sinal de uma ou mais microbalança(s) de quartzo apropriadamente, e outra com função química, correspondendo a um filme protetor dos cristais piezelétricos de quartzo usados nessa(s) microbalança(s).

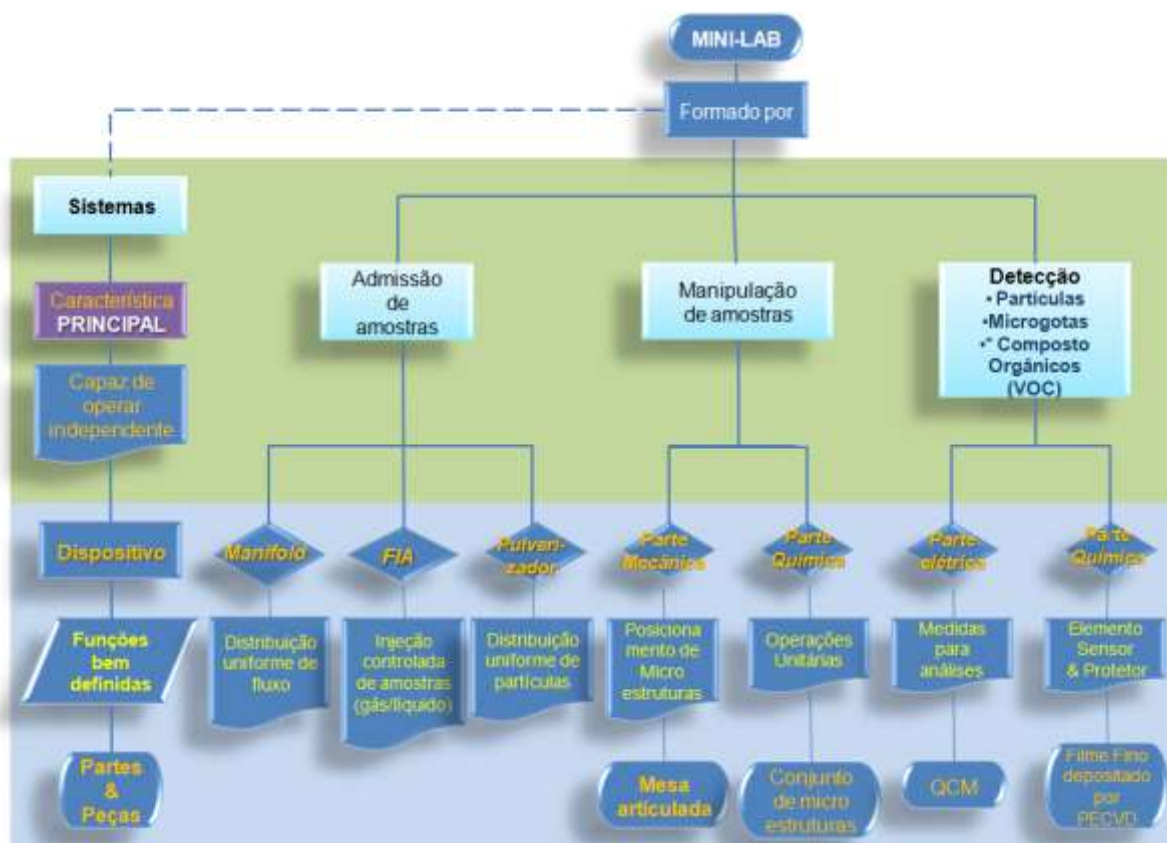


Figura 3.1 - Mapa conceitual do mini lab desenvolvido.

Neste trabalho o filme fino utilizado foi depositado pela técnica PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) e tem como função ou detectar VOCs ou proteger os cristais do efeito de solventes, notadamente água, motivo pelo qual o filme foi produzido a partir de HMDS (hexametildissilazana). Quanto à inserção de amostras líquidas ou gasosas em um fluxo contínuo sem a dispersão significativa destas nesse fluido (*FIA, flow injection analysis*) requer alguns cuidados, como será discutido no item 3.2. Além disso, a distribuição homogênea do fluido em vários pontos de detecção exigiu a construção de um *manifold* enquanto para a distribuição homogênea de partículas significou a fabricação de um pulverizador. As amostras, após a inserção, são processadas em estruturas miniaturizadas, por exemplo, estrutura para separação/retenção de Gás/partículas que foi desenvolvida e denominada ciclone; muitas delas correspondendo à miniaturização de uma operação unitária da indústria química; portanto, é necessária uma parte mecânica que garanta o correto posicionamento destas estruturas, tanto em relação à inserção quanto à detecção. A estrutura em si também tem uma série de exigências para sua construção, como por exemplo, proteção da superfície para evitar corrosão quando

da inserção de líquidos; porém, essa questão não faz parte do escopo desse trabalho, que utilizou em testes estruturas previamente desenvolvidas e testadas em outros trabalhos. A exceção corresponde ao ciclone, como será explicado no item 3.3.1, que foi especificamente construído para esse trabalho, uma vez que era necessário verificar se o equipamento poderia manipular e detectar partículas presentes num gás.

### **3.1 Sistema de detecção utilizando a técnica de microbalança(s) de cristal de quartzo (MBQ ou QCM na sigla em inglês).**

Esse capítulo está dividido em duas partes. Na primeira parte apresenta-se a parte eletrônica do sistema desenvolvido, seguindo as etapas descritas anteriormente na metodologia. Na segunda parte é apresentado o teste das microbalanças construídas para garantir que estas atendem aos requisitos propostos; esses testes demandaram um arranjo experimental para uso em estufa com controle de umidade, como explicado posteriormente. Além disso, para testar as microbalanças, foi necessário torná-las sensíveis a algum composto, no presente caso optou-se com VOCS em ampla faixa de polaridade, o que foi obtido com deposição de filme. Esse filme necessitou ser otimizado, como será explicado posteriormente.

#### **3.1.1 Projeto, construção e testes do sistema de análise de dados para detecção por QCM.**

Como descrito anteriormente, o conjunto de microbalanças deverá detectar compostos na fase gasosa ou reagentes líquidos, na forma de microgotas, além de micropartículas (particulados).

Pensando como um tripé necessário à detecção, ou seja, esse sistema deve ser bastante versátil, eficiente e de baixo custo, buscou-se na literatura os melhores equipamentos já utilizados, tanto comercialmente como em laboratórios, e estudaram-se as vantagens e desvantagens, na tentativa de otimização do mesmo. Outra função importante para o conjunto de microbalanças é que os cristais piezelétricos de quartzo (PQCs) possam ser facilmente manipulados, com



posicionamento em arranjos 3D, onde cada detector é independente, ou seja, permite que informações iguais ou distintas sejam produzidas e enviadas simultaneamente para análise. Portanto, deve ter mobilidade e também compacto, para ser portátil para possibilitar análises em bancada.

### 3.1.1.1 Materiais utilizados na construção do sistema

A parte eletrônica da microbalança(s) é composta por um conjunto de contadores que são interligados de maneira a formar 5 frequencímetros comandados e sincronizados com o auxílio de um microprocessador e um multiplexador. Este componente calcula o valor de frequência de cada canal de entrada e envia por meio da comunicação USB para o computador. O material utilizado para sua construção é descrito a seguir.

Para a contagem da frequência foram utilizados, diversos tipos de componentes eletrônicos, tais como, resistores, capacitores e alguns circuitos integrados (CI's). Estes últimos (CI's) são os que requerem maior atenção, dada a complexidade do equipamento para medir frequência. Além disso, a escolha de componentes especiais é necessária, pois deverão suportar altas frequências, acima de 20 MHz. Os principais componentes da placa são descritos a seguir:

- **Contador 74LS393:** contador binário de 4 bits, utilizado para fazer a contagem dos pulsos da oscilação do circuito oscilador. Após contagem, proporciona saída binária, de 0 a 15, representada em 4 bits ao microprocessador;
- **3-State 74LS541:** *buffer* com três estados lógicos, utilizado para controle do byte a ser lido pelo microcontrolador. Recebe o sinal de um byte na sua entrada e transmite este sinal condicionalmente ao valor que se encontra no seu pino de controle. Este CI é de extrema importância para ligar todos os bytes dos contadores no mesmo *port* do microcontrolador, desta forma reduzindo a quantidade de pinos de entrada necessária para ler o valor dos contadores.
- **Microcontrolador PIC 18F4550:** responsável pelo controle do circuito contador e comunicação com o computador através de uma comunicação do tipo USB. A rotina que foi inserida faz a contagem de 1 segundo; neste tempo

ele envia sinais para o multiplexador de forma sincronizada para este fazer as seguintes operações:

- Parar de receber o sinal dos circuitos osciladores;
  - Mandar sequencialmente os valores dos contadores passando pelos 3-*Stat* até a recepção de cada byte pelo microcontrolador (cada conjunto de 3 CI's de contadores forma uma leitura de frequência);
  - Zerar os contadores.
- **Multiplexador 154:** em conjunto com o microcontrolador e o 74LS541 é responsável por sincronizar a leitura dos contadores. Este recebe um *nibble* do microcontrolador e seleciona a porta de controle de um 74LS541 para este enviar os bytes dos contadores para o microcontrolador.

Feita esta sequência, este componente calcula o valor de frequência de cada canal de entrada e envia por meio da comunicação USB para o computador, e faz isto em um ciclo contínuo, desde que esteja com a comunicação sem erro caso contrário é indicado por LED vermelho na parte frontal do equipamento. No Item 3.1.1.3.2 (Simulação do oscilador e contadores) apresentam-se detalhes da simulação e ligação elétrica dos componentes.

Este modelo é bem versátil, pois possui como características 36 portas configuradas como entrada e saída, 75 instruções (83 instruções contando o set de instruções estendido), quatro *timers*, conversores analógicos de 10 bits, dois módulos CCP (*Capture, Compare e PWM*), entradas analógicas e comunicação do tipo USB integradas ao seu hardware e diversos recursos adicionais. Na Figura 3.2 temos a disposição dos pinos do modelo utilizado. (149)

## 40-Pin PDIP

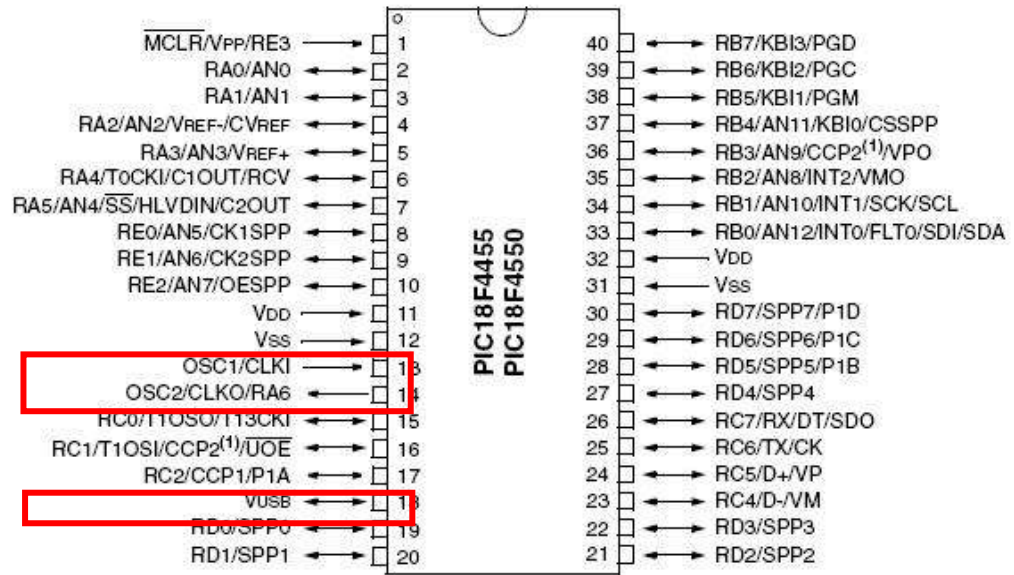


Figura 3.2 - Pinos PIC18F4550. Fonte: <http://ww1.microchip.com/downloads/en/devicedoc/39632c.pdf>

Para o seu devido funcionamento, foi adicionado um cristal oscilador de 20 MHz nos pinos 13 e 14, com capacitores cerâmicos do tipo disco de 22 pF, para fornecer uma velocidade de *clock* alta e precisa, também foi adicionado um capacitor de 470 nF multicamada cerâmico no pino 18 (VUSB), este se faz necessário para assegurar que o nível de tensão do canal de comunicação USB permanecerá constante (150,151) a ligação destes componentes externos é demonstrada na Figura 3.3. Na alimentação dos CI's, foram adicionados capacitores de 100 nF, bem próximos aos pinos VDD e VSS.

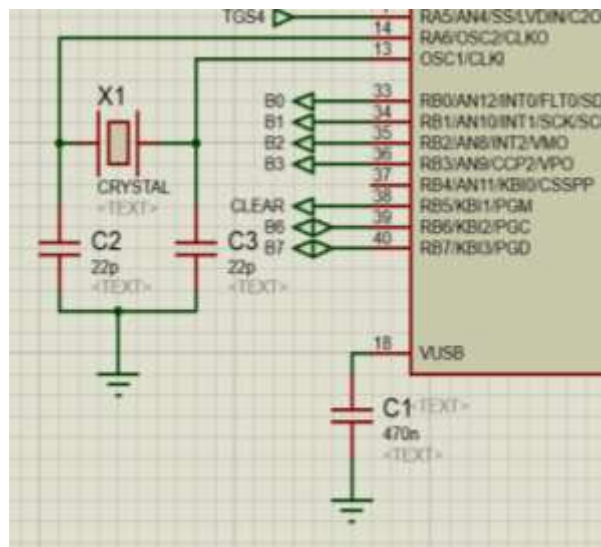


Figura 3.3 - Detalhe da ligação do cristal e capacitor Vusb.

Para desenvolvimento dos programas do PIC foi usado o software CCS-C versão 5.008, ele fornece um conjunto de ferramentas completo e integrado para desenvolvimento e depuração de aplicações embarcadas em execução no PIC Microchip® MCUs e dsPIC® DSCs.

Todo circuito foi desenhado e simulado com auxílio do software PROTEUS versão 8.0 SP1 dentro de uma máquina virtual com sistema operacional Windows XP de 32bits e com máquina real com Windows 8 64 bits, 8G de RAM e processador i7. A importância da simulação de circuitaria eletrônica é que tende a evitar erros de conexão elétrica e programação. Para a gravação e testes dos protótipos foi usado o hardware de gravação da SmartRadio, multiprog, e como programa de envio do código. hex, gerado pelo CCS-C, o PicKit2 da Microchip versão 2.61.

Os protótipos foram construídos em placas de circuito impresso no laboratório de processos de placa de circuito impresso da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, utilizando processos litográficos<sup>6</sup>. A placa final foi feita pela empresa Tec-CI Circuitos Impressos.

Para alimentação, foi utilizada fonte chaveada de 5V de tensão e 2A de corrente em conjunto com capacitores eletrolíticos de 1000  $\mu$ F e capacitores cerâmicos bem próximo a cada CI de 100 nF.

Para medições e testes durante a construção foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Multímetro minipa ET-1001, para teste de continuidade e valores de tensão.
- Osciloscópio digital tektronix de 100 MHz e 1 GS/s, modelo TDS220, para verificação dos circuitos osciladores.
- Frequencímetro minipa MF-7240 do instituto de física da USP, para comparações e testes preliminares.
- Frequencímetro de 10,5 dígitos HP 5335 da Escola Politécnica LSI-USP, para aferição e certificação do equipamento desenvolvido.
- Ferro de solda de 60W e liga de estanho da marca best contendo em sua composição 60% estanho e 40% de chumbo com 1mm de diâmetro, para montagem dos componentes.

---

<sup>6</sup> Uma parceria realizada com a Profa. Dra. Ana Neilde R. Silva.

No desenvolvimento do software do computador que recebe os dados e os armazena foi usado o software orientado a fluxo de dados LabView versão 2013 (*National Instruments Corporation*).

### 3.1.1.2 Projeto

Para realizar medidas de QCM, foi projetado, simulado e construído um equipamento de detecção composto de um conjunto de 5 contadores interligados para comandar e sincronizar 5 frequencímetros (Figura 3.4). A exigência era que essa interface fosse rápida da ordem de no máximo 1 segundo. Deveria ser versátil com comunicação do tipo USB e custo baixo.

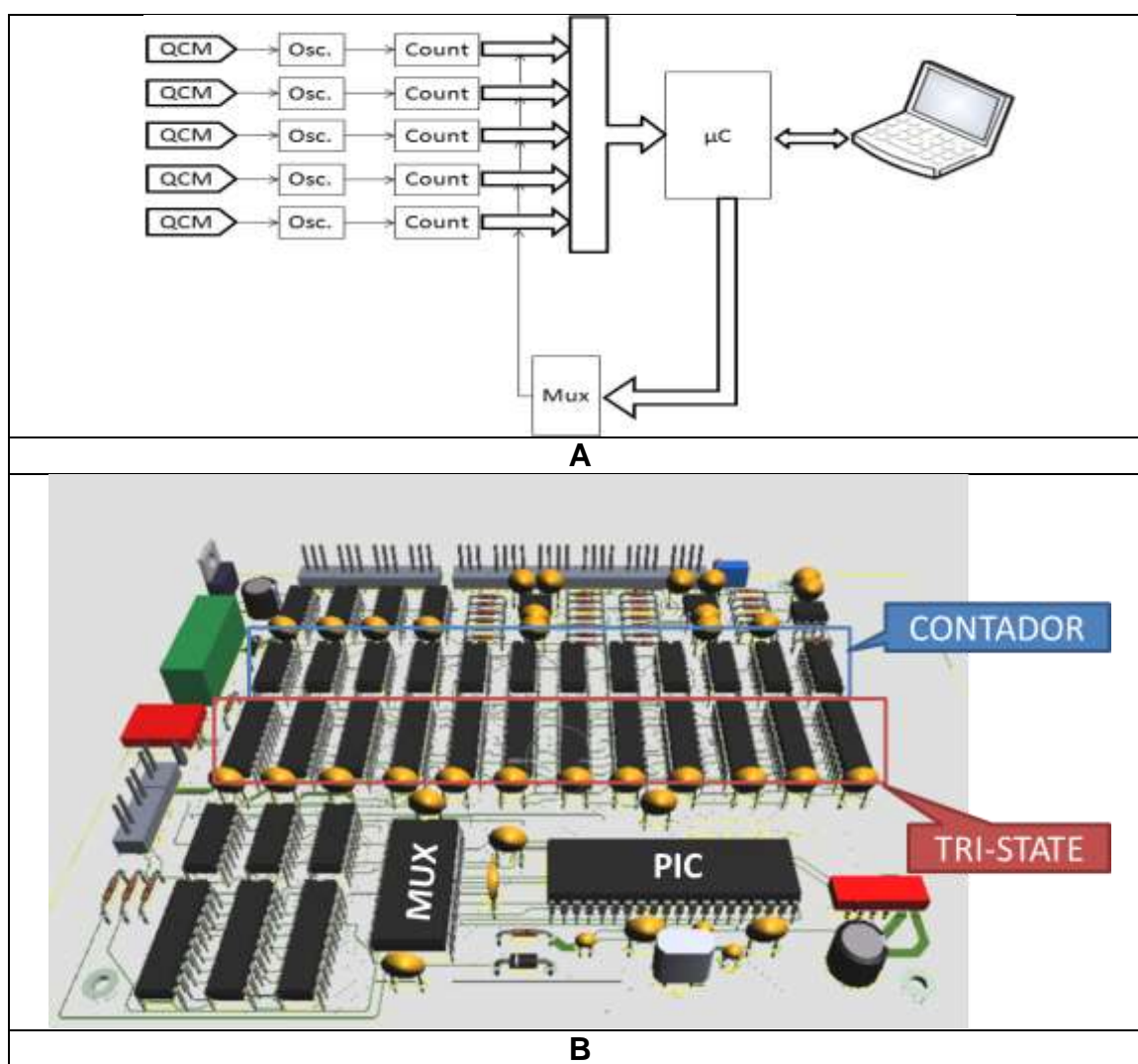


Figura 3.4 - Ilustrações A) Diagrama de bloco do circuito proposto para controlar 5 QCM e B) ilustração computacional da placa do protótipo.

### 3.1.1.3 Simulação elétrica

O equipamento para medição dos sensores foi idealizado e simulado no PROTEUS. Este software permite que os componentes programáveis como microcontroladores de diversas famílias sejam carregados com programas compilados com extensão “.hex” do software para desenvolvimento de códigos como o CCS-C que foi utilizado neste trabalho, possibilita que os circuitos eletrônicos sejam interconectados fazendo uma simulação elétrica e lógica do funcionamento do diagrama desenhado.

As simulações foram feitas e testadas em diversas etapas, possibilitando melhor entendimento e compreensão do circuito e sistemas lógicos embarcados. Para o desenvolvimento do software, também foi executado, utilizando a mesma técnica. Para cada etapa foi feito um programa curto para testar as funções básicas.

Os programas que foram compilados usando CCS-C, geram vários arquivos com extensões e funções diferentes. No nosso caso é de interesse o que tem extensão “.hex”. Com o Proteus aberto e com o microcontrolador já inserido no “Sheet”, basta um duplo clique sobre o componente para abrir a janela semelhante à vista na Figura 3.5A, e quando selecionado em “Program File” deve selecionar o arquivo como na Figura 3.5B.

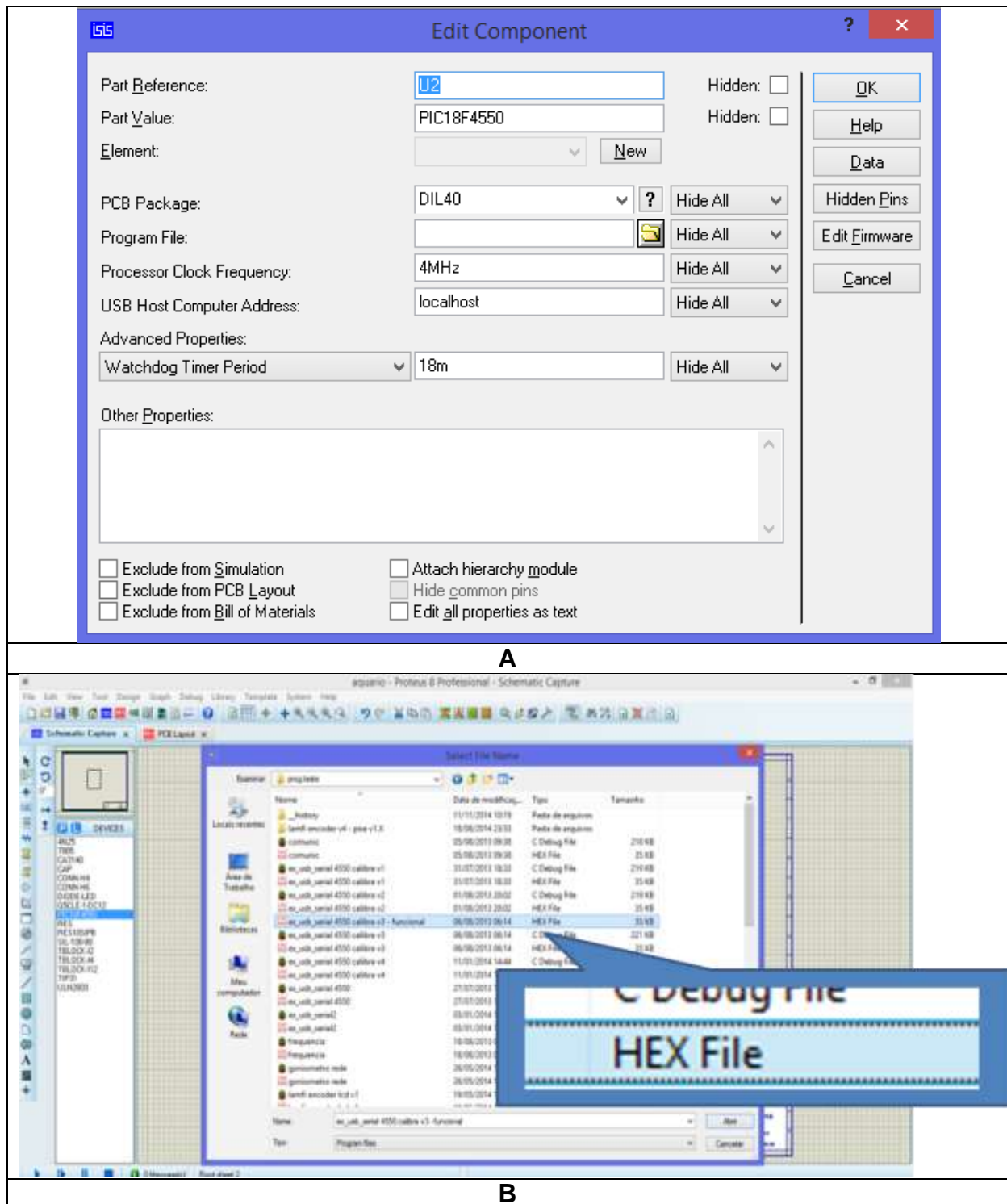


Figura 3.5 - Como inserir um código para simular no Proteus. A) Edit Componente, B) Seleção do arquivo .hex de Program File.

A seguir são descritas algumas etapas de simulações por tema, tentando assim facilitar a compreensão e detalhar pontos essenciais do projeto.

### 3.1.1.3.1 Simulação de Comunicação dos dispositivos

As primeiras simulações foram realizadas utilizando a porta serial USART (*Universal Synchronous/Asynchronous Receiver/Transmitter*) do microcontrolador e ferramentas embutidas no próprio Proteus. Para isso foi usado o "VIRTUAL TERMINAL" da aba "INSTRUMENTS" (Figura 3.6).

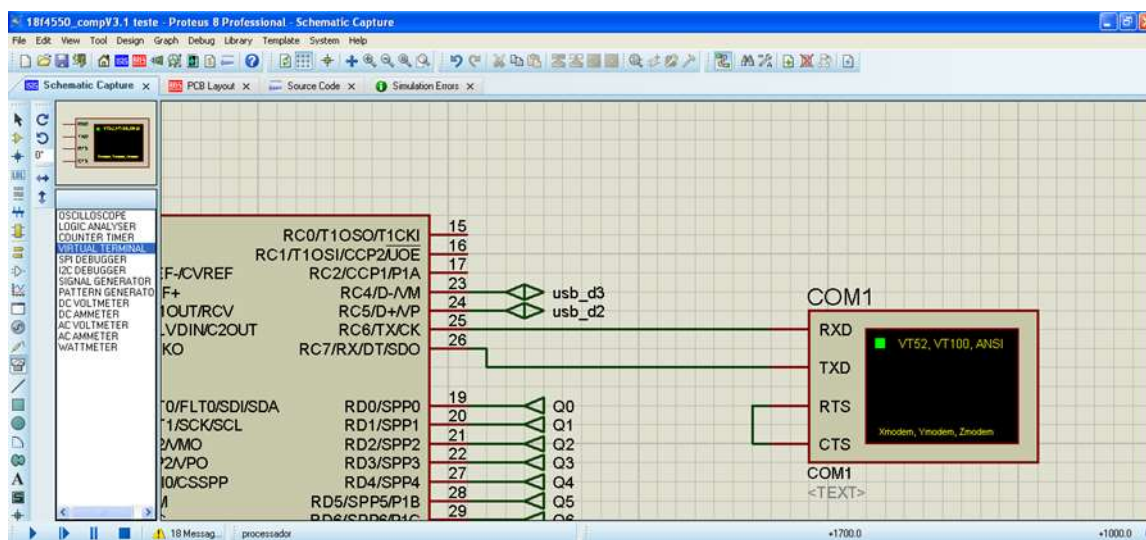


Figura 3.6 - Virtual Terminal do Proteus, simulação usando UART.

Com um duplo clique é possível mudar suas configurações, podendo assim configurar com a taxa de bits por segundo de 9600, 8 bits de dados, um stop bit e sem paridade como na Figura 3.7.



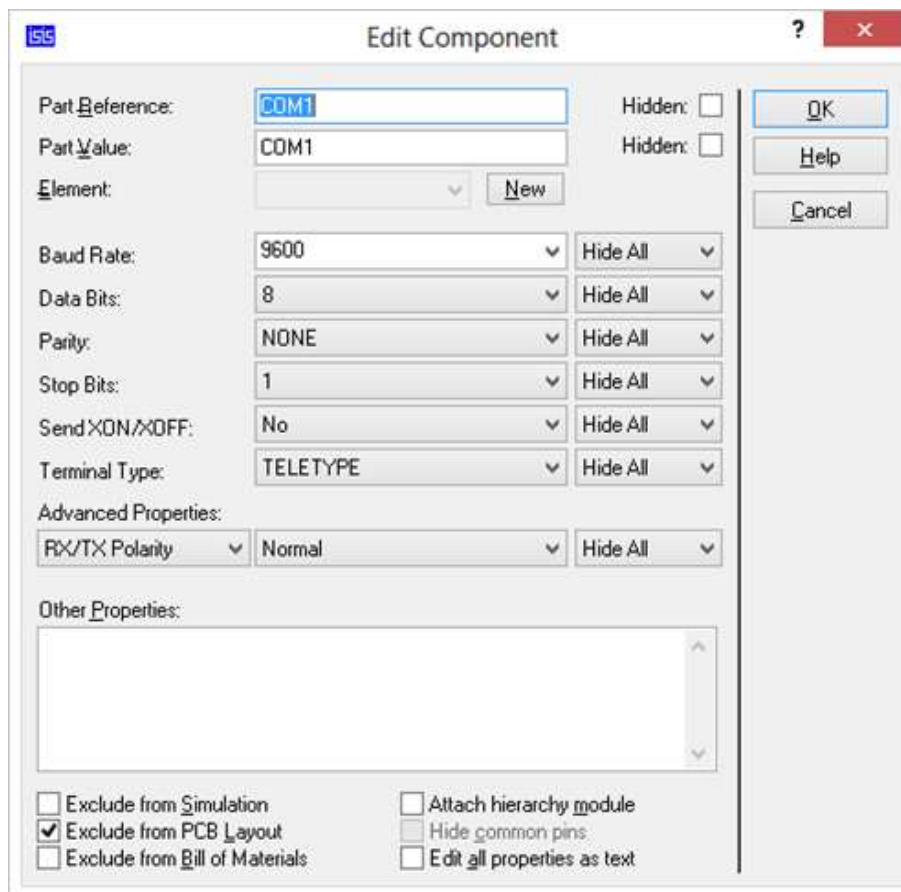


Figura 3.7 - Tela de configuração do Virtual Terminal.

Quando simulado, o PROTEUS abre um terminal de comando que imprime todos os caracteres recebidos pelo pino RXD do VIRTUAL TERMINAL e transfere qualquer caractere digitado no teclado para o pino TXD do VIRTUAL TERMINAL. Neste terminal pode-se interagir com os dispositivos simulados (microcontrolador) e verificar se estão funcionando corretamente. Este método permite fazer correções de lógica e ligações elétricas virtualmente, evitando erros grosseiros no projeto. Na Figura 3.8, pode ser visto um exemplo da tela do *Virtual Terminal* quando o aplicativo está em execução.

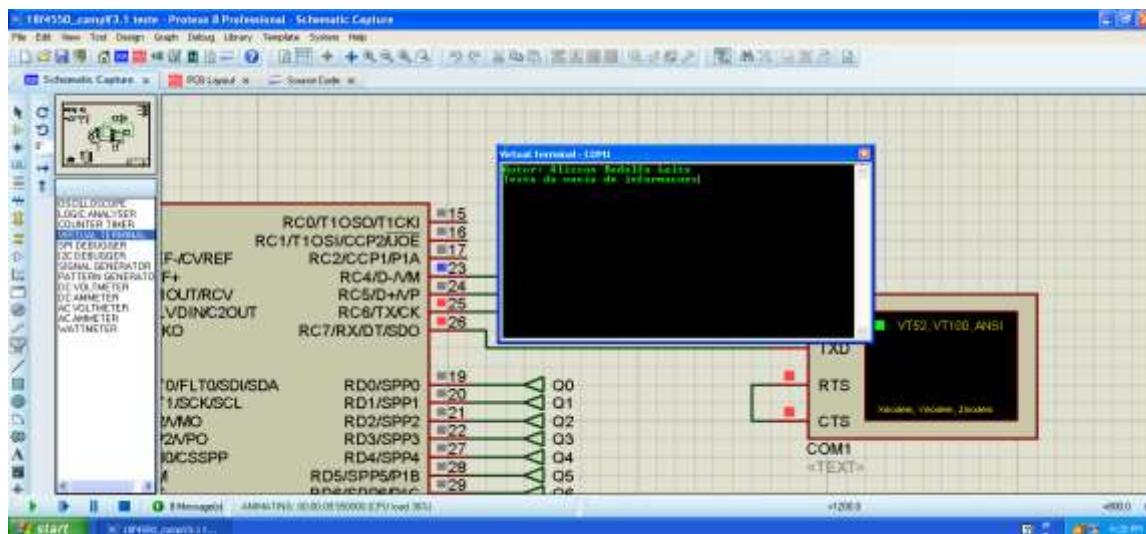


Figura 3.8 - Demonstração da Tela do Virtual Terminal quando simulado.

Os primeiros testes de comunicação do microcontrolador com programas externo ao Proteus foi executado com a ferramenta COMPIM do Proteus (Figura 3.9) e *HyperTerminal* do Windows XP que pode ser acessada em iniciar - todos os programas - acessórios - comunicação, uma ferramenta semelhante para sistemas operacionais distintos pode ser o Putty (<http://www.putty.org/>).

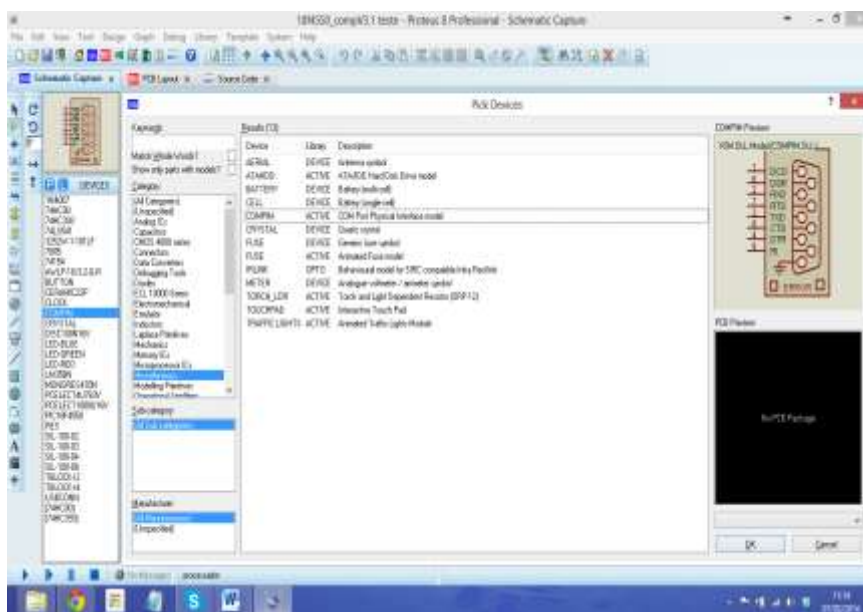
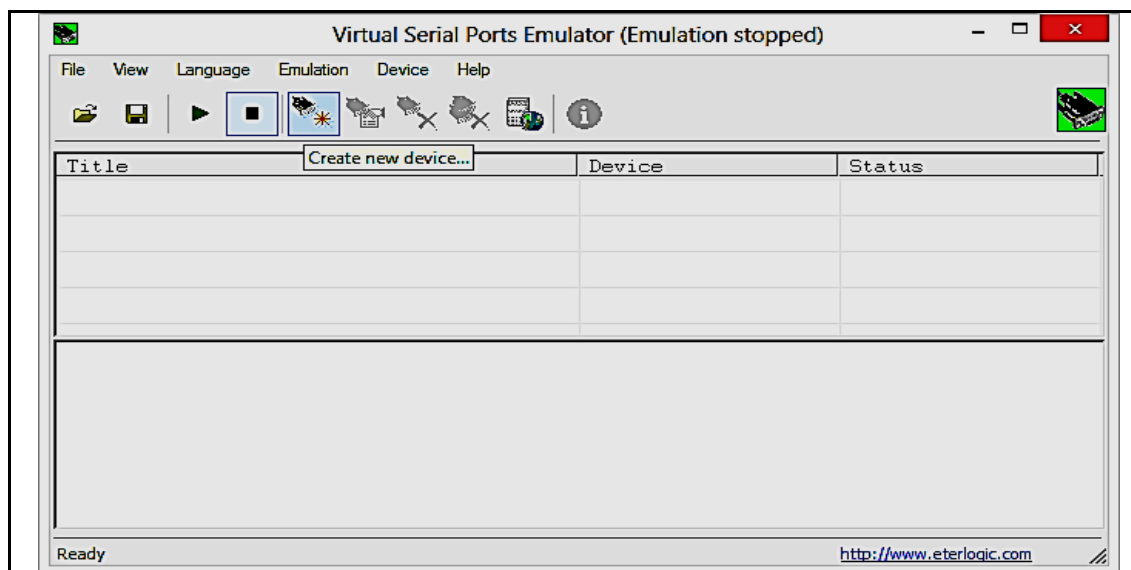


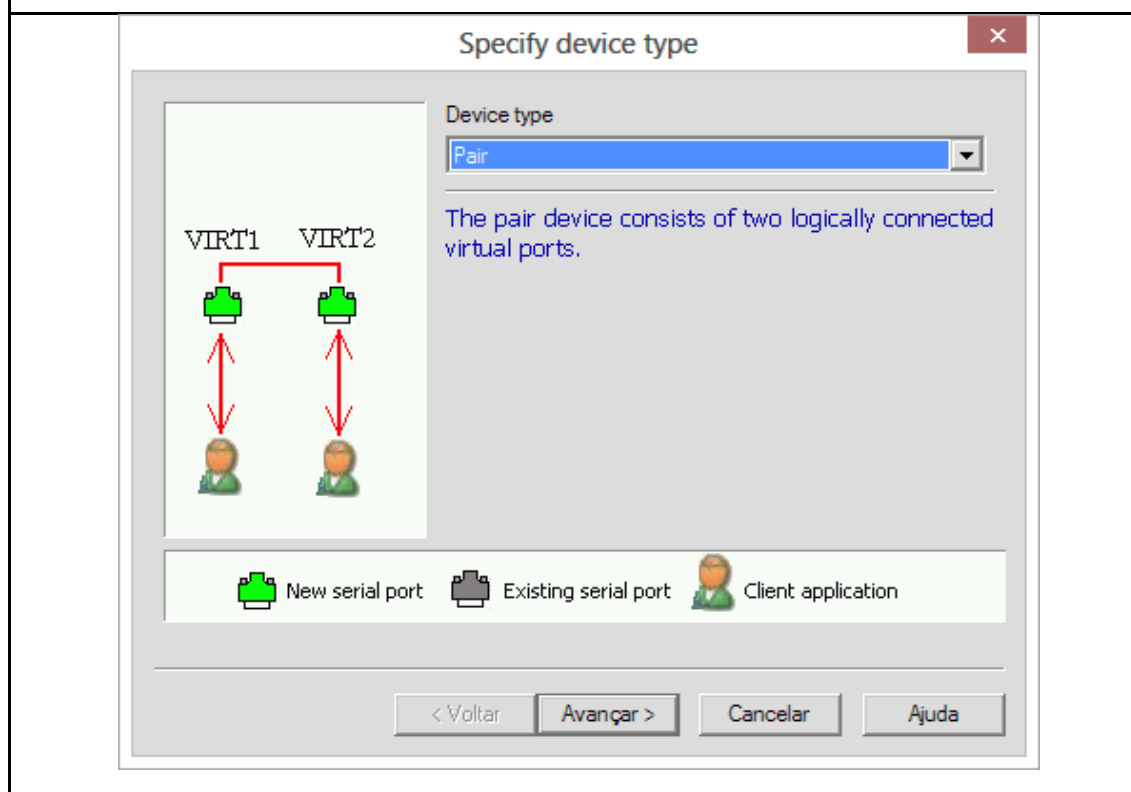
Figura 3.9 - COMPIM do Proteus, ferramenta para comunicar com portas do computador e outros softwares.

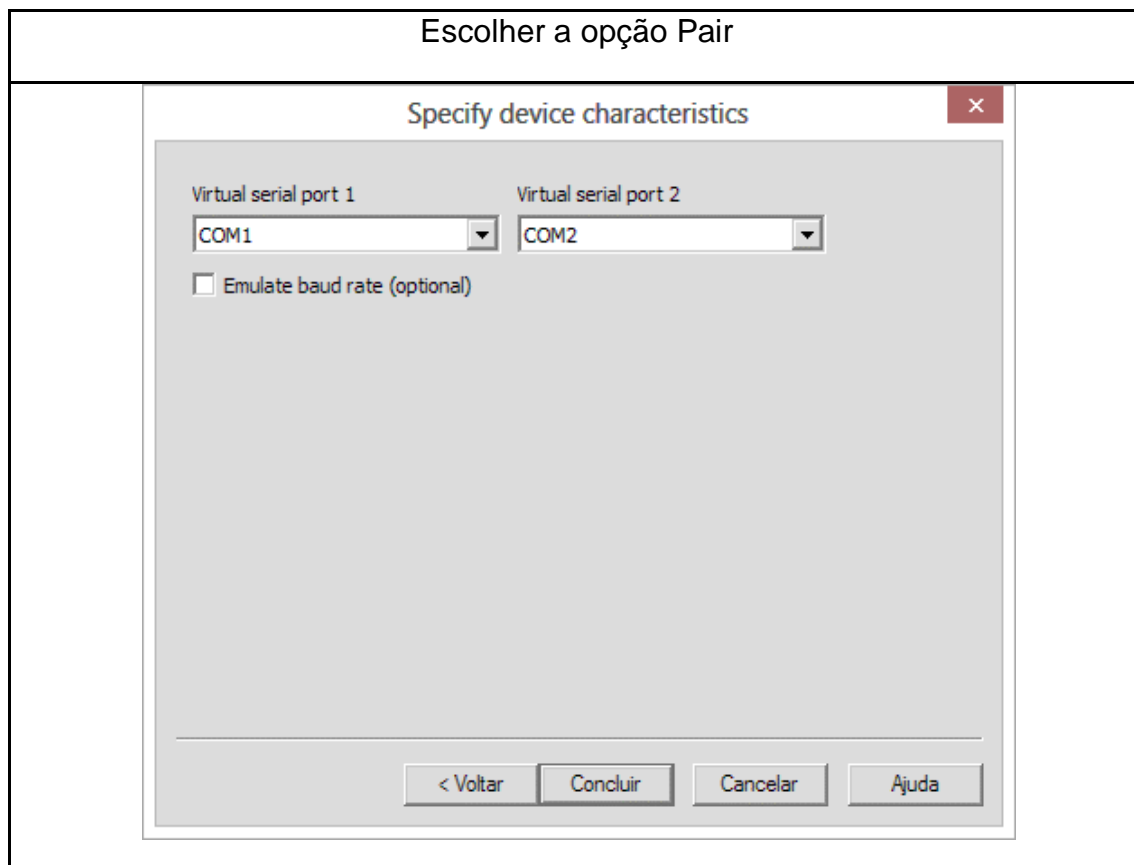
Para que um software se comunique com outro simulando um equipamento externo e o Proteus simulando uma placa eletrônica conectada externamente ao computador e este lendo os dados da placa por uma porta serial (primeira etapa),

depois como porta USB (segunda etapa), foi instalado o *Free Virtual Serial Ports Emulator*. Com este software foi possível simular a interface de comunicação, criação e interconexão de portas reais e virtuais. Na Figura 3.10, pode ser acompanhado um exemplo de criação de portas de comunicação virtuais. Depois de instalado deve criar duas portas virtuais que sejam conectas internamente proporcionando o envio e recepção de dados nas duas portas de comunicação virtualmente (152,153).

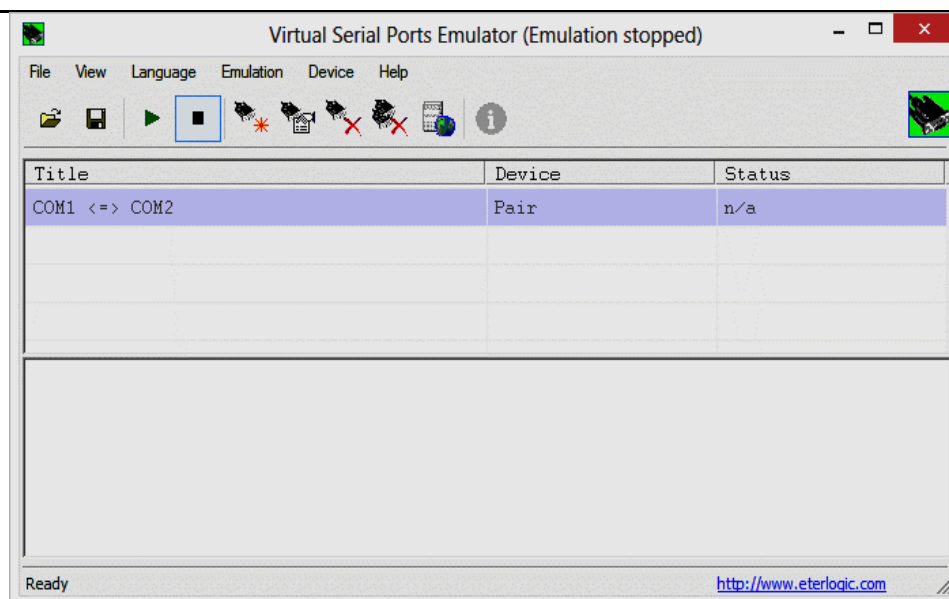


Clicar no botão criar





Determinar a numeração das portas virtuais, nesta etapa deve-se tomar cuidado com conflitos existentes e determinar uma numeração igual à do Proteus do componente COMMPIN, e a outra igual à porta que o programa de leitura irá receber os dados (Putty, HyperTerminal, LabView, entre outros)



Aparência após as portas criadas

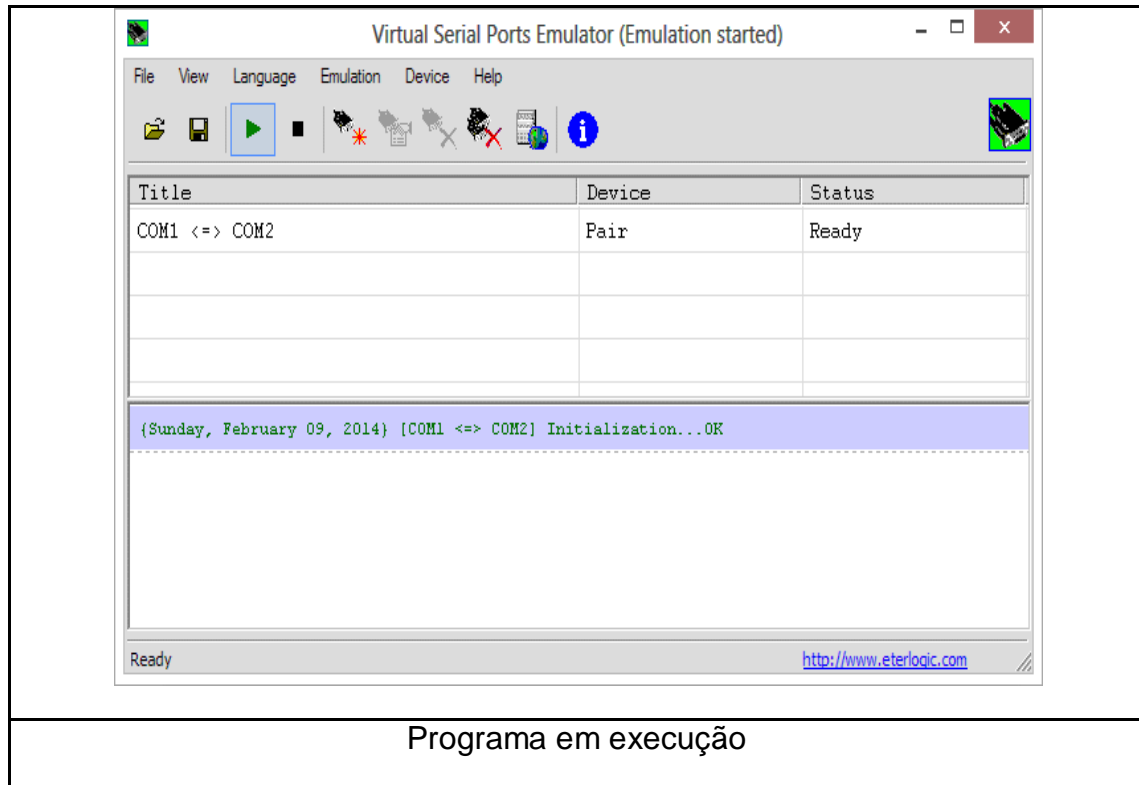


Figura 3.10 - Passos para criação das portas de comunicações virtuais.

Para verificar se as portas virtuais foram criadas corretamente, basta ir ao Gerenciador de Dispositivos (*Device Manager*) (Figura 3.11A) do Windows em Portas (COM e LPT). A Figura 3.11B mostra as duas portas criadas COM1 e COM2, lembrando que o Free Virtual Serial Ports Emulator deve estar em execução (Figura 3.10), tanto para a verificação quanto para as simulações de comunicação entre software/dispositivos.

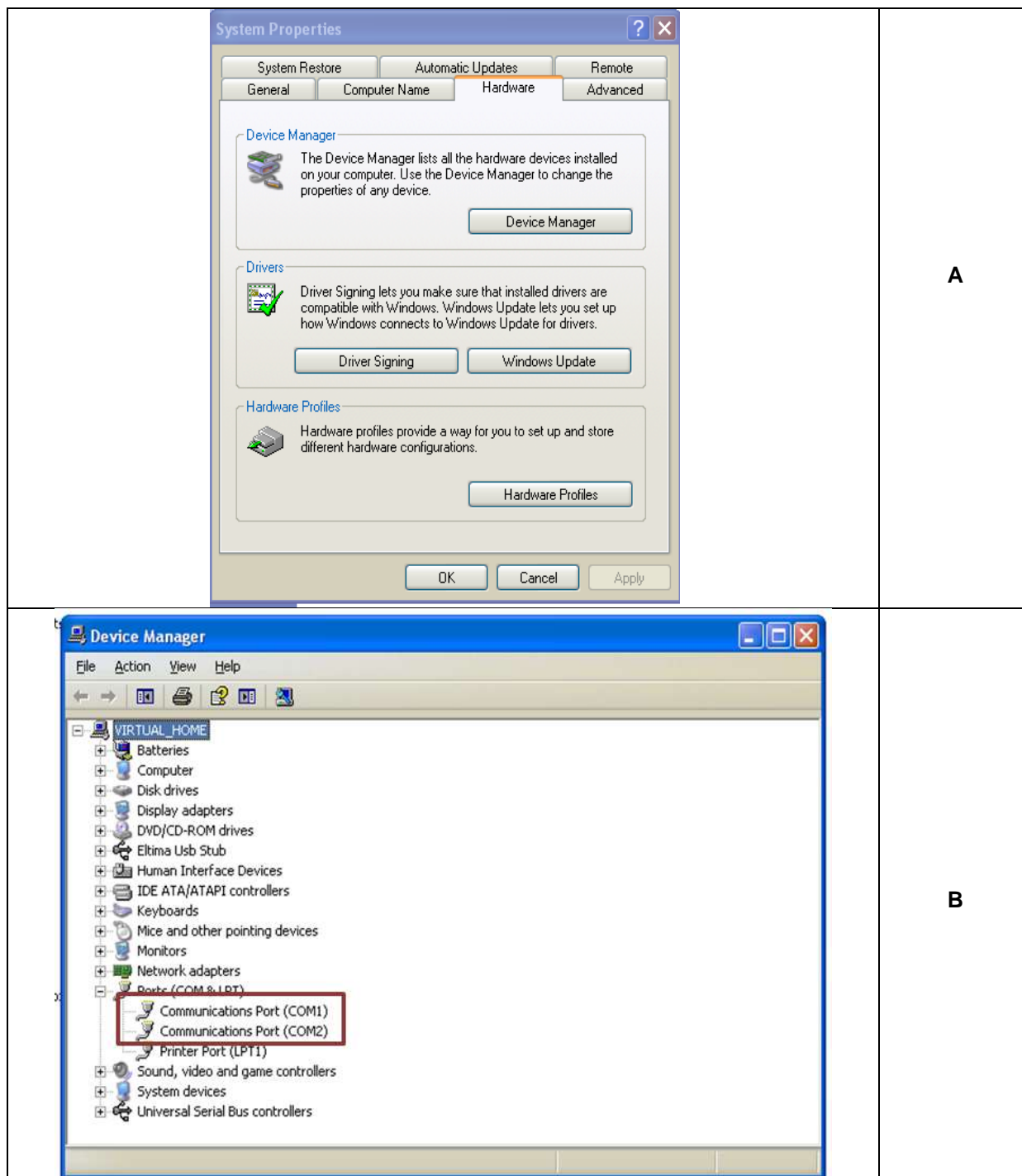


Figura 3.11 - A) Device Manager B) Portas simuladas pelo Free Virtual Serial Ports Emulator.

Estando essas configurações feitas, basta abrir o HyperTerminal e fazer as configurações de Baud Rate, Stop Bit, Controle de Fluxo e Paridade semelhante aos dos outros softwares.

Para a segunda etapa da simulação de comunicação (USB), foi utilizada a ferramenta do Proteus USBCONN (Figura 3.12A). Esta ferramenta permite o

computador interpretar a porta USB do Proteus semelhante à Ferramenta COMPIN (Figura 3.9). Para o correto funcionamento desta ferramenta, deve ser instalado o programa auxiliar do Proteus (Figura 3.12B).

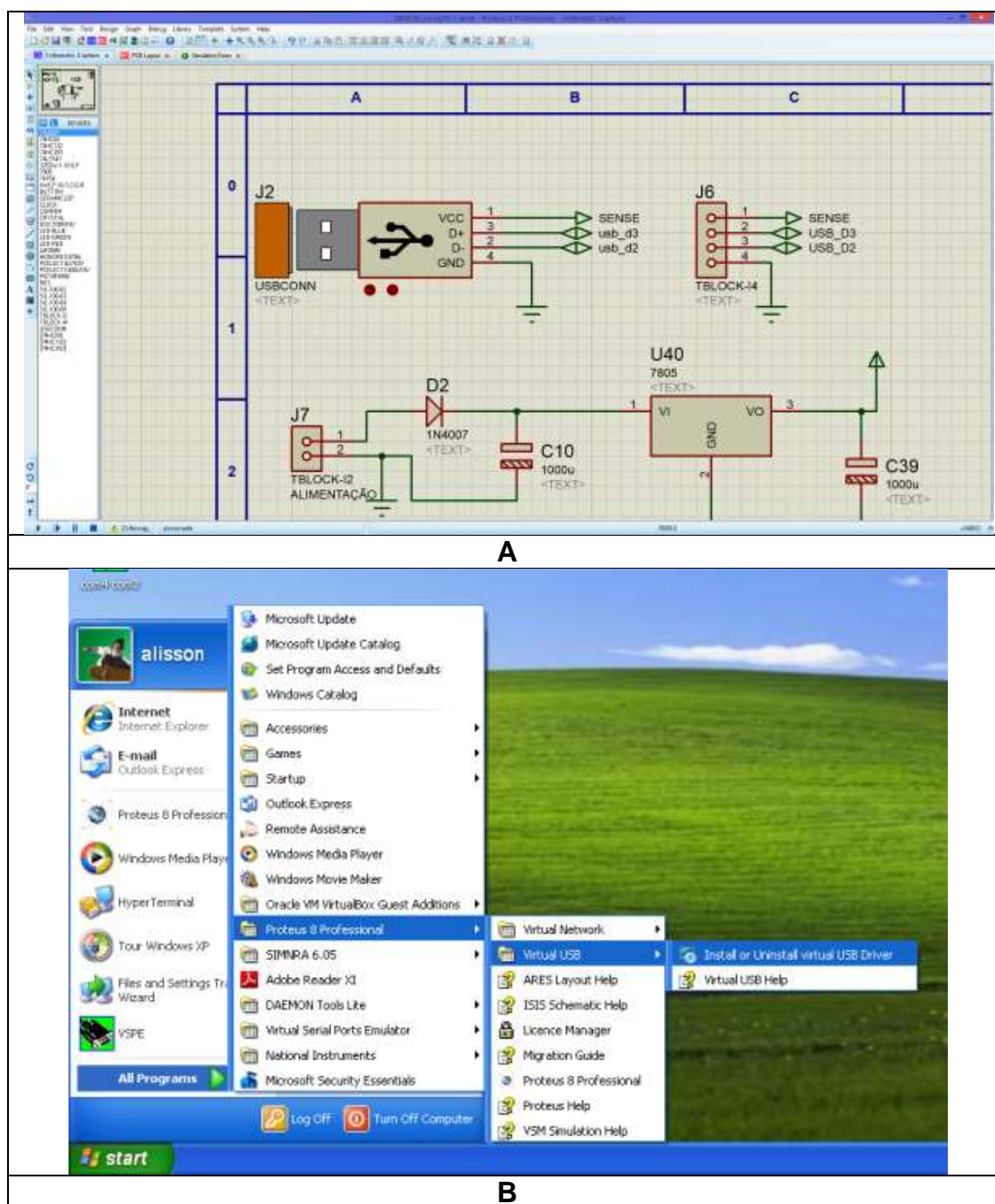


Figura 3.12 - A) USBCONN, Ferramenta USB do Proteus. B) Instalação do Virtual USB Drive.

Com essa simulação foi possível fazer a comunicação entre os dispositivos e permite avaliar se a formatação dos caracteres estão corretas. Dessa maneira, minimizou-se possíveis erros de transmissão e protocolo. Para a simulação da USB



o PIC foi programado de forma a implantar uma comunicação do CCS, fazendo com que o computador se comunique com a porta USB como se fosse uma porta serial, esta parte do software foi adaptada de Alvez (154).

### 3.1.1.3.2 Simulação do oscilador e contadores

O circuito oscilador utilizado neste trabalho é um circuito relativamente simples e já bem estudado por outros autores e o diagrama pode ser visto na Figura 3.13, portanto, não foi realizada simulações desta parte do circuito. O circuito escolhido contém portas lógicas inversoras 74ls04, um capacitor de 10 nF, dois resistores de 470  $\Omega$ , e o cristal que servirá como cabeça sensora. Com esta configuração é possível montar dois osciladores por CI e já disponibiliza uma saída com nível lógico TTL.

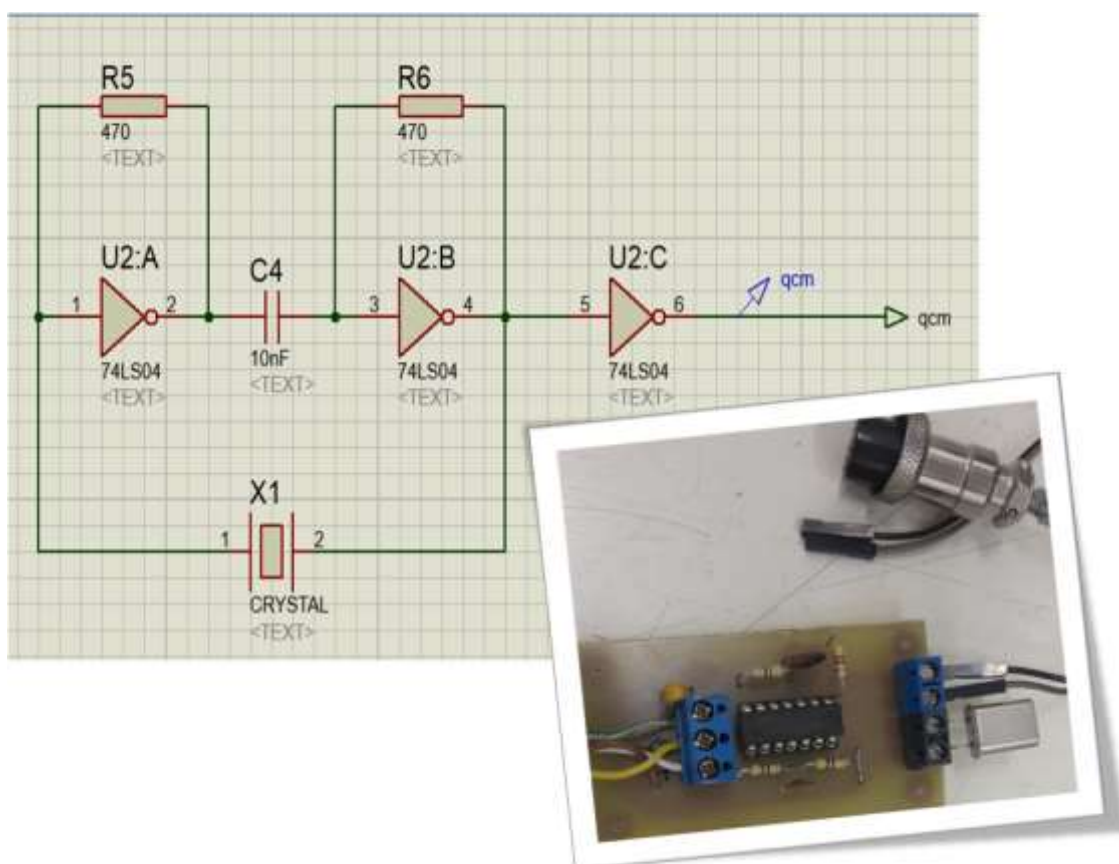


Figura 3.13 - Circuito oscilador. Foto do circuito oscilador

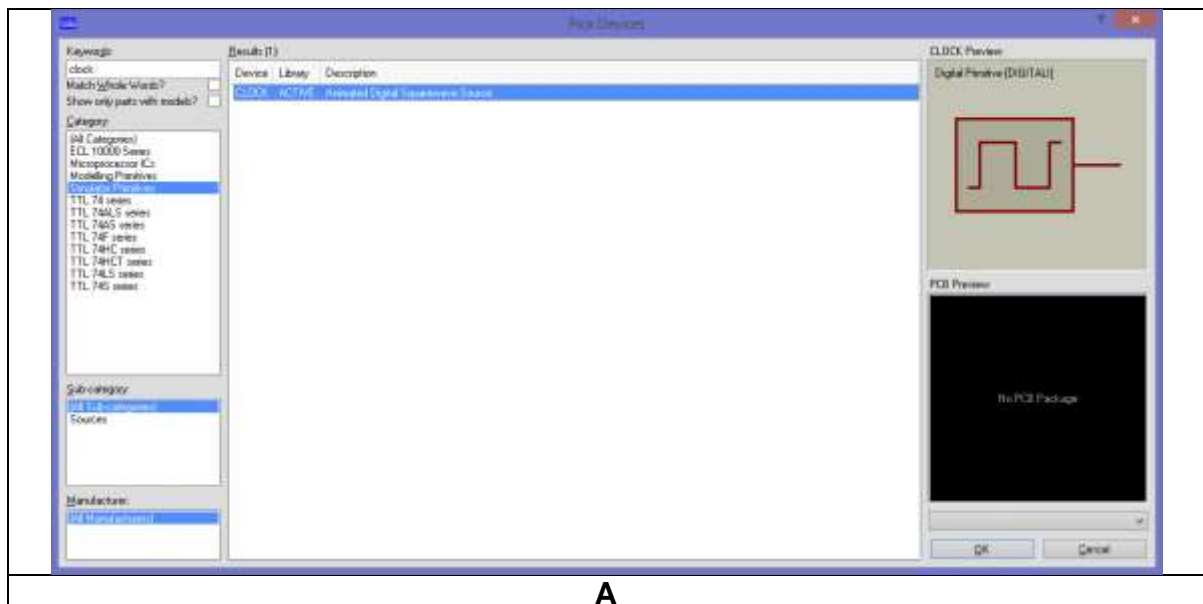


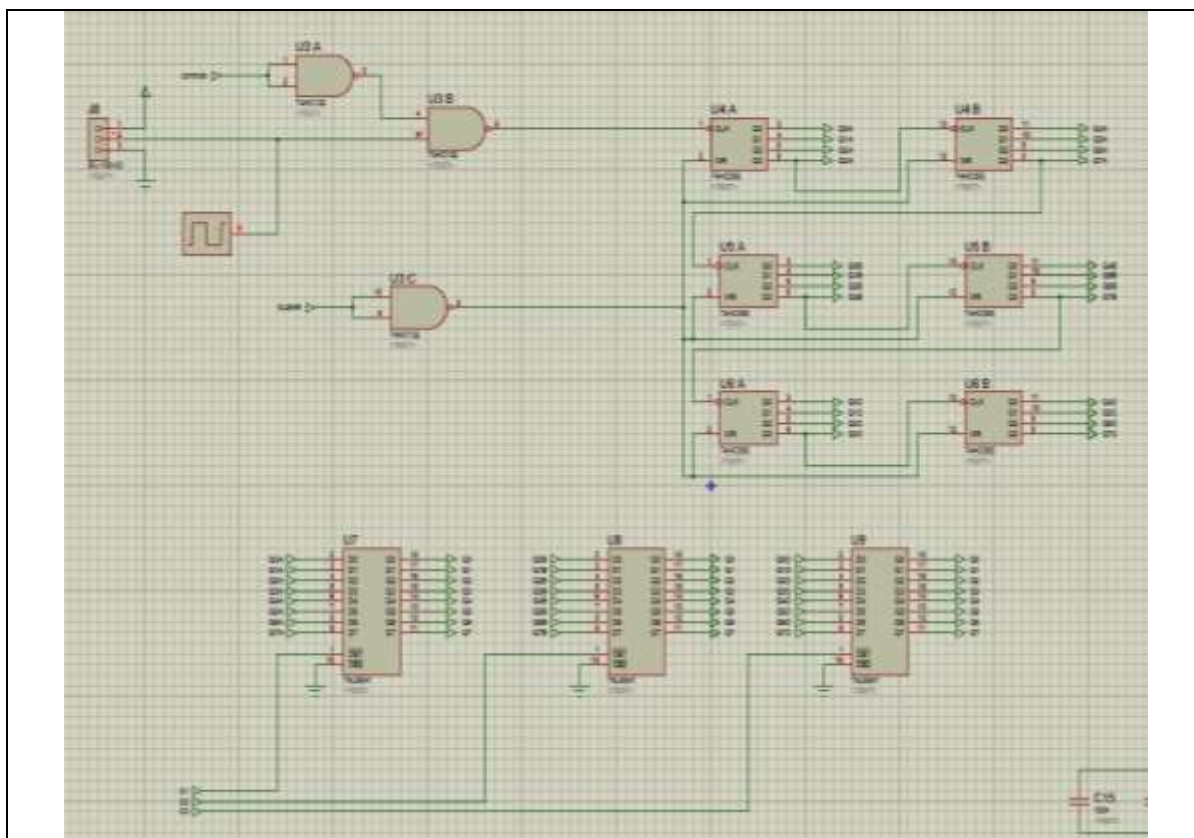
Para a simulação do circuito contador, foi utilizado um gerador de pulsos de onda quadrada com frequências distintas em cada simulação. Este gerador de *clock* encontrado em “*Simulator Primitives*” (Figura 3.14A) tem o intuito de otimizar o processamento de máquina e auxiliar na velocidade da coleta dos dados simulados. O circuito contador são contadores de quatro bits ligados em cascata (Figura 3.14B), fornecendo um valor de 0xFFFFFFFF (valor em hexadecimal) no total, ou seja, quando o microcontrolador ler este valor ele deverá converter o valor em hexadecimal para decimal usando uma conversão de base como expressado pela equação (3.1) de transformação de base. Esta parte do circuito é replicada cinco vezes, uma para cada canal de entrada do oscilador do QCM.

$$\text{Freq}_n = \text{ByteC1} + \text{ByteC2} * 256 + \text{ByteC3} * 65536 \quad (3.1)$$

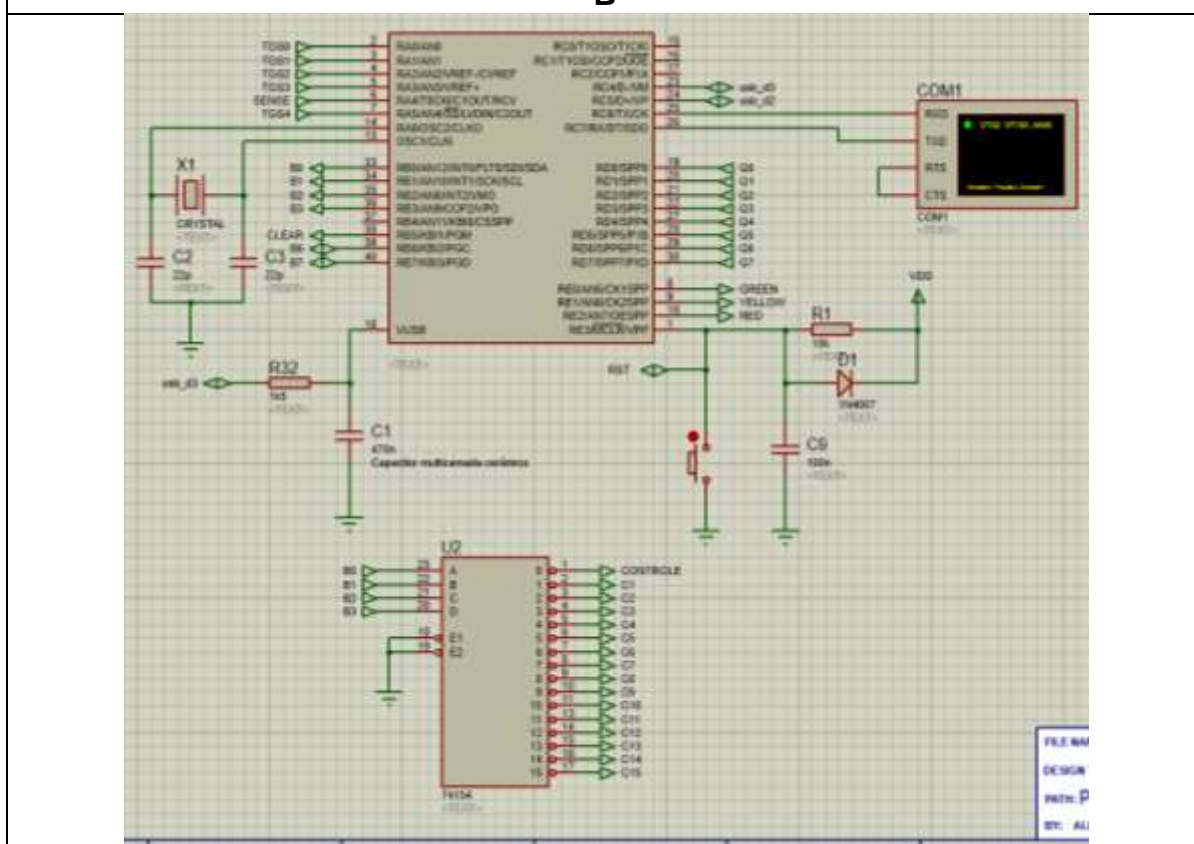
Onde:

- $\text{Freq}_n$  - Frequência calculada por canal
- ByteC1 - Byte do primeiro CI contador
- ByteC2 - Byte do segundo CI contador
- ByteC3 - Byte do terceiro CI contador





B



C

Figura 3.14 - A) Componente gerador de clock do Proteus; B) Circuito dos contadores; C) Circuito do Microcontrolador e Multiplexador.

Na Figura 3.14C é exemplificada a ligação do microcontrolador e do multiplexador, como um conjunto para comandar e operar as células dos contadores. Optou-se por escolher um multiplexador para garantir o Inter travamento lógico dos *3-state*. O resultado final foi monitorado usando o próprio virtual terminal. Na Figura 3.15, tem-se o circuito confeccionado para controle de frequencímetros e preparado para as próximas etapas que é de certificação.

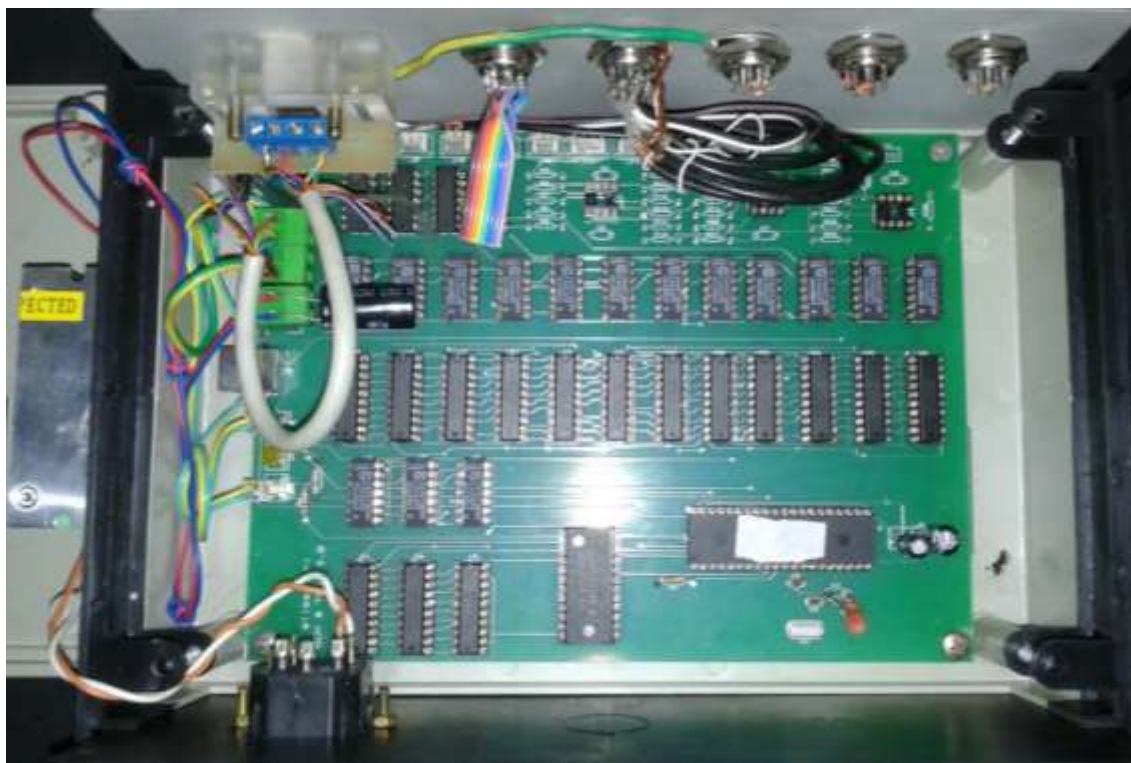


Figura 3.15 - Circuito confeccionado e testado.

### 3.1.1.3.3 Simulação e testes do software

O software para os equipamentos aqui desenvolvidos foi concebido em LabView 2013. Esta ferramenta é muito prática, principalmente nas áreas de engenharia e tecnologia, pois possui diversos drives e componentes para a conexão de dispositivos proprietários e protótipos além de proporcionar uma programação por fluxo de dados, identificação de seus tipos de dados por cores e facilidade para transformar programas protótipos em sub funções de um programa maior.

O LabView permite a comunicação de drives pela porta serial desde que instalada sua extensão VISA. Na Figura 3.16 temos a sub função que foi aplicada ao

software principal para a leitura dos dados do frequencímetro construído. Nela podemos identificar os componentes VISA para o controle da porta serial do computador. Esta função retorna uma *string* para o programa principal, onde pode ter como valor:

- *False* - quando ocorre algum erro de comunicação devido à configuração de porta;
- *TIMEOUT* – quando se passa um tempo maior do que o previsto para o recebimento dos dados;
- *Frase* – esta frase contém um início, os dados e um fim. O início são três caracteres “arl”, sequência de 10 variáveis numéricas com a formatação %f8.0 e uma terminação “fim”.

O programa principal recebe estas informações e sincroniza com o horário do computador, montando uma tabela onde a estrutura do arquivo são colunas na seguinte ordem HORAS; MINUTOS; SEGUNDOS; MILISEGUNDOS; QCM1; QCM2; QCM3; QCM4; QCM5; RESERVADO1; RESERVADO2; RESERVADO3; RESERVADO4; RESERVADO5 e a cada amostragem coletada é inserida uma linha no arquivo. Este arquivo é salvo automaticamente com extensão .TXT. Para sistemas em inglês devem ser arrumadas as configurações regionais para DD/MM/YYYY no sistema operacional do computador.

Para o software funcionar em computadores que não possuem o LabView instalado, devem ser instalados os componentes do LabView Run Time Engenier 2013 e Run Time VISA 5.4. Este procedimento foi executado no computador do LSITec da USP, em computador local, com o objetivo de demonstrar a funcionalidade do equipamento em outros computadores e este computador foi utilizado para as análises na câmara climática para testes de umidade sobre os cristais (como posteriormente será explicado).

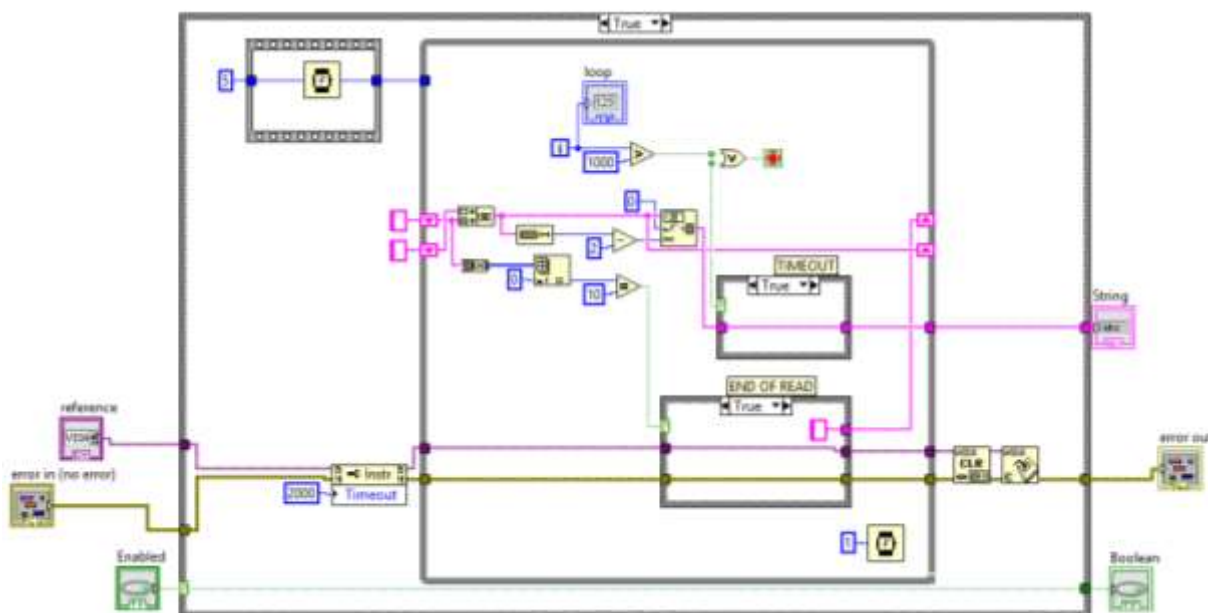


Figura 3.16 - Função para a leitura da porta serial usando o LabView.

### 3.1.1.4 Equipamento alternativo

Apenas para permitir comparação, foi desenvolvido outro equipamento, com maior número de recursos, porém com custo mais elevado. É importante frisar que não é foco principal deste trabalho por ser um dispositivo de maior custo (a versão estudantil custava R\$ 1799,00, em 22/01/2016, <http://brasil.ni.com/produtos/myrio>). Neste novo equipamento é usada a plataforma de desenvolvimento didática da National Instruments, o NI MyRio-1900, em conjunto com o software LabView versão 2013. O seu hardware possui um processador dual-core Cortex™-A9 e um FPGA com 28000 células de programação lógica, 10 entradas analógicas, 6 saídas analógicas, entrada e saída de áudio, total de 40 pinos que podem ser definidos como entrada ou saída digital, além de possuir conectividade USB ou WIFI, permitindo acesso remoto aos seus dados (155). Na Figura 3.17, tem-se o diagrama de blocos da estrutura interna do Myrio (156).

Este equipamento é composto de um hardware genérico, possibilitando por meio de programação de fluxo de dados uma grande gama de aplicação, o software nele desenvolvido possibilitou a leitura de 8 QCMs, mas podendo ser configurado para maior número, e também a possibilidade a adaptação de outros tipos de sensores, como o TGS® da Fígaro, Japão.



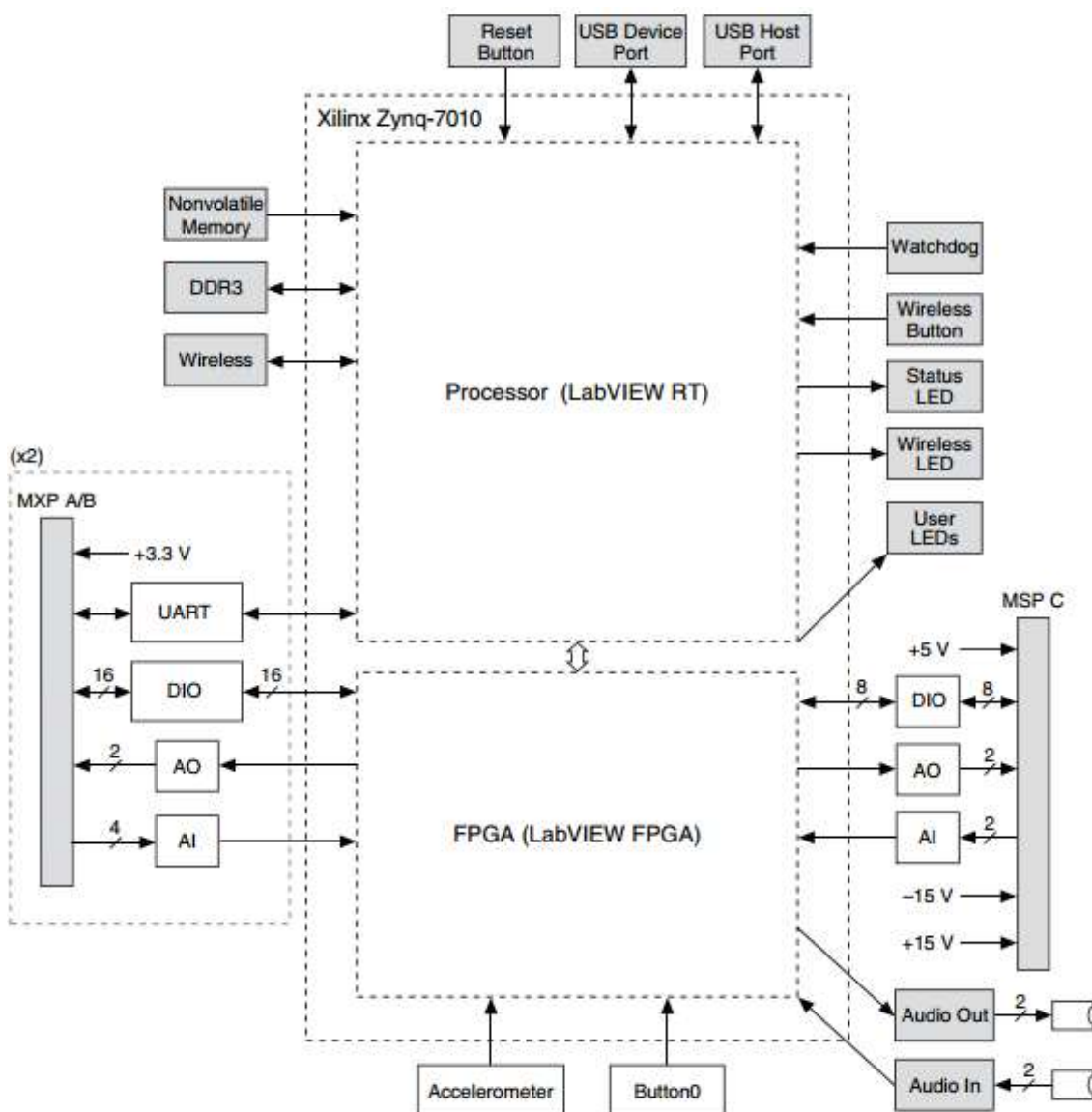


Figura 3.17 - Diagrama de blocos – MyRio. Fonte: <http://www.ni.com/pdf/manuals/376047a.pdf>

### 3.1.1.4.1 NI MyRio - 1900

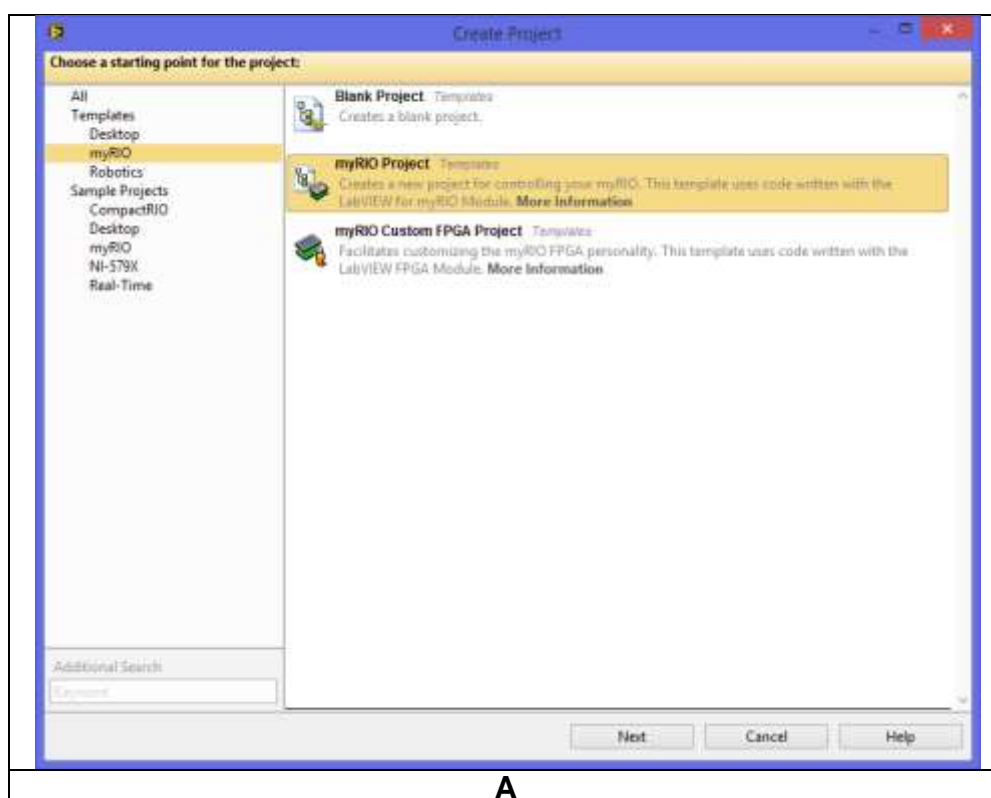
A grande vantagem de utilizar este equipamento é sua fácil conectividade com outros dispositivos, praticidade e, por se tratar de um equipamento embarcado da National Instruments, toda a sua programação e configuração é feita em ambiente LabView, reduzindo problemas de compatibilidade de hardware e suporte a drive/software (157).

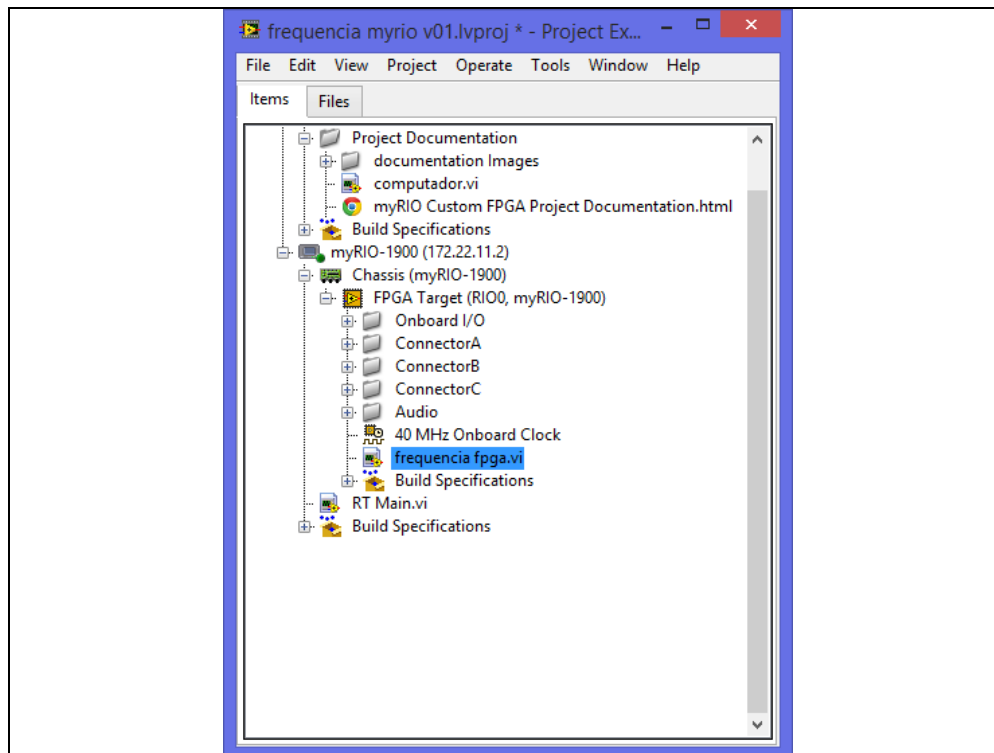
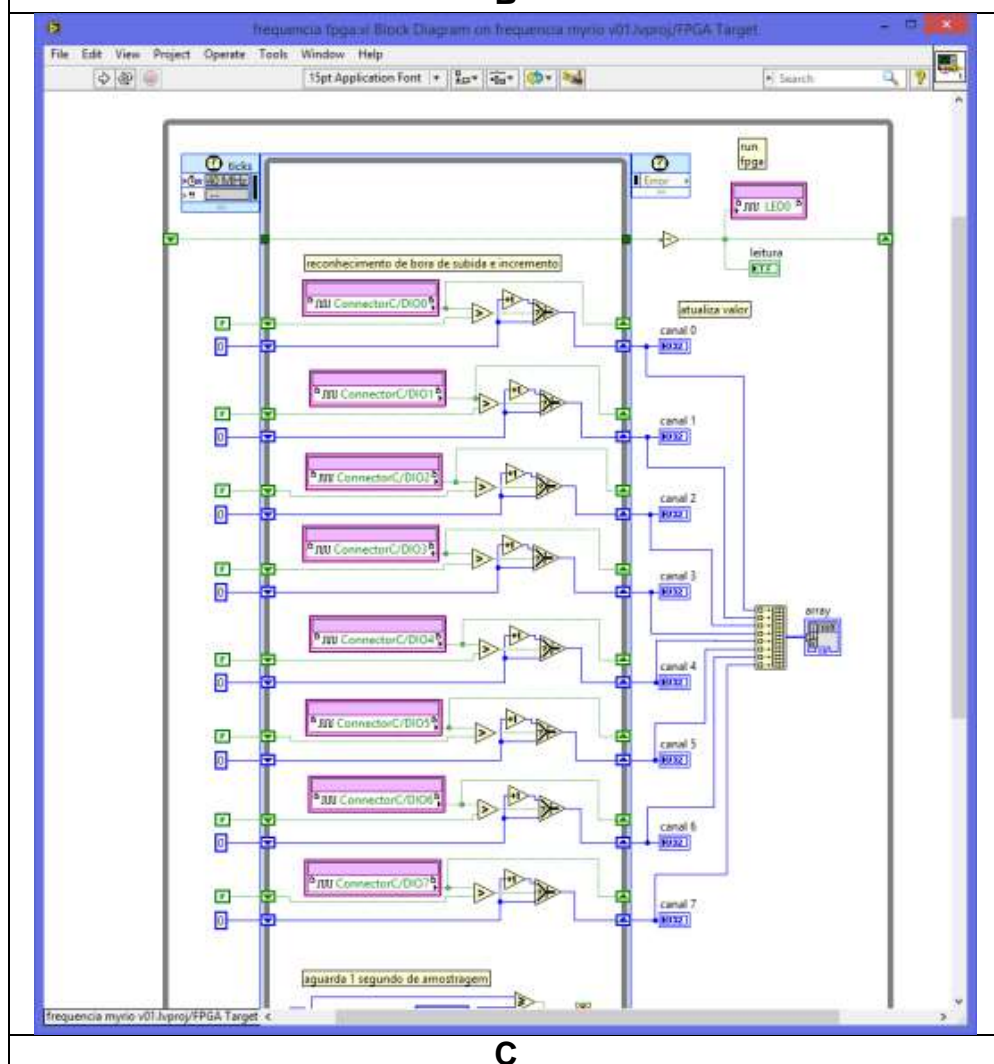
Este equipamento embora seja muito custoso, demonstrou-se muito eficiente para nossa aplicação, pois foi feita a leitura de oito QCMs simultaneamente,

havendo a possibilidade da leitura de mais 32 ou de sensores analógicos que podem ser diferentes do deste trabalho, como o TGS.

A programação do MyRio foi feita toda em LabView 2013, para a criação do programa (projeto) foi usado o modelo de projeto padrão para MyRio (Figura 3.18A).

Para garantir precisão de 1 Hz na medida o programa para a leitura da frequência foi incluído diretamente no chip do FPGA. O programa faz a verificação do pino de entrada em uma velocidade de 40MHz, o que permite uma taxa de amostragem confiável de 10MHz (Figura 3.18B). Isso é possível porque o FPGA é um conjunto de blocos configurável, permitindo dessa forma que o projetista, defina suas funcionalidades. Detalhes da criação do projeto são visto em Figura 3.18A e Figura 3.18B, detalhe da programação na Figura 3.18C e a imagem da tela do executável do computador encontra-se na Figura 3.18D.



**B****C**



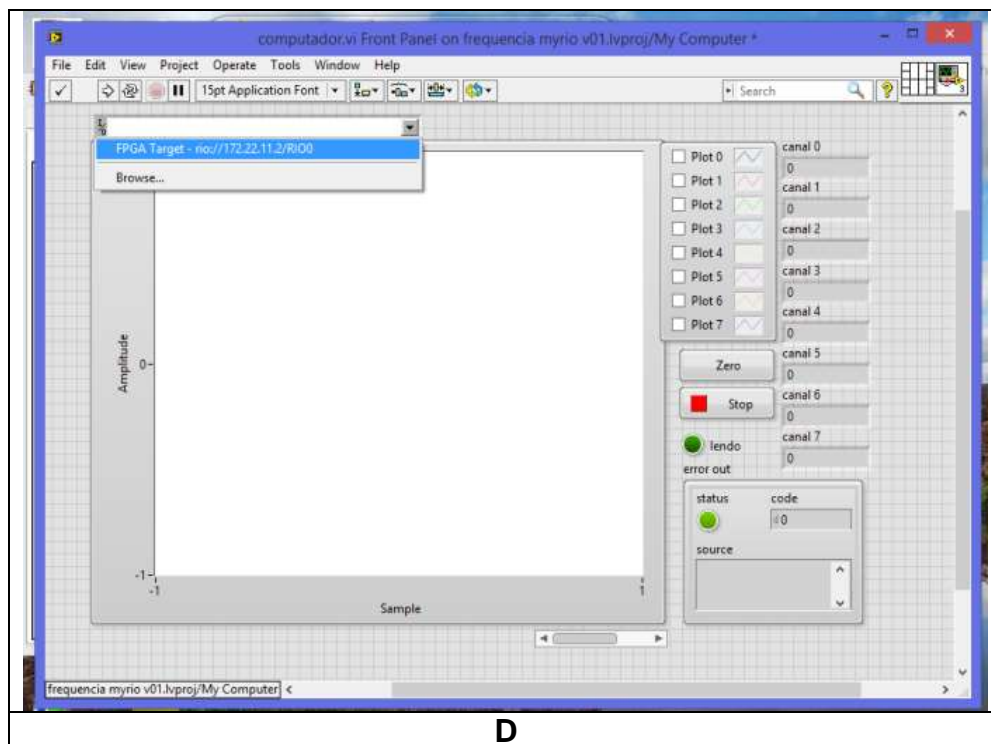


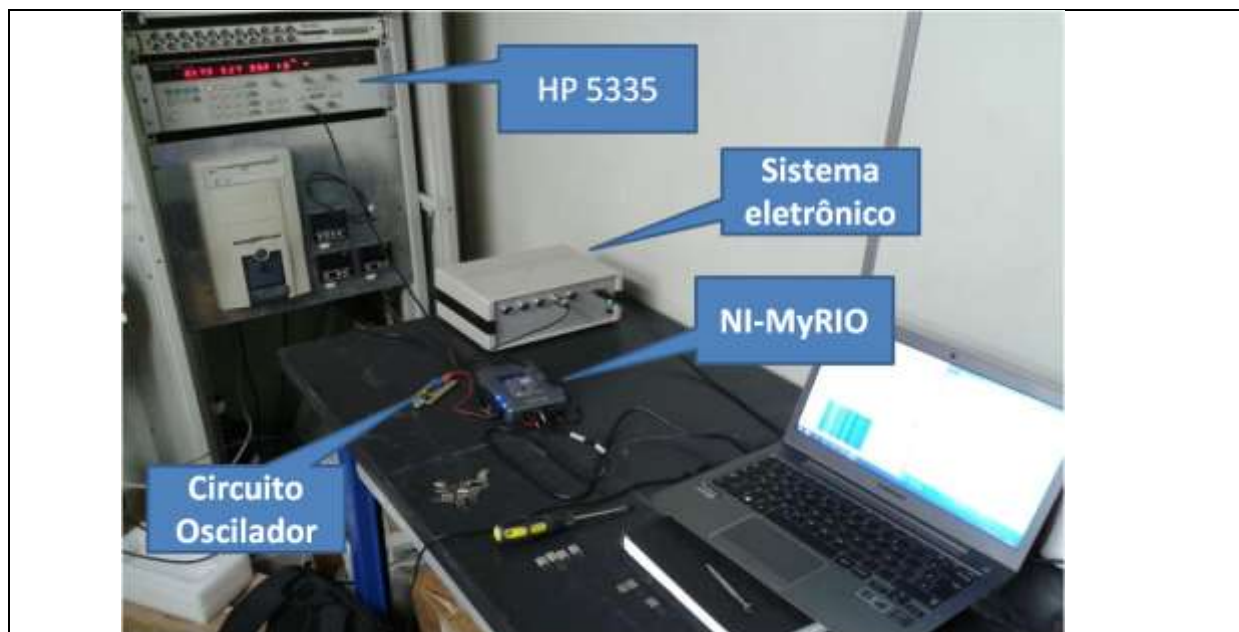
Figura 3.18 - Detalhes do projeto MyRio. A) e B) Criação. C) Programa do FPGA. D) Tela do computador.

### 3.1.1.5 Certificação do equipamento

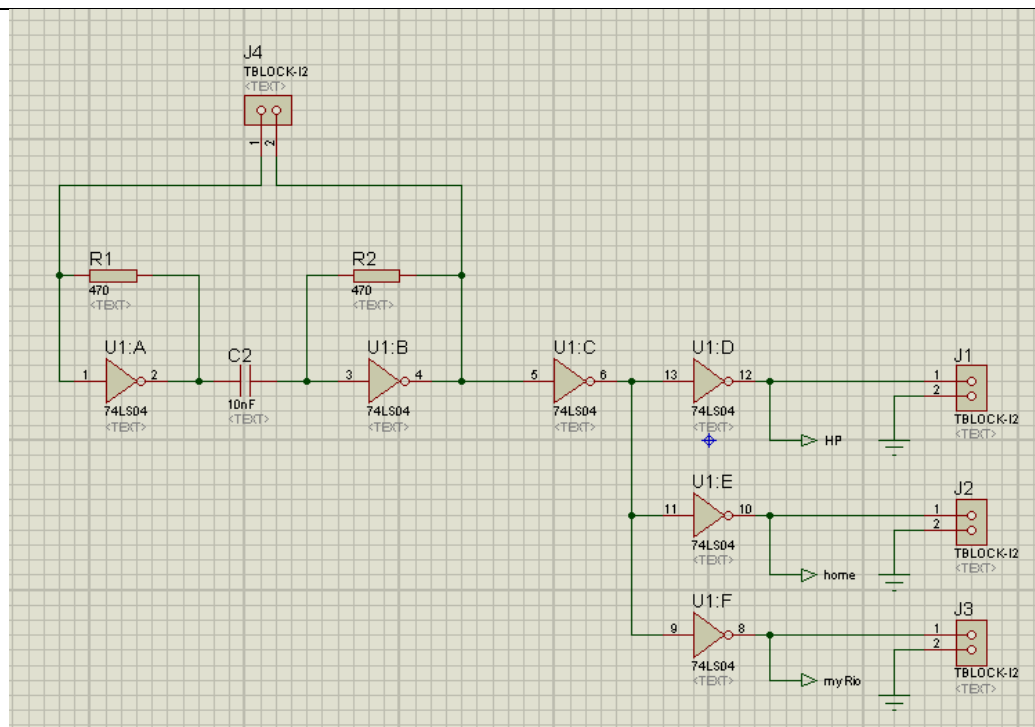
A certificação tem como objetivo verificar as propriedades do equipamento desenvolvido num evento real de detecção. Portanto, ela será utilizada e definida como segue:

- **Faixa de medida** – faixa em frequência. Para tanto, utilizaram-se vários PQCs com frequências distintas e equipamento comercial para confrontar as medidas e fazer a curva de calibração;
- **Precisão e exatidão** – nesse quesito, estuda-se o limite de detecção que o sistema consegue atingir;
- **Reprodutibilidade** – em todos os PQCs foram realizadas no mínimo três medidas para averiguar a reprodutibilidade.

Os testes foram realizados usando cristais com frequências próximas a 2,4; 4; 7 e 10 MHz empregados em um circuito oscilador, como mostrado na Figura 3.19, medidos nas mesmas condições.



A

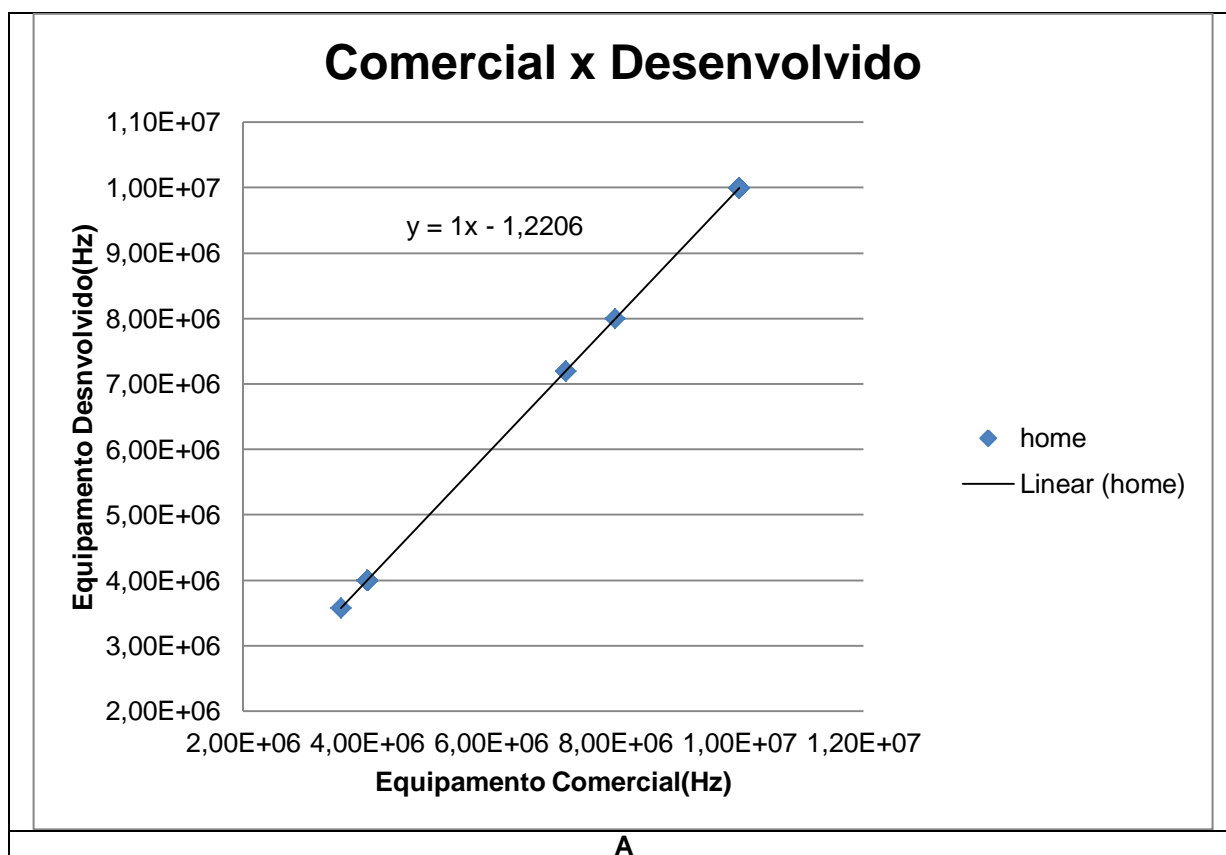


B

Figura 3.19 - Teste de comparação A) Foto do conjunto de teste B) Circuito esquemático

Com as informações coletadas, foi criada uma curva de calibração para avaliar se o equipamento desenvolvido possuía uma correlação linear com equipamento comercial e com solução mais sofisticada (equipamento MyRio). Resultados típicos são apresentados na Figura 3.20.

A boa correlação obtida, e com uma precisão de 1Hz, indica que os equipamentos desenvolvidos são capazes de suprir todas as necessidades para aplicação em QCM, pois para este tipo de aplicação é de grande relevância a variação de frequência e não o valor exato desta. Assim, considerou-se que esta etapa – desenvolvimento da parte elétrica do sistema de detecção – estava concluída. Os valores de *offset* observados nesse caso não são relevantes quando do tratamento de dados, pois faz-se a diferença do valor inicial do cristal e do obtido com compostos aderidos em sua superfície, ou seja, o valor de *offset* do equipamento é eliminado matematicamente. É importante ressaltar que tal *offset* pode ser retirado por tratamento numérico dentro do software de aquisição, o que não é muito viável, pois quando se troca de oscilador os valores de *offset* se alteram levemente.



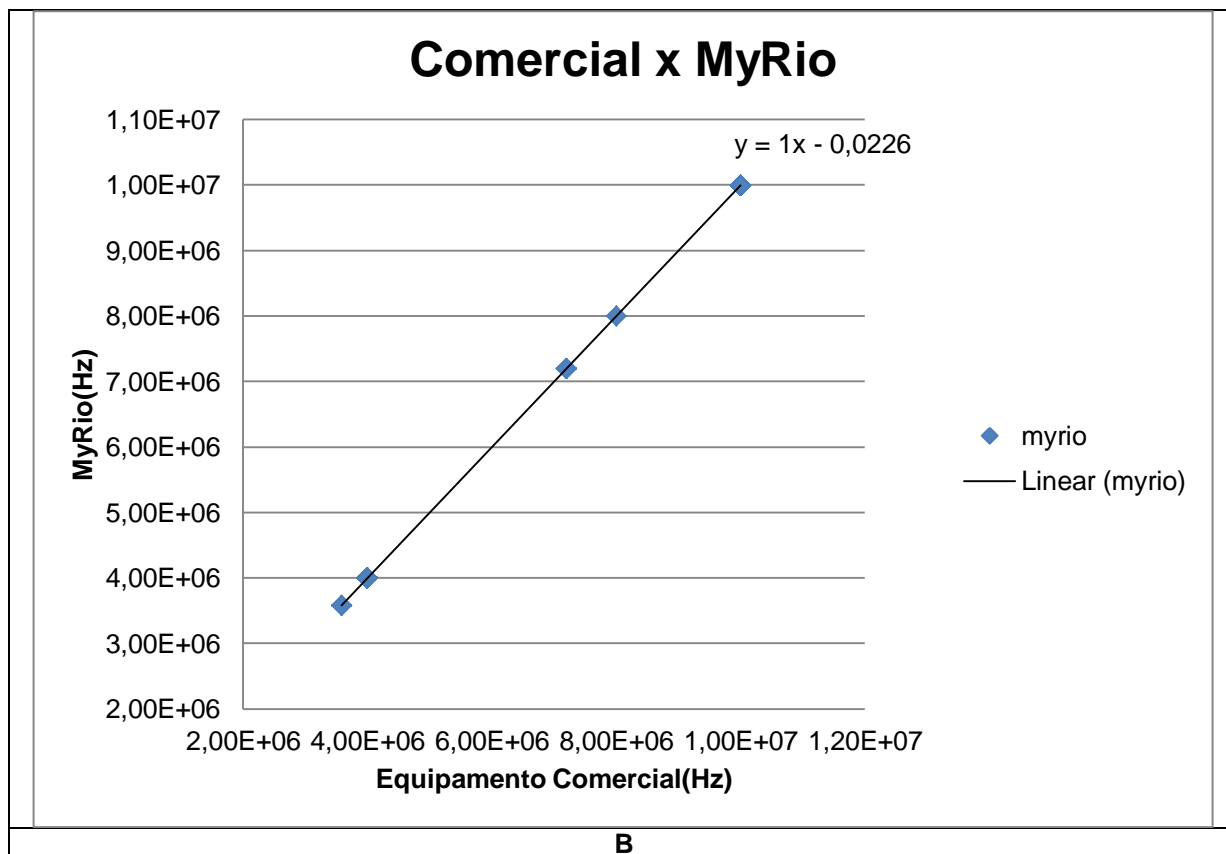


Figura 3.20 - Comparação do medidor de frequência com o comercial. A) Equipamento Desenvolvido. B) MyRio.

### 3.1.1.6 Conclusão Parcial

Foi possível desenvolver um equipamento que mede simultaneamente 5 QCMs, com precisão de 1Hz em faixa de medida de 10 MHz. O software demonstrou ser de fácil manuseio depois de instalado os componentes gratuitos de suporte do LabView (Run Time Engenier 2013 e Run Time VISA 5.4) e o drive do PIC18F4550 (obtido na pasta drive do CCS-C).

### 3.1.2 Adsorção/Proteção em cristais piezelétricos de quartzo

A microbalança desenvolvida foi extensivamente testada, utilizando-se PQC's comerciais e encapsulados, para garantir sua boa reprodutibilidade. Porém, para que a microbalança possa funcionar como detector de compostos, partículas ou mesmo microgotas, tais cristais devem ser expostos, ou seja, serem removidos de seu encapsulamento.

Portanto, este item descreve os testes para verificar o comportamento da microbalança de quartzo como um sistema de detecção, ou seja, como se comporta essa microbalança quando os PQC's estão expostos ao ambiente e têm condições de adsorção. Deste modo, este item corresponde ao desenvolvimento da parte com função química do sistema de detecção.

O filme escolhido como protetor/adsorvente para a superfície dos cristais piezelétricos de quartzo usados nessa(s) microbalança(s) foi depositado pela técnica PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) a partir de HMDS (hexametildissilazana). As principais vantagens de tais filmes é que podem ser depositados com espessuras bem finas, da ordem de poucos nanômetros, e têm com principais características boa adsorção de VOCs e alta hidrofobicidade, ou seja, pode proteger os cristais dos efeitos deletérios da água quando da detecção de microgotas. Além disso, filmes à base de HMDS apresentam boa cobertura de degrau (33), o que permite o uso de partículas de amido para formação de compósitos. Tais filmes têm menor limite de detecção para VOCs e, também, são capazes de detectar umidade. Isto, contudo, necessita que o filme à base de HMDS sofra modificação após a deposição por exposição à radiação (114).

Os pontos críticos para a microbalança pela exposição do cristal são principalmente mecânicos, devido à precisão requerida (1 Hz na faixa de MHz) para se poder avaliar adsorção em filmes finos. Assim, qualquer pequena vibração no suporte que mantém o PQC fixo ao sistema de detecção pode significar grande variação na medida, ou seja, pode levar à determinação de "pico falso". Além disso, a variação de sinal a ser obtida com a microbalança em geral é muito pequena, da ordem de poucos Hertz, portanto, também é necessário avaliar se a microbalança construída pode detectar tais variações.

Enquanto medir a estabilidade dos PQC's fora de encapsulamento é relativamente simples, para verificar como a microbalança se comporta com

pequenas variações nas medidas foi necessário modificar o filme à base de HMDS pela exposição à radiação e feixe de partículas. Por fim, muito embora as deposições deste trabalho utilizem como reagente HMDS, cuja facilidade de deposição faz com que seja usado como padrão do equipamento, ou seja, utilizado para verificar as condições da câmara no que concerne à facilidade/qualidade de deposição, observaram-se dificuldades nesse procedimento, o que exigiu mudanças na câmara, como descrito a seguir.

### 3.1.2.1 Otimização dos filmes adsorventes por plasma

O equipamento de plasma utilizado nesse trabalho, como descrito na metodologia, faz deposições utilizando fonte DC, o que pode significar formação de caminhos preferenciais para formação de desuniformidades no plasma, como plasmóides, o que reflete na uniformidade da amostra, por exemplo, variando significativamente a espessura ou impedindo boa cobertura de degrau. Além disso, em situações mais críticas, geram pequenos curtos e fugas de corrente. Isto é muito crítico na composição da amostra, especialmente quando se têm compósitos, e, na pior situação, pode ocorrer formação de arcos (*sparks*), o que torna impossível, neste caso, obter filme na amostra, mas, mais preocupante, pode danificar o próprio equipamento, sendo a fonte de alta tensão a mais afetada.

Para iniciar-se a obtenção de amostras, ou seja, filmes adsorventes para uso em PQC, foram feitas deposições exploratórias onde se detectou que a situação acima descrita é tanto mais comum quanto maior a tensão aplicada, sendo muito provável para tensões acima de 400 V. Muito embora os filmes a serem obtidos, à base de HMDS, exijam tensões bem menores, da ordem de 100 V, no início da formação do plasma, qualquer pequeno curto ou mesmo a formação repetida de plasmóides ao longo do tempo da deposição, modificava a superfície da câmara de tal modo que a deposição torna-se irreprodutível, e, após algumas deposições, a formação de arco pode eventualmente ocorrer.

A Figura 3.21 apresenta imagens de filmes obtidos nessas condições e no detalhe pode ser visto os problemas causados devido aos arcos. Para filmes obtidos antes da modificação da câmara de plasma, a variação de cor (figura indica variação

de espessura enquanto vários pontos mais escuros, alguns deles acima da superfície do filme, são devido à formação de arcos. Por outro lado, com a modificação da câmara, o filme encontra-se mais uniforme e, quando da adição de amido, muito embora se observem pontos bastante escuros, provavelmente na forma de carbono amorfo como explicado na análise Raman, é possível encontrar pontos mais tênues, em grande quantidade e pequenos, que correspondem à incorporação da partícula.

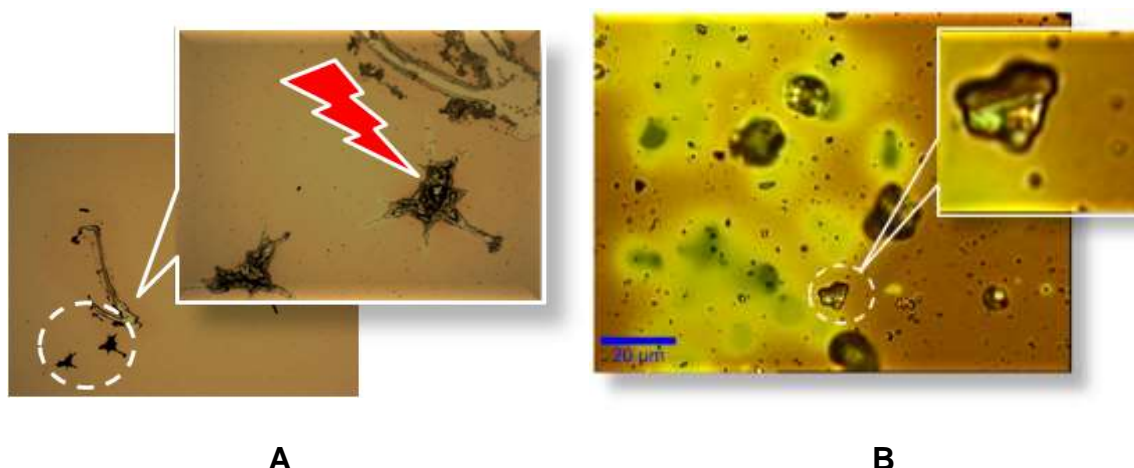


Figura 3.21 - Imagens de filmes a base de HMDS e respectivos problemas de deposição (A) Microscopia óptica com ampliação de 50x e 200x no detalhe e (B) Microscopia óptica (feito no Raman).

O PQC, substrato onde se deseja depositar o filme, é de grande dimensão, da ordem de dezenas de milímetros, e com grande quantidade de metal. Além disso, dependendo do arranjo experimental em que seja usado, deve sofrer deposição nos dois lados da fina lâmina de quartzo que compõe o PQC. Assim, frequentemente, durante a deposição, precisa ser mantido em posição vertical, para ser “recoberto” corretamente pelo plasma, ou seja, numa condição que uma de suas maiores dimensões é mantida a  $90^\circ$  do eletrodo aterrado (cátodo); portanto, torna-se imprescindível diminuir a praticamente zero a ocorrência de plasmóides, uma alternativa é realizar duas deposições com as mesmas condições, uma de cada lado. Não recomendado devido a diferenças de espessuras ou outras ocorrências que possam causar filmes distintos entre os lados. Deste modo, em todas as deposições iniciais, procedeu-se a análise visual durante toda a deposição, usando-se as janelas de observação do equipamento, determinando-se região em que ocorreram plasmóides ou situação semelhante. Sempre que ocorreu qualquer efeito inesperado, como os arcos, foram analisadas todas as superfícies, até se encontrar

o provável ponto de contato, ou seja, se ocorreu - e onde - algum pequeno curto ou modificação da superfície, por exemplo, por oxidação.

O principal ponto de contato foi encontrado entre o eletrodo de potência (anodo) e a região mais próxima e a Figura 3.22A apresenta desenho do perfil interno da câmara e do referido local. Pela análise visual do anodo, efetuado pela desmontagem deste, encontrou-se pequenas manchas escuras no isolador, que foi usinado em teflon. Assim, projetou-se um novo eletrodo, onde a isolação a solução encontrada foi aumentando a distância entre as partes metálicas, anodo e paredes do reator, utilizando para tanto isolação em teflon e cerâmica. Após a construção do novo eletrodo e testes de vácuo e de estabilidade do plasma (visual), um novo grupo de amostras foi depositado e não se observaram tais problemas, com os filmes apresentando-se uniformes quando analisados por microscopia óptica.



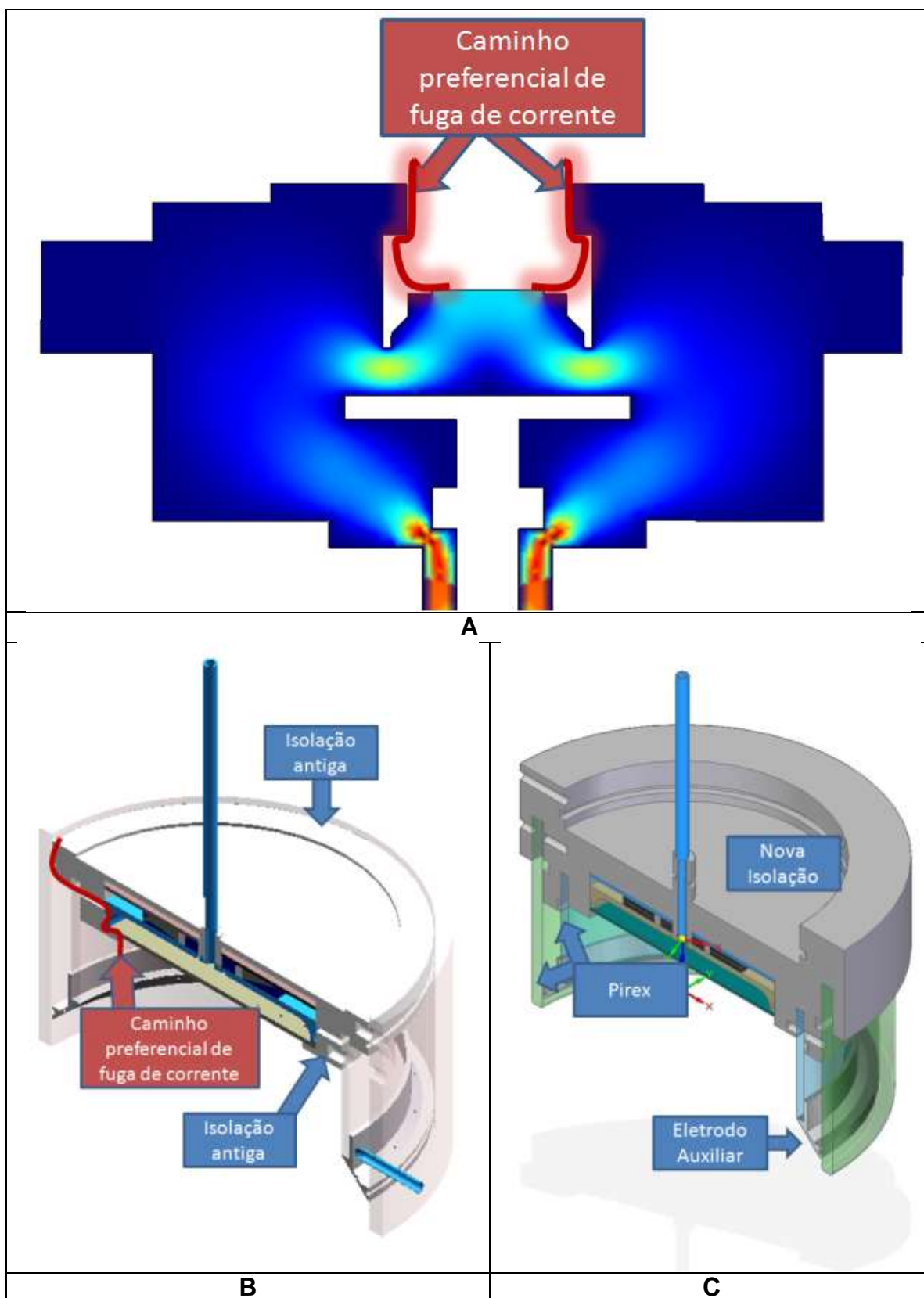


Figura 3.22 - (A) Desenho ilustrativo do ponto de formação de arcos na câmara de plasma; desenho técnico em corte do anodo (b) que apresentava curtos e (c) projeto refeito.

### 3.1.2.2 Obtenção de filmes e caracterização

O Anexo 1, apresenta um resumo das principais amostras produzidas utilizando-se HMDS como reagente e eventualmente amido para formação de compósito, respectiva condição de deposição e caracterização preliminar, em geral apenas visual.

A deposição utilizou as condições otimizadas inicialmente definidas por Lima (32) e redefinidas como adequadas no item anterior deste trabalho. A deposição ocorreu na menor tensão necessária para obtenção do plasma, que é em torno de 400 V, e pressão adequada para evitar formação de particulado, que é 100 mTorr aproximadamente, e o tempo médio é de 15 minutos porque nessas condições pode-se obter filmes com espessura da ordem de 100 nm, que são adequados para a modificação da superfície de PQCs. Além disso, o eletrodo auxiliar sempre foi mantido flutuante - o que favorece a estabilidade e diminui probabilidade de formação de plasmóides, arcos etc., enquanto o cátodo foi mantido aterrado.

Para esse conjunto inicial de aproximadamente 60 amostras, para todas as condições em que se obtiveram filmes o ângulo de contato foi aproximadamente 90°, o que é consistente com o filme a base de HMDS, que é hidrofóbico.

Análises por infravermelho (FTIR) e Raman apresentaram espectros similares aos obtidos anteriormente (32) e espectros típicos são apresentados na Figura 3.23 e na Figura 3.24, respectivamente.

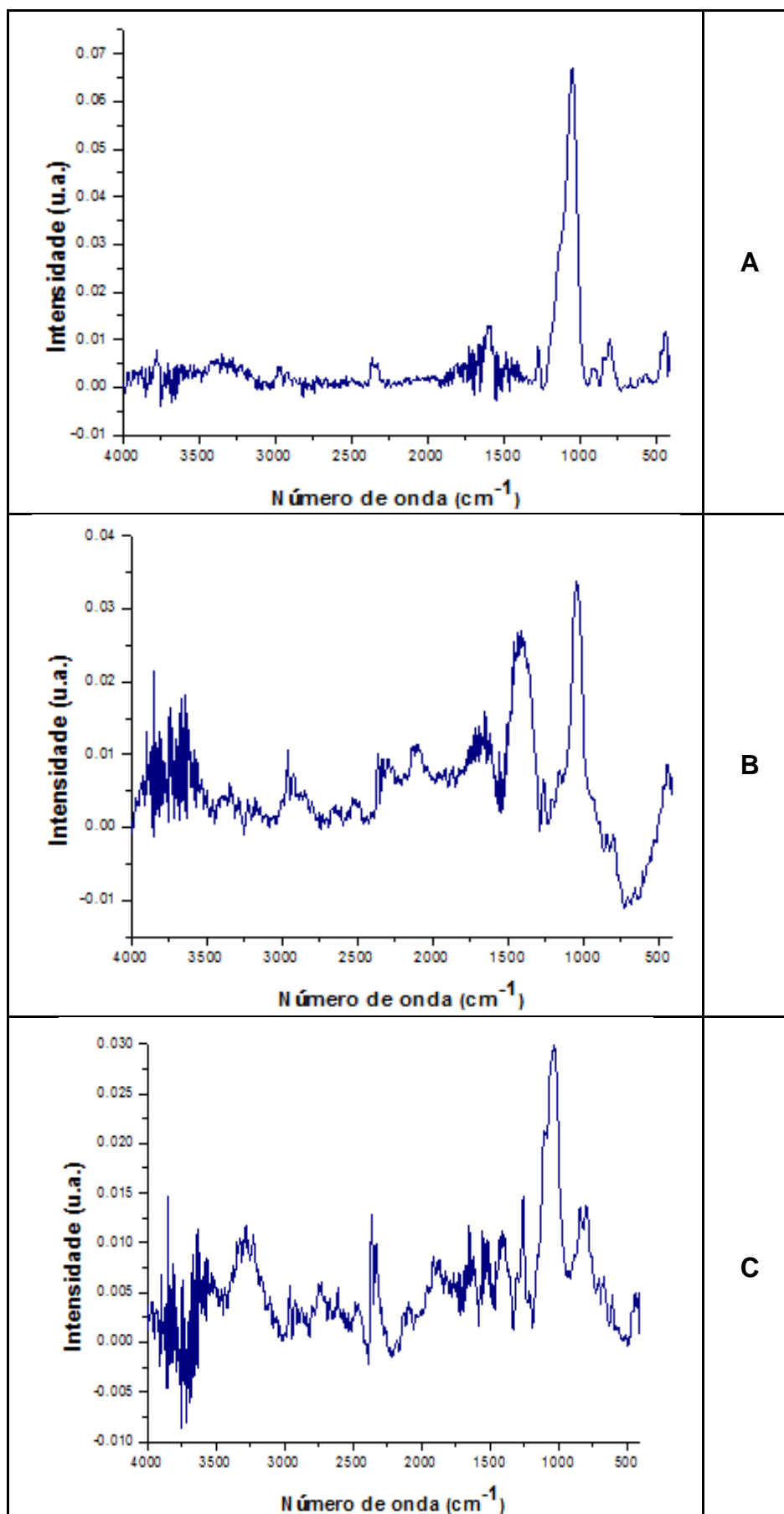


Figura 3.23 - Análises por infravermelho (FTIR) de filme a base de (A) HMDS sem exposição a UVC e com exposição (B) HMDS ou (C) composto HMDS/amido.

A análise do espectro FTIR apresenta para filmes a base de HMDS (Figura 3.23A), apresenta formação da estrutura Si-O-Si na região de 1000 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ , o que é esperado porque a oxidação da molécula de HMDS em plasma DC é comum (32,114), além de banda característica de Si-CH<sub>3</sub> (~1250  $\text{cm}^{-1}$ ) e na região do CH<sub>n</sub> (2900  $\text{cm}^{-1}$ ). A adição de amido (Figura 3.23C) aumenta a intensidade e a presença de bandas na região de 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$ , devido à existência de radicais oxigenados na partícula, além de tornar a banda de CH<sub>n</sub> mais larga, devido às diversas interações entre polímero e partícula, podendo ocorrer uma banda característica de CH<sub>2</sub> (1450  $\text{cm}^{-1}$ ); contudo, a banda característica da polimerização de HMDS, Si-CH<sub>3</sub> (1250  $\text{cm}^{-1}$ ) permanece. A Tabela 3.1, apresenta bandas típicas dos gráficos da Figura 3.23 e suas respectivas espécies.

Tabela 3.1 - Bandas dos gráficos da Figura 3.23 e suas respectivas espécies

Gráfico A HMDS		Gráfico B HMDS+UVC		Gráfico C HMDS+amido+UVC	
Banda( $\text{cm}^{-1}$ )	Espécie	Banda( $\text{cm}^{-1}$ )	Espécie	Banda( $\text{cm}^{-1}$ )	Espécie
1000	Si-O-Si	1050	Si-O-Si; OH (?)	1045	Si-O-Si; OH (?)
1250	Si-CH <sub>3</sub>	1200	Si-O-Si	1195	OH (?)
2900	CH <sub>n</sub>	1260	Si-CH <sub>3</sub>	1270	Si-O-Si
		1357	CH <sub>3</sub>	1260	Si-CH <sub>3</sub>
		1650	OH (?)	1415	CH <sub>2</sub>
		2130	SiH (?)	2100	SiH (?)
		2657	CH <sub>n</sub>	2507	CH <sub>n</sub>
		2800	CH <sub>n</sub>	2630	CH <sub>n</sub>
		2958	CH <sub>n</sub>	2958	CH <sub>n</sub>

Quanto à análise Raman (Figura 3.24A), é possível observar além dos picos representativos do silício, principalmente em 500 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , picos em 2900  $\text{cm}^{-1}$ , devido à CH<sub>n</sub>, bastante característico em filmes a base de HMDS. Indicativo de carbono, no limite de detecção, também foi observado na região próximas de 1300 a

1500  $\text{cm}^{-1}$ . Para filme exposto ao UVC (Figura 3.24B), observa-se no espectro Raman o desaparecimento da banda referente ao  $\text{CH}_n$ , o que é provavelmente devido a nova reorganização do filme (crosslink). Para a adição de amido ao filme irradiado (UVC) (Figura 3.24C), observa-se no espectro Raman o quase desaparecimento da banda referente ao  $\text{CH}_n$ , o que é característica da menor simetria no posicionamento das cadeias poliméricas, em decorrência da existência da partícula de amido. Análise sobre o local onde se encontra tal partícula (Figura 3.24C) apresenta formação de carbono amorfo, na região entre 1200  $\text{cm}^{-1}$  e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , o que é consistente com decomposição no plasma, porém não é provável que tenha ocorrido por aquecimento, uma vez que o eletrodo em que reside o substrato tem temperatura controlada, isto é, a deposição ocorre em temperatura próxima do ambiente.

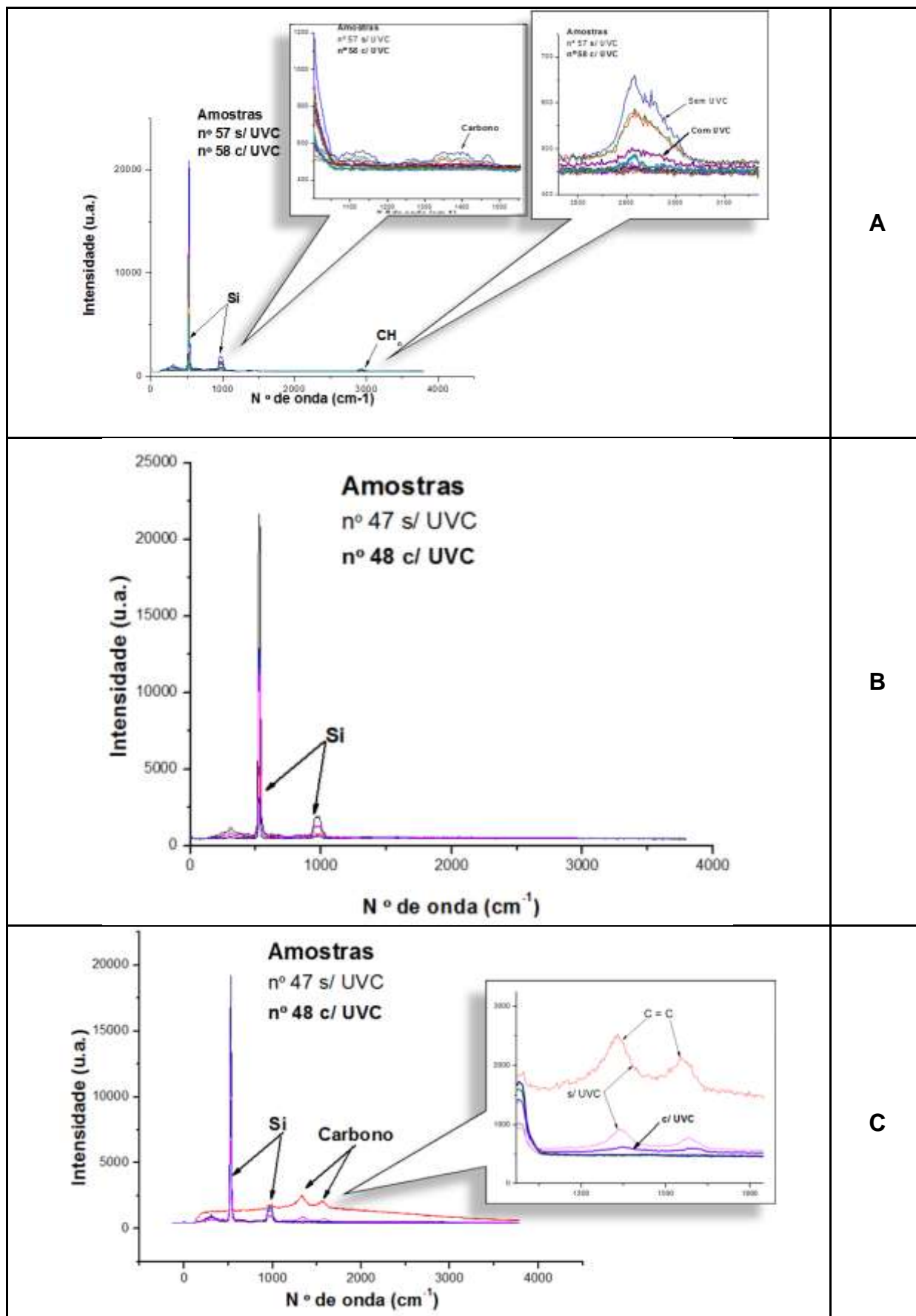


Figura 3.24 - Análises por Raman de filme a base de (A) HMDS sem exposição a UVC e com exposição (B) HMDS ou (C) composto HMDS/amido

A Figura 3.25, apresenta imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) das áreas analisadas por Raman, onde as desuniformidades são visíveis. Para comparação, também se inclui imagem, que apresenta partícula com forma bem definida, aproximadamente piramidal, como é esperado para amido de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*); assim, provavelmente a formação de carbono amorfo depende da interação de espécies ativadas no plasma com a partícula em questão.

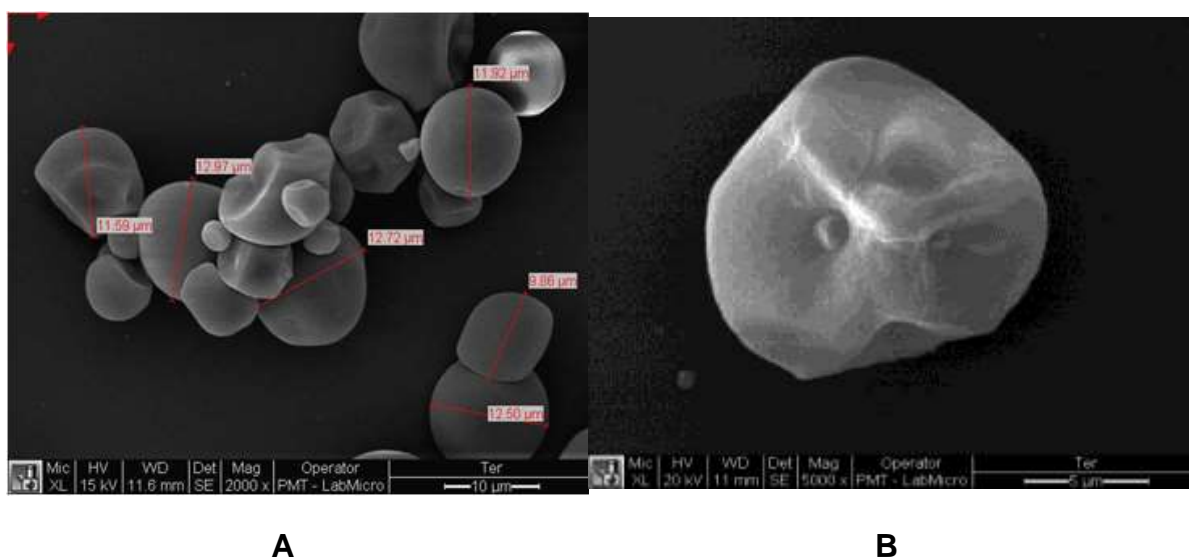


Figura 3.25 - Microscopia eletrônica de partículas de amido de mandioca (A) em filme de compósito e (B) formato piramidal (sem tratamento).

### 3.1.2.3 Variação das propriedades por uso de irradiação

Como comentado nos aspectos teóricos, a irradiação de polímeros orgânicos favorece principalmente reações de oxidação, o que pode tornar o polímero menos hidrofóbico, e de *crosslink*, o que pode aumentar na resistência a solventes. Por tratar-se de filmes adsorventes, a mudança de caráter hidrofílico pode também significar variação nas propriedades de adsorção, como por exemplo, favorecendo seletividade - já que filme a base de HMDS são organofílicos, mas não seletivos. Conseguir essas pequenas variações nas propriedades de superfície do filme é importante porque permite averiguar se o arranjo de 5 PQC's é estável o suficiente para detectá-las.

Quanto a filmes a base de HMDS, estes foram testados quanto à exposição à radiação ultravioleta por vários autores, mas não se encontrou informação relevante

quanto a feixe de elétrons. Porém, no que concerne ao equipamento utilizado nesse trabalho, ou seja, a um filme semelhante ao aqui produzido, Jesus (114) procedeu a testes com radiação ultravioleta (UVC, 10 W, 15 cm de distância da amostra) e com feixes de elétrons (2 MeV, 10 nA a 100 nA, diâmetro do feixe de 5 a 15 mm e tempo de exposição de 10 a 60 segundos). Neste caso, os filmes sofreram reação por exposição ao UVC, tornando-se mais sensíveis à presença de água e essa propriedade foi utilizada para a fabricação de dispositivos miniaturizados. Por outro lado, radiação beta aparentemente favoreceu a mudança estrutural do filme, mas sem que isso mudasse significativamente as propriedades de adsorção, o que fez o autor sugerir seu uso para proteção de superfície.

Assim, como provavelmente filmes a base de HMDS podem sofrer mudança estrutural com o uso de alta energia, o experimento foi estendido para feixe de partículas, utilizando-se feixe de hélio presente na técnica de RBS (de 30 seg a 2 min, com energia de 2.2 MeV), e feixe de argônio (com energia de 20 keV, 2.100 nA, tempo de 1 min), presente na técnica de *Ion Beam*; tais equipamentos são encontrados no Instituto de Física da USP. A escolha da faixa de potência considerou não somente a bibliografia sobre irradiação de filmes poliméricos como também os resultados obtidos por Jesus (114), ou seja, trabalhou-se em faixa semelhante de energia cinética. Finalmente, expôs-se também à radiação UVC para se ter um padrão de comparação nas modificações ocorridas e, também, uma medida que funcionasse como “padrão”, ou seja, cujo resultado esperado se não obtido podia, por exemplo, indicar possível variação na composição do filme devido a variações na deposição e que não foram determinadas pela caracterização. Como até mesmo o plasma pode provocar mudança drástica no composto HMDS/amido, como comentado anteriormente, este foi preferencialmente irradiado.

As amostras antes e após irradiação foram caracterizadas de modo semelhante ao efetuado para os filmes quando da otimização do equipamento, como descrito no item anterior.



### 3.1.2.3.1 Irradiação por hélio

Como comentado anteriormente, o compósito HMDS/amido é o filme mais susceptível a mudanças - pela radiação UV ou mesmo durante a produção do plasma - provavelmente estruturais, motivo pelo qual este filme foi irradiado com o uso de feixe de partículas.

As condições de deposição estão de acordo com as descritas no Anexo 1 e as demais informações, quanto à exposição e caracterização dos filmes, são apresentadas na Tabela 3.2. A condição de exposição corresponde àquelas comuns quando da análise de filmes finos de silício, mas o tempo foi variado entre 30 segundos e 2 minutos. Medidas de perfilometria não permitiram localizar o local da irradiação, ou seja, não ocorreu mudança significativa de espessura. Os valores do índice de refração próximos de 1,4 são consistentes com a existência da estrutura Si-O-Si e suportados pelos espectros FTIRs que não mostraram variação significativa. A pouca ou nenhuma variação de índice de refração e da respectiva espessura calculada por esses índices indica pouca modificação do filme em questão. Assim, a única variação significativa foi o pequeno aumento no ângulo de contato pode dever-se a modificações pontuais, como aumento de rugosidade, ou mesmo apenas superficiais, e que não podem ser detectadas pelas outras técnicas. Contudo, como ocorreu no filme que não sofreu tratamento por UVC, também indica que provavelmente a exposição a essa faixa de comprimento de onda torna os filmes mais resistentes ao feixe de partículas. Uma possível explicação é obtenção de *crosslink* por exposição a UVC. A Figura 3.26 apresenta imagens das amostras irradiadas e respectivo espectro Raman. A vantagem dessa análise, nesse caso, é o pequeno diâmetro do feixe, uma vez que a técnica é de microscopia Raman, o que permite avaliar regiões bem distintas da Lâmina e procurar eventuais modificações de comportamento químico do filme, como por exemplo, modificação na localização da banda ou alargamento desta.

Tabela 3.2 - Filmes de HMDS e compósitos HMDS/amido: condições de deposição, de acordo com Anexo A, de exposição a feixe de partículas alfa e de caracterização dos filmes. Condição de exposição = semelhante às da análise de filmes finos de silício. Tempos de exposição 30s,60s,120s.

Amostra	Obs. de processo	Caracterização					
		Perfilometria (Å)		Elipsometria*		Ângulo de contato com água (°)	
		Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
		Irradiação		Irradiação		Irradiação	
<b>HMDS</b>							
05	-	1100	Impossível localizar corretamente local irradiado	1,512, o que corresponde a 2020 Å	1,533, o que corresponde a 2055 Å	85	Impossível localizar corretamente local irradiado
06	UVC (12h de exposição)	1100	Impossível localizar corretamente local irradiado	1,449, o que corresponde a 1600 Å	1,455, o que corresponde a 1510 Å	60	60
<b>HMDS/amido</b>							
16	-	Filme fino	Filme fino	1,494, o que corresponde a 135 Å	1,493, o que corresponde a 140 Å	50	67
17	UVC (12h de exposição)	Filme fino	Filme fino	Não converge	Não converge	45	45

\* - média de três pontos

A Figura 3.26, quando apresentam variação de coloração, foram iluminadas diferentemente para facilitar visualizar a região de irradiação e essas são mais facilmente notadas em filmes finos. Do mesmo modo, espectros Raman não apresentam bandas significativas nas amostras mais espessas, encontrando-se apenas silício na região de 500 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Nos filmes mais finos, a partícula está mais acessível ao feixe de laser e bandas características de radicais carbônicos podem ser detectadas, contudo não há diferença entre região irradiada ou não. A Tabela 3.3, apresenta as bandas obtidas para estes filmes finos.

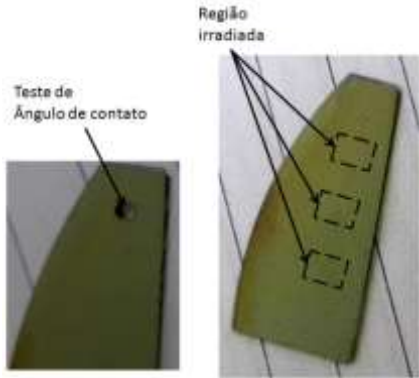
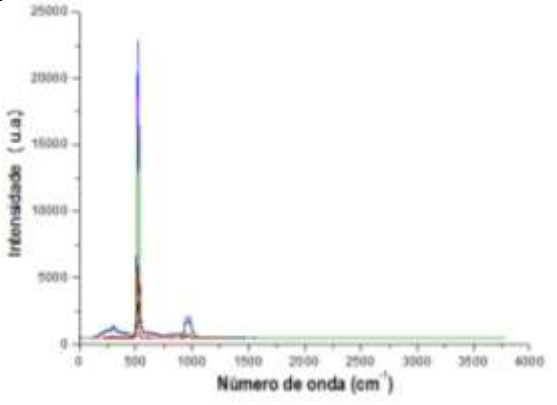
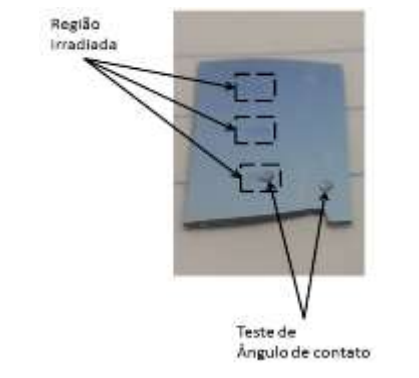
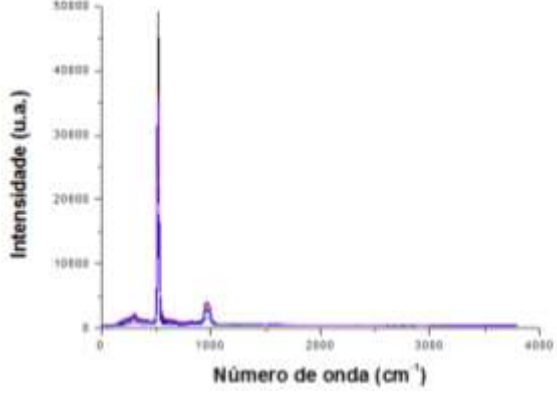
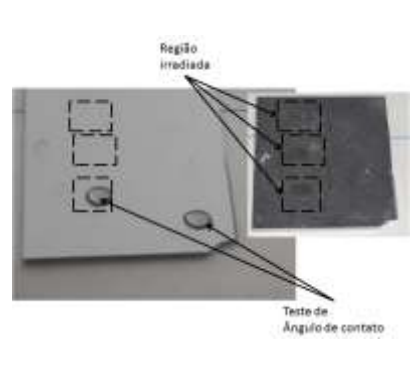
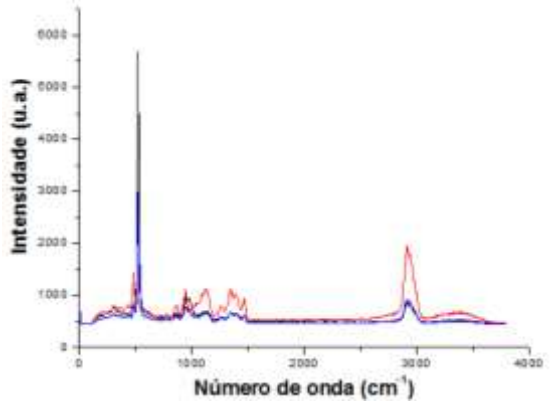
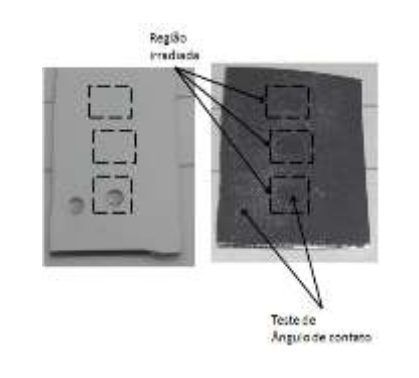
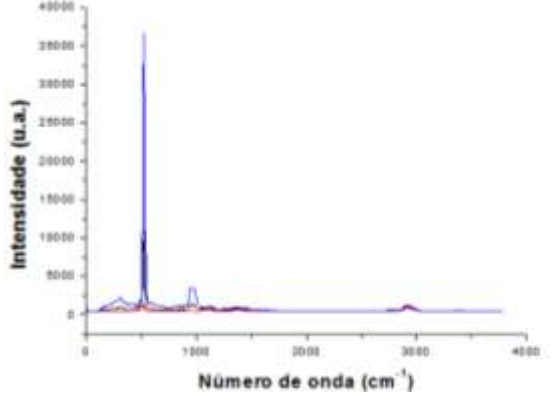
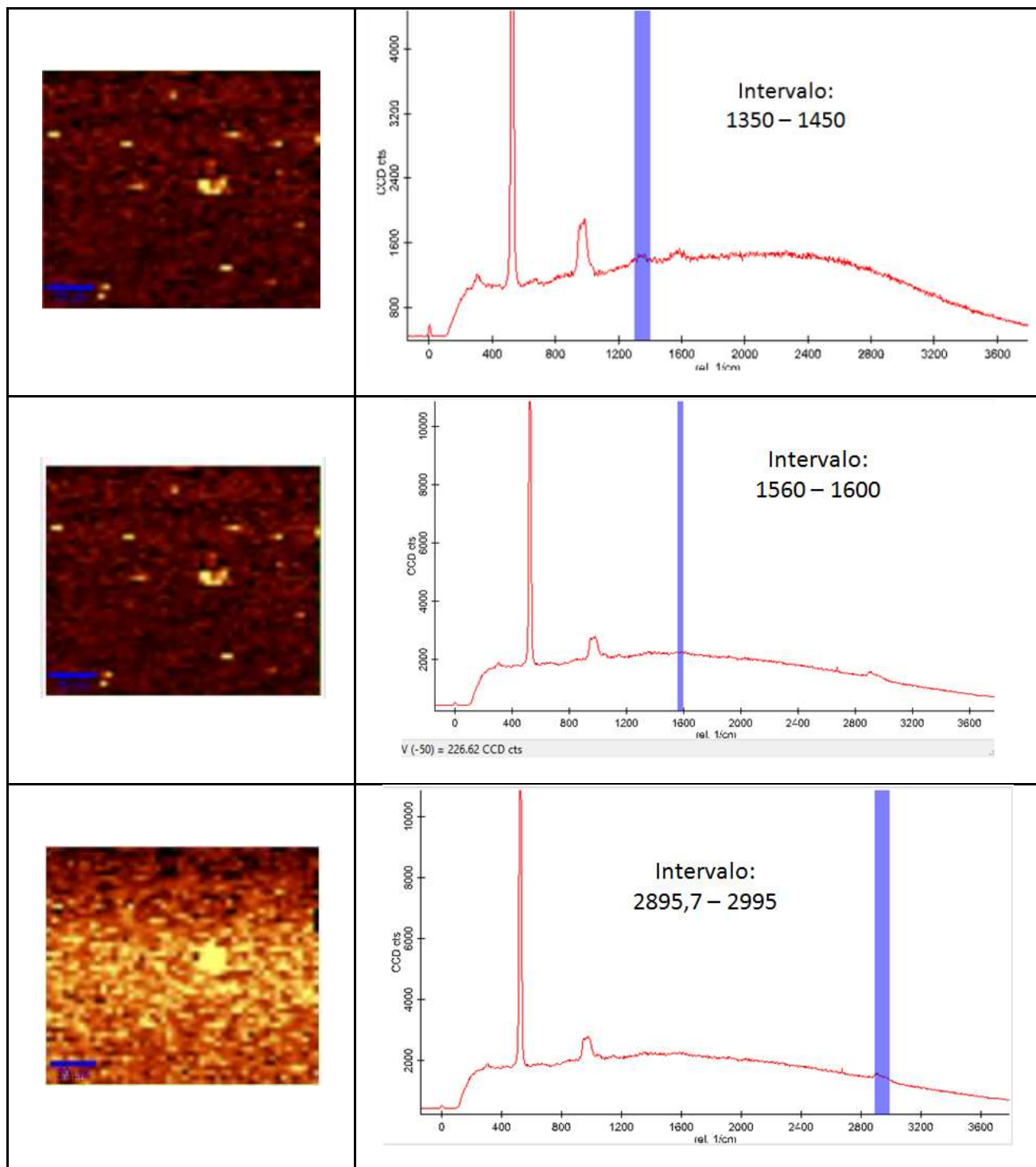
Amostra	Imagem	Espectro Raman
05		
06		
16		
17		

Figura 3.26 - Imagens das amostras irradiadas e respectivo espectro Raman. De acordo com a Tabela 3.2

Tabela 3.3 Bandas obtidas por microscopia Raman para filmes apresentados na Figura 3.26

Amostra 16		Amostra 17	
Banda (cm <sup>-1</sup> )	Espécie	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Espécie
1122	Si-O-Si; OH (?)	1135	Si-O-Si; OH (?)
1270	Si-CH <sub>3</sub> (?)	1265	Si-CH <sub>3</sub> (?)
1354	CH <sub>3</sub>	1345	CH <sub>3</sub>
1464	CH <sub>2</sub>	1464	CH <sub>2</sub>
2916	CH <sub>n</sub>	2899	CH <sub>n</sub>

Uma vez que os resultados obtidos não indicavam grande modificação, tentou-se melhorar as condições de medidas procedendo-se ao mapeamento Raman de uma amostra (amostra 56), produzida pela exposição ao feixe de partículas alfa repetidamente, com passo de 2 mm e feixe de aproximadamente 1 mm; resultados típicos são apresentados na Figura 3.27. Nesta figura percebe-se claramente a presença de carbono amorfo na partícula no centro da foto e CH<sub>n</sub> completamente espalhado pela amostra, porém, não se observa nenhuma variação periódica, que seria esperado no caso de o feixe provocar mudança significativa.



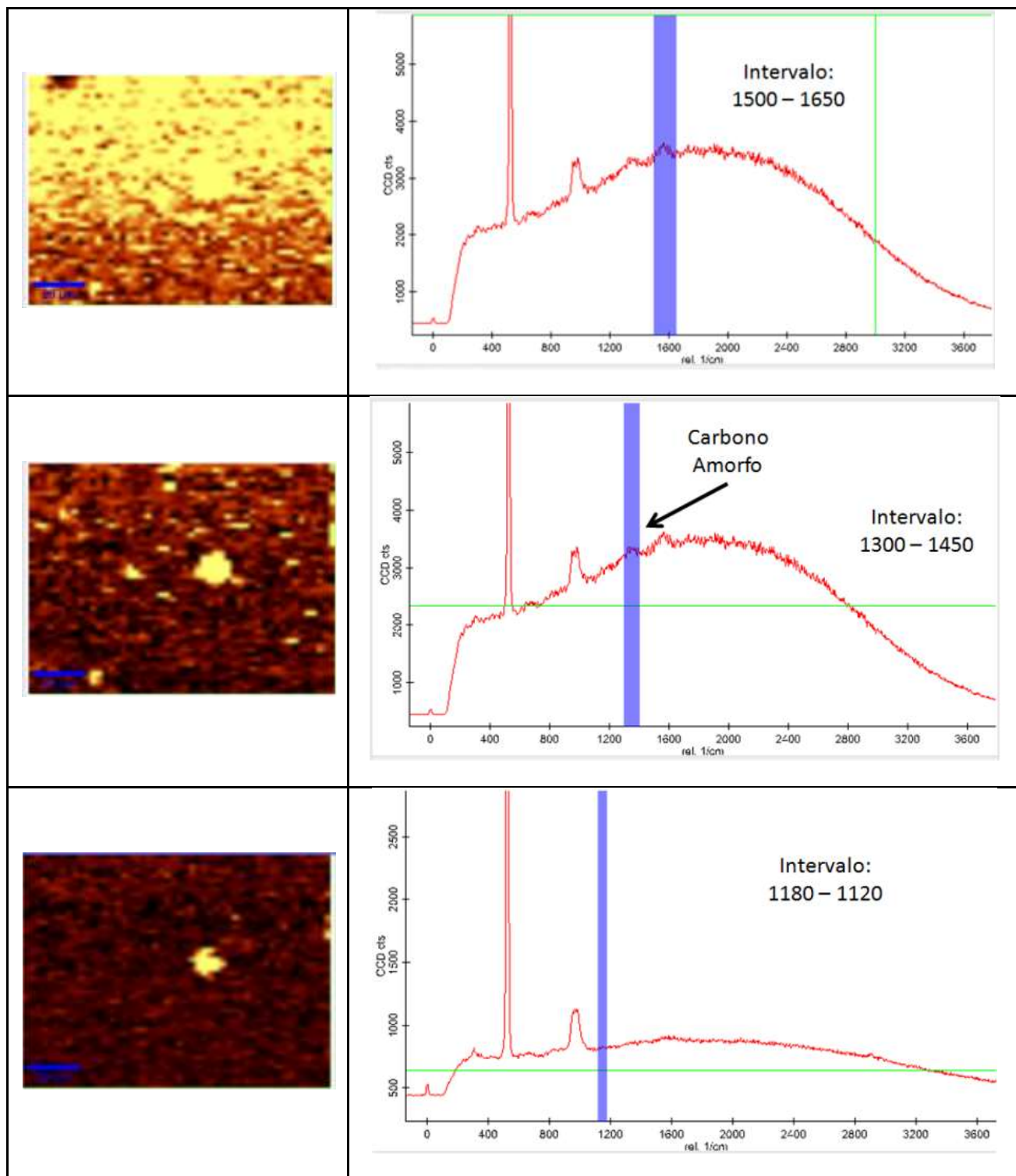


Figura 3.27- Mapeamento Raman de amostra exposta repetidamente ao feixe de partículas alfa

### 3.1.2.3.2 Irradiação por argônio

Novamente, as condições de deposição estão de acordo com as descritas no Anexo 1 e a Figura 3.28 apresenta as amostras antes e imediatamente após a irradiação no porta-amostra. Na Figura 3.28, é possível observar modificação de coloração, o que pode indicar variação de espessura; contudo, não foi possível notar, por perfilometria, variação significativa.

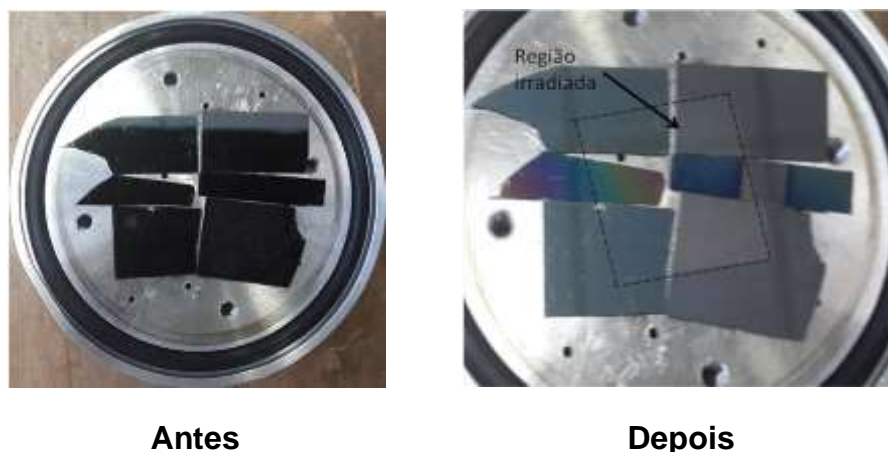


Figura 3.28 - Amostras antes e imediatamente após irradiação (ainda no porta-amstras)

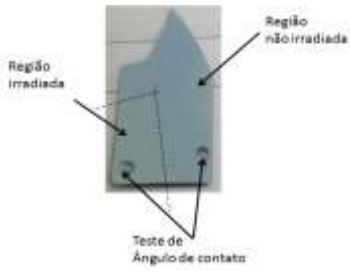
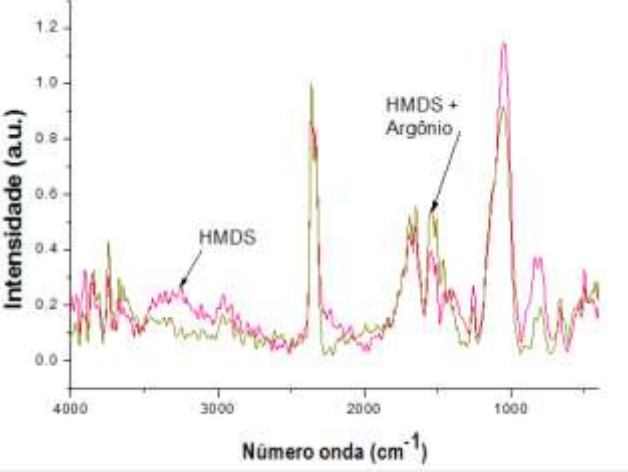
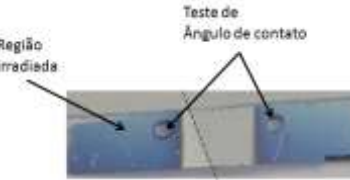
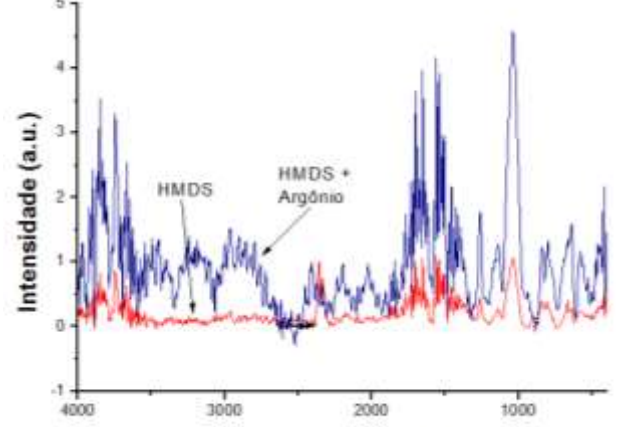

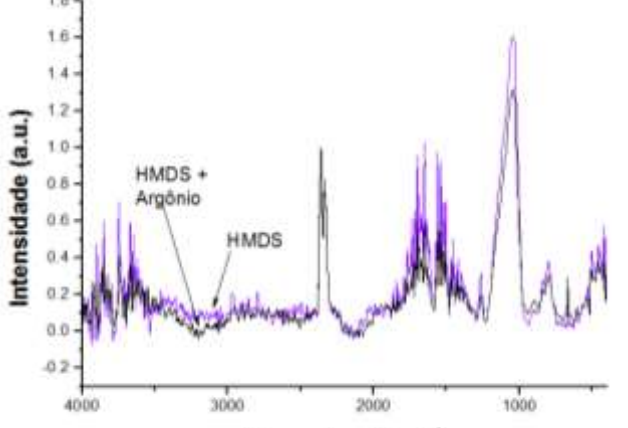
Na Tabela 3.4, encontram-se as principais informações sobre a caracterização das amostras. O sistema é complexo, com variações de ângulo de contato podendo ocorrer tanto para aumentar quanto diminuir tal ângulo. A aparente tendência é que para HMDS há variação significativa para a formação de superfície mais apolar pela irradiação (amostra 02) e polar quando previamente exposta a UVC. Como UVC implica em aumento do *crosslink* no filme, a diminuição pode indicar perda deste fenômeno enquanto a não exposta pode estar ocorrendo o inverso. Enquanto amostras de HMDS/amido mantém o valor do ângulo se exposta previamente ao UVC o mesmo não ocorre sem esta exposição, com diminuição significativa (amostra 14); portanto, o provável aumento de *crosslink* preserva as características do filme. Os espectros FTIR, expostos na Figura 3.29, apresentam como constante a existência da banda próxima a  $1250\text{ cm}^{-1}$  (espécie  $\text{SiCH}_3$ ), que normalmente diminui quando ocorre *crosslink*, ou seja, pouca variação na composição do filme.

Tabela 3.4 - Filmes a base de HMDS e compósitos HMDS/amido: condições de deposição, de acordo com Anexo 1, exposição a feixe de argônio e de caracterização dos filmes. Condição de exposição = 20 KeV, 2100 nA. Tempo de exposição: 1 minuto

Amostra	Obs. de processo	Caracterização					
		Perfilometria (Å)		FTIR*		Ângulo de contato com água (°)	
		Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
		Irradiação		Irradiação		Irradiação	
02	HMDS	1100	Impossível localizar corretamente local irradiado	Água adsorvida Presença de SiCH <sub>3</sub>	Presença de OH em 1500 cm <sup>-1</sup> Preserva SiCH <sub>3</sub>	75	90
03	HMDS UVC (12h de exposição)	Filme fino	Impossível localizar corretamente local irradiado	Presença de SiCH <sub>3</sub>	Preserva SiCH <sub>3</sub>	80	65
04	HMDS UVC (12h de exposição)	Filme fino	Impossível localizar corretamente local irradiado	Presença de SiCH <sub>3</sub>	Presença de SiCH <sub>3</sub>	95	48
13	HMDS/amido	Filme fino	Impossível localizar corretamente local irradiado	Presença de SiCH <sub>3</sub>	Presença de SiCH <sub>3</sub> Revelação da banda SiOSi em 1200 cm <sup>-1</sup> Possível perda de CHn	74	78
14	HMDS/amido	Filme fino	Impossível localizar corretamente local irradiado	Sem informação significativa		83	55
15	HMDS/amido UVC (12h de exposição)	Filme fino	Impossível localizar corretamente local irradiado	Sem informação significativa		50	50

\* - resumo de dados expostos a partir da Figura 3.28



Amostra	Imagem	Espectro FTIR
02	 <p>Região irradiada</p> <p>Região não irradiada</p> <p>Teste de Ângulo de contato</p>	 <p>Intensidade (a.u.)</p> <p>Número onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</p> <p>HMDS</p> <p>HMDS + Argônio</p>
03	 <p>Região irradiada</p> <p>Teste de Ângulo de contato</p>	 <p>Intensidade (a.u.)</p> <p>Número de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</p> <p>HMDS</p> <p>HMDS + Argônio</p>
04	 <p>Região irradiada</p> <p>Teste de Ângulo de contato</p>	 <p>Intensidade (a.u.)</p> <p>Número de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</p> <p>HMDS + Argônio</p> <p>HMDS</p>

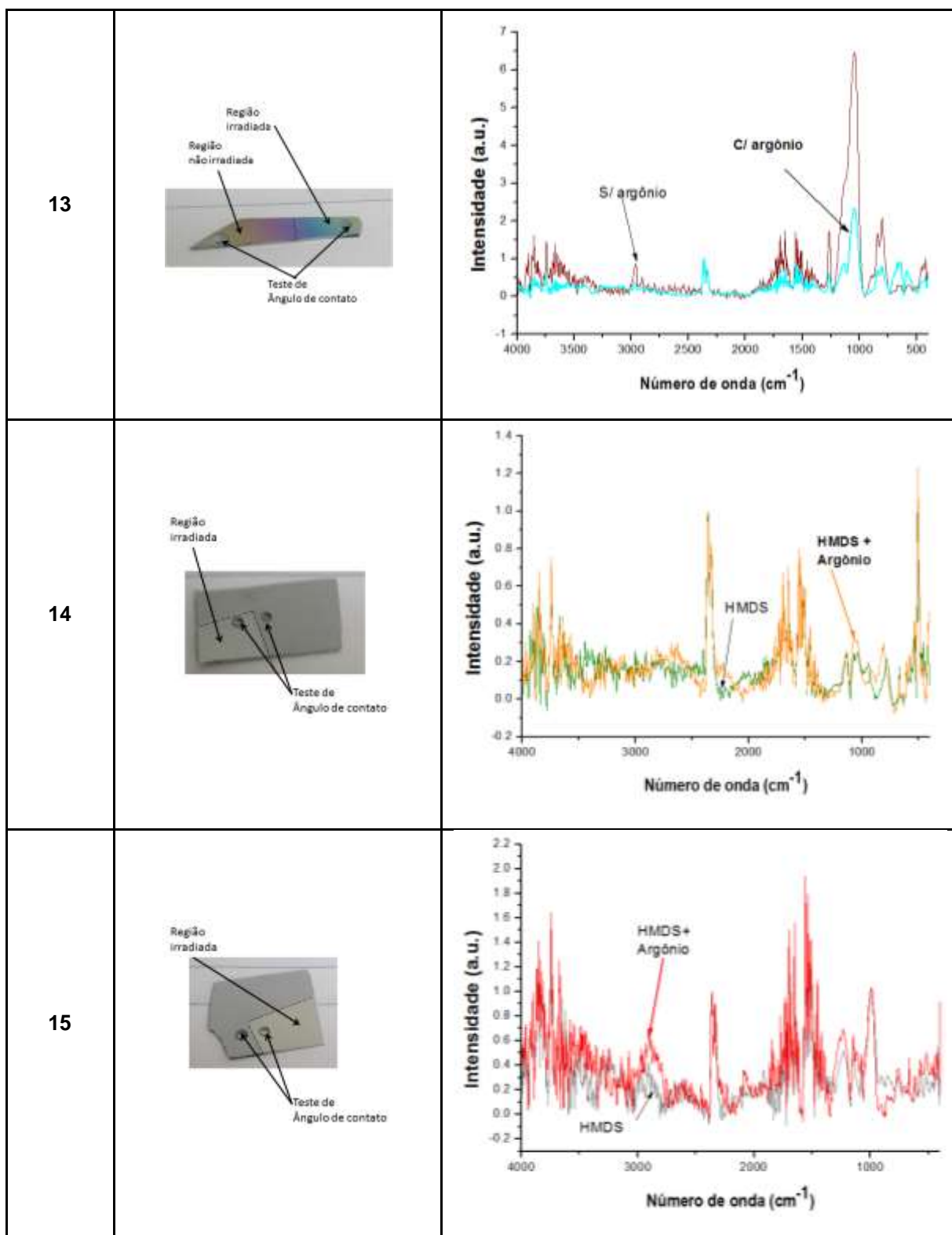
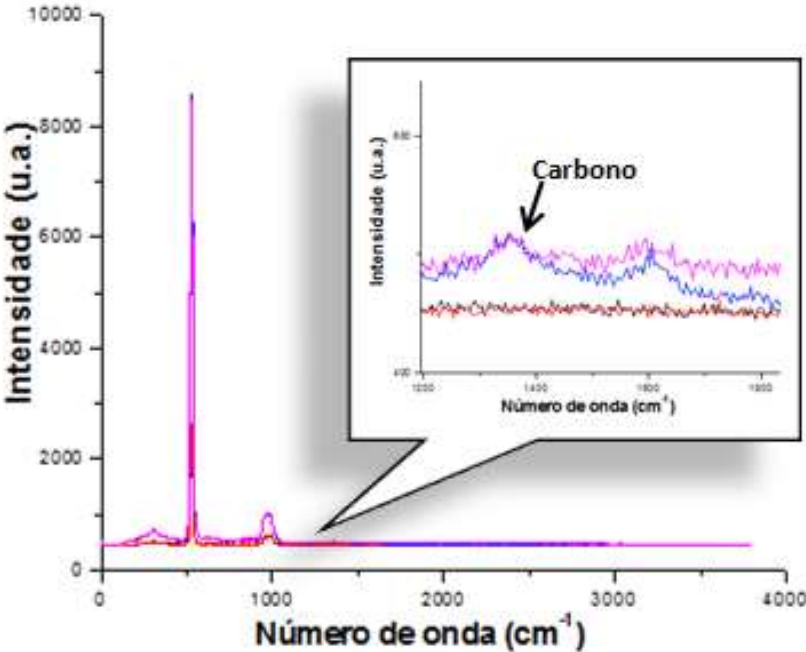
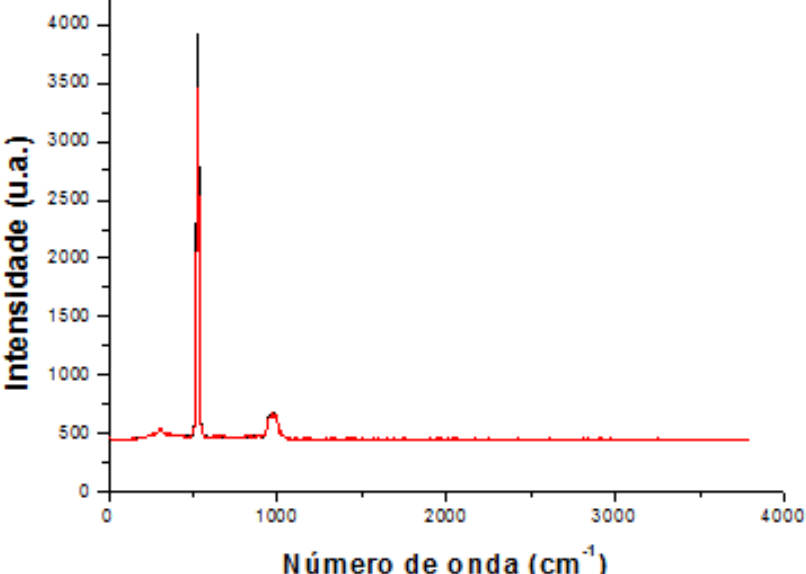


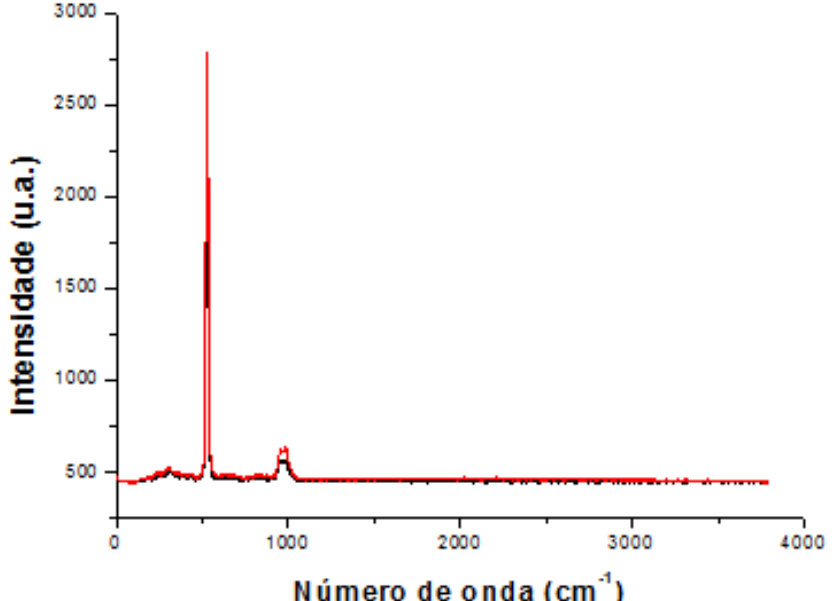
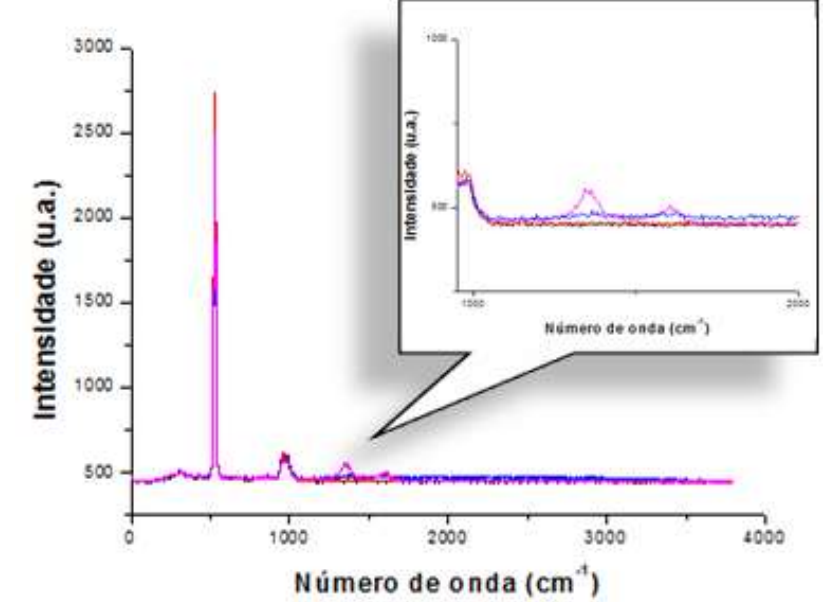
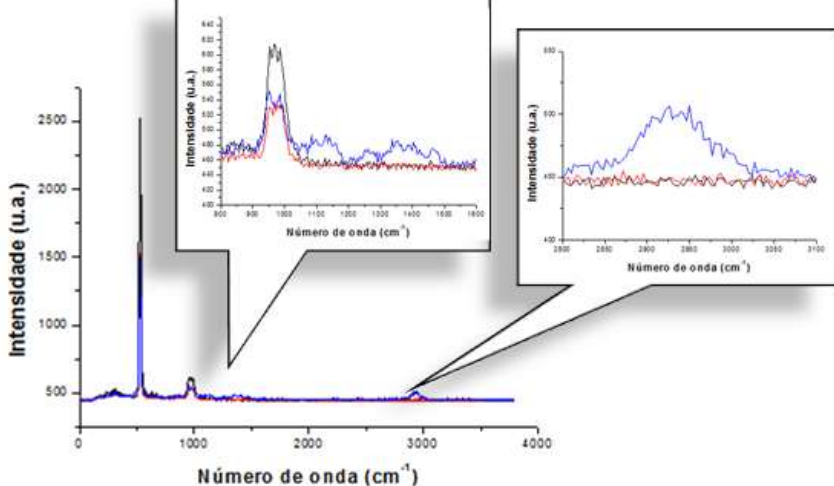
Figura 3.29 - Imagens das amostras irradiadas com argônio e respectivos espectros FTIR. De acordo com informações da Tabela 3.4.

A Figura 3.30 apresenta alguns espectros Raman enquanto a Tabela 3.5 apresenta as bandas características obtidas. As variações mais significativas ocorreram em filmes não previamente expostos à UVC, e como oxidação parece provável em alguns casos.

Tabela 3.5 - Bandas obtidas por microscopia Raman para amostras apresentadas na Figura 3.29.

Amostra	Não irradiado		Irradiado		Obs
	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Espécie	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Espécie	
02	1000	Si	1355	C, provável grafite	Eventualmente aumenta grafite pela irradiação
			1595	C, provável grafite	
03	1000	Si	Si	Si	Sem modificação
04	-	-	Si	Si	Sem modificação
13	1000	Si	1340-1345	C, provável grafite	Eventualmente aumenta grafite e oxidação pela irradiação
			1620	OH	
14	1000	Si	1145	C – OH (?)	Eventualmente aumenta oxidação pela irradiação
			1380	CH <sub>3</sub> (?)	
			2930	CH <sub>n</sub>	
15	1000	Si	1130	C – OH (?)	Possível oxidação, mas no limite de detecção
			1380	CH <sub>3</sub> (?)	
			2920	CH <sub>n</sub>	

Amostra	Espectro Raman	Espécie
02	 <p>The Raman spectrum for sample 02 displays intensity in arbitrary units (u.a.) on the y-axis (0 to 10000) and wavenumber in cm⁻¹ on the x-axis (0 to 4000). A prominent, sharp peak is observed at approximately 1353 cm⁻¹, reaching an intensity of about 7000 u.a. A secondary, broader peak is visible at approximately 1594 cm⁻¹. An inset plot provides a magnified view of the 1350-1600 cm⁻¹ region, showing three traces in different colors (magenta, blue, and red) with an arrow pointing to the peak labeled 'Carbono'.</p>	1353 Carbono 1594 Sem modificação
03	 <p>The Raman spectrum for sample 03 shows intensity in arbitrary units (u.a.) on the y-axis (0 to 4000) and wavenumber in cm⁻¹ on the x-axis (0 to 4000). A sharp peak is present at approximately 1353 cm⁻¹ with an intensity of about 3800 u.a. A smaller peak is observed at approximately 1594 cm⁻¹ with an intensity of about 600 u.a.</p>	Sem modificação

04		Sem modificação
13		1340 – 1345 1602 -> OH
14		1143 C – OH (?) 1382 ? 2933 – CH <sub>n</sub>

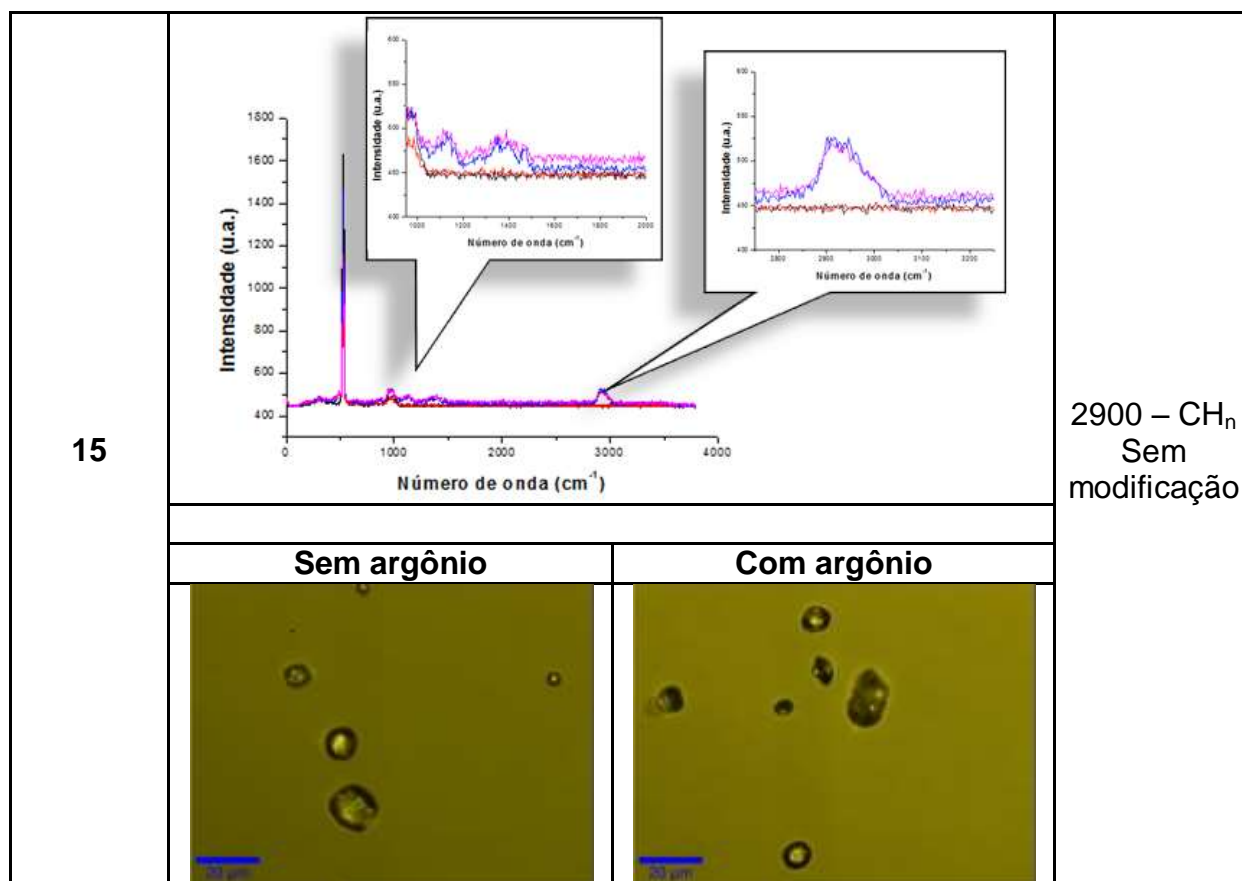


Figura 3.30 - Espectros Raman e algumas fotos por microscopia óptica.

### 3.1.2.4 Conclusão parcial

Pela análise dos dados obtidos observa-se que há pequenas variações em filmes irradiado, quer por feixe de hélio quanto por argônio, enquanto a exposição à UVC mostra-se eficiente, especialmente para *crosslink*, o que corrobora resultados obtidos por Jesus (114) tanto com feixe de elétrons quanto com radiação UVC. Portanto, a deposição do filme adsorvente encontra-se reprodutível, semelhante ao obtido anteriormente, podendo ser útil o equipamento produzido.

### 3.1.2.5 Uso de filme adsorvente no conjunto de PQC's

O conjunto de 5 PQC's foi testado utilizando como configuração a deposição de filmes de HMDS, nas melhores condições de deposição estudadas anteriormente<sup>8</sup>, e um PQC encapsulado, para comparação. Enquanto dois PQC's com filmes à base de HMDS foram usados imediatamente outros dois foram expostos à UVC. As medidas foram realizadas com cristais piezelétricos com frequência nominal de 4 MHz e filmes depositados em ambos os lados. O cristal encapsulado permite verificar se as alterações ocorridas foram devido a oscilações adversas ou se estavam correlacionadas com os parâmetros do ambiente. Isso é necessário devido à alta sensibilidade que os cristais apresentam para variação de temperatura. A câmara climática permite controle de temperatura e de ciclos de umidade e dois tipos de testes foram efetuados. Inicialmente variaram-se os valores de umidade relativa de 20% até 85%, sempre em patamares com duração de 10 minutos a 2 horas, e a temperatura mantida em 25°C. Posteriormente, com a temperatura variando entre 20°C e 45°C, em patamares de 10 a 45 minutos, a umidade relativa foi mantida em 50%. A variação na frequência do cristal foi monitorada tanto com frequencímetro produzido nesse trabalho como comercial, com uma resolução mínima de 1 Hz.

Um arranjo experimental preliminar que protegia a parte elétrica do oscilador de cada cabeça sensora (PQC + oscilador) foi construído e o conjunto submetido a uma câmara climática, uma vez que a pequena variação na composição dos filmes deveria permitir obter diferentes comportamentos para cada PQC. O conjunto de PQC's com diferentes filmes depositados foi testado de modo semelhante ao realizado por Hernandez (30) para filmes a base de TEOS, com o objetivo de certificar-se que esse conjunto tem sensibilidade e reprodutibilidade suficiente para ser utilizado como microbalança. A Figura 3.31 apresenta o conjunto testado e a câmara climática utilizada.

---

<sup>8</sup> Conforme ilustrado no Anexo 1. As melhores condições são as que permitem maior uniformidade do filme e boa taxa de deposição, no presente caso, 100 mtorr, 480 V e admissão de reagentes pelo eletrodo principal e auxiliar (1:1), este último mantido flutuante.

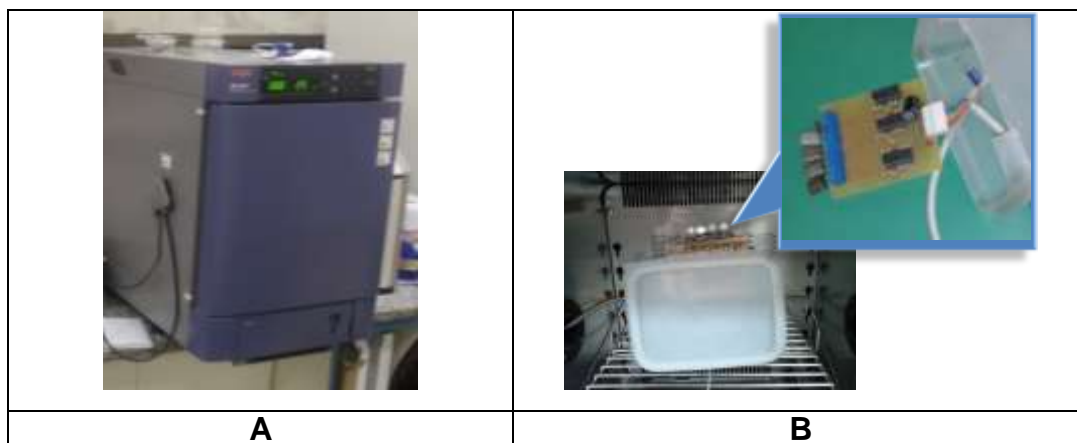


Figura 3.31 - (A) câmara climática utilizada e (B) o conjunto de PQCS testados e agrupados.

A Figura 3.32B, apresenta resultados obtidos com 1 ou 4 PQC's funcionando simultaneamente na microbalança. O teste se iniciou com uma temperatura constante de 25°C e com rampa de umidade relativa de 25;40;55;70;85;70;55;40;25 e duas horas de intervalo (ciclo tipo 1). A Figura 3.32A apresenta em detalhes a rampa com filme à base de HMDS enquanto a Figura 3.32B o resultado do conjunto. Na primeira figura (Figura 3.32A) observa-se uma variação de 60 Hz para a faixa de umidade analisada, o que corresponde a um bom desempenho, já que é compatível com o valor obtido por outros pesquisadores, como Hernandez (30), ressaltando-se que este último utilizou um filme especialmente desenvolvido para análise de umidade e arranjo experimental semelhante ao utilizado neste trabalho. Quanto ao conjunto, Figura 3.32B, nota-se a boa reprodutibilidade dos resultados sem a saturação do sensor. Assim, em temperatura e umidade constantes a linha de base permanece constante, ou seja, o ambiente não está influenciando deletoriamente no conjunto PQC+oscilador. Os ciclos de aumento e diminuição de umidade, que serão denominados como subidas e decidas apenas para facilitar a explicação, são acompanhados de variação na frequência, ou seja, o sistema está funcionando como detector. Além disso, existe uma diferença, mesmo que pequena, entre os detectores com HMDS e HMDS+UVC; para os primeiros a variação na frequência entre máximos é aproximadamente 75 Hz enquanto para os segundos corresponde a 100 Hz. A menor sensibilidade para umidade no sensor sem exposição a UVC pode dever-se à oxidação do filme, o que diminui a hidrofobicidade da superfície, como comentado anteriormente, e conseqüentemente diminui o ângulo de contato com a água.



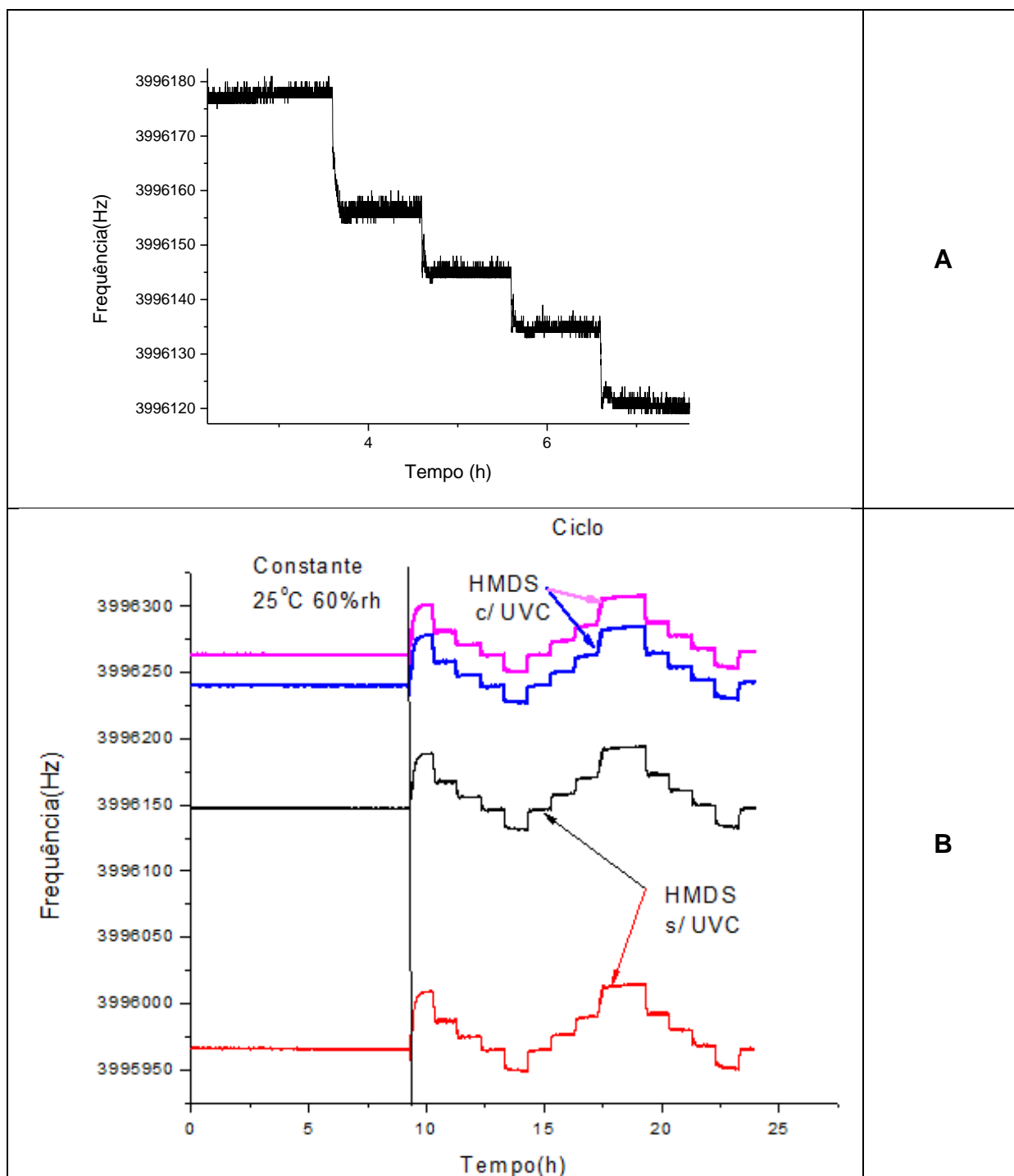


Figura 3.32 - Testes de PQC's com filme a base de HMDS –ciclo em (A) um ou (B) conjunto de quatro PQC's

Com os mesmos cristais, foi executado um ciclo de variação de umidade relativa com 1h em cada patamar para verificar se o sensor não possui efeito de memória e a Figura 3.33 apresenta o resultado obtido. Como os valores apresentam-se bem reproduzíveis, com a variação entre máximos ou mínimos sucessivos não superior a 3 Hz, é possível concluir pela boa reprodutibilidade do

conjunto. Além disso, a variação máxima próxima a 100 Hz, como obtida anteriormente, também indica que a boa sensibilidade do sistema foi novamente observada.

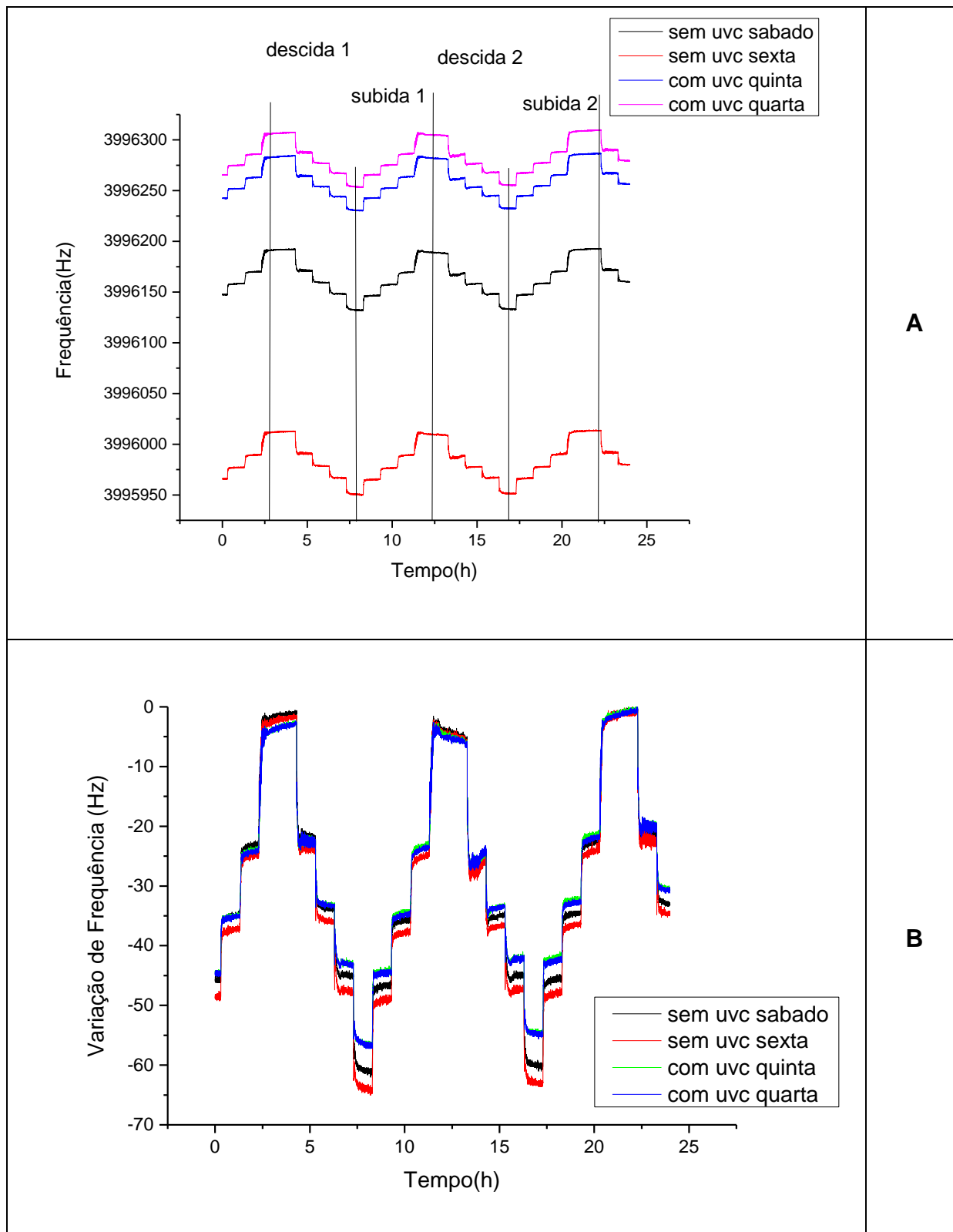


Figura 3.33 - Estudo da reprodutibilidade em ciclos de maior e menor umidade.(A) valor bruto e (B) variação

Testes similares foram processados com HMDS+amido, exposto ou não a UVC, assim foi obtido um ciclo de umidade idêntico aos medidos anteriormente (ciclo tipo 1) mas também iniciando com 25%rh com 2h e os demais 30, 35,45,55,65,75,80,85 %rh com 1h cada. É importante ressaltar que amido é altamente higroscópico e, portanto, espera-se maior variação entre os máximos e mínimos do sinal. Assim, nesse ciclo (tipo 2) mantiveram-se três pontos idênticos aos medidos anteriormente (25% - mínimo, 55% - médio e 85% - máximo valor no ciclo), mas adicionou-se maior quantidade de etapas na variação de umidade. Na Figura 3.34, que apresenta alguns desses ciclos de umidade, tem-se que os itens (A) e (B) correspondem a cristais com amido não expostos e expostos a UVC sendo em (A) ciclo 1 de testes e em (B) ciclo 2 de testes, item (C) e (D) correspondem a cristais sem amido com e sem exposição a UVC sendo (C) ciclo 1 de teste e (D) ciclo 2 de teste. Como a boa reprodutibilidade do sistema já havia sido observada, os dados na figura são apresentados na forma de variação de frequência e não frequência medida. A utilização de UVC diminui a sensibilidade do material para a água, provavelmente devido a *crosslink*, que dificulta o acesso da molécula de água à partícula de amido. De qualquer modo, também nesse caso não se observou a saturação da medida mesmo após vários ciclos.

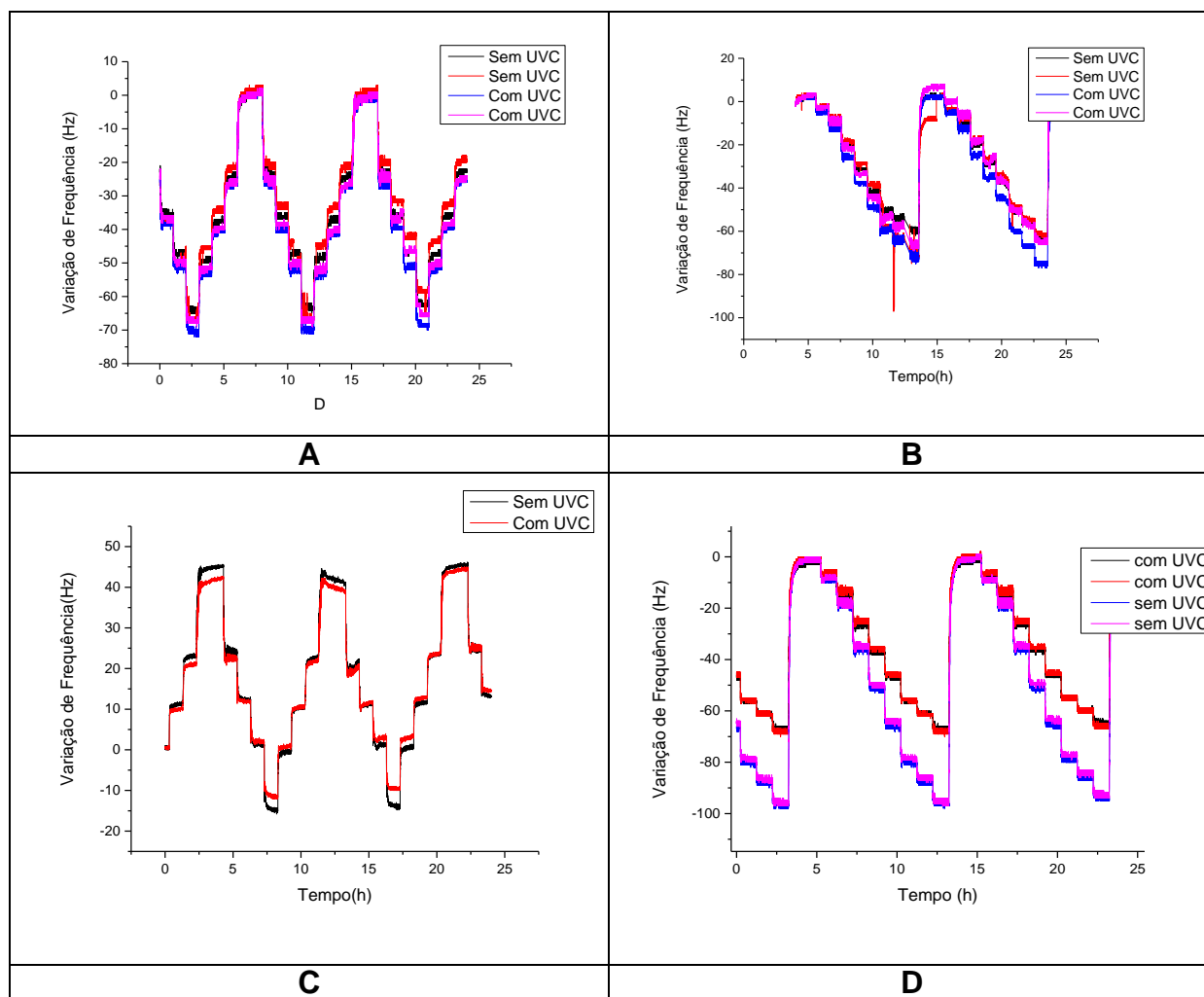


Figura 3.34 - ciclos de umidade em cristais (A) ciclo 1 HMDS+Amido e (b) ciclo 2 HMDS+Amido, com e sem exposição (C) ciclo 1 HMDS (D) ciclo 2 HMDS, com e sem exposição a UVC

Após esses experimentos, para cada cristal foi efetuada a média da variação de frequência e montado em gráficos resumos, apresentados na Figura 3.35. Uma rápida análise dos gráficos permite observar a boa reprodutibilidade e possibilidade de medida de umidade a partir de 40%. Assim, devido ao bom desempenho obtido em câmara climática.

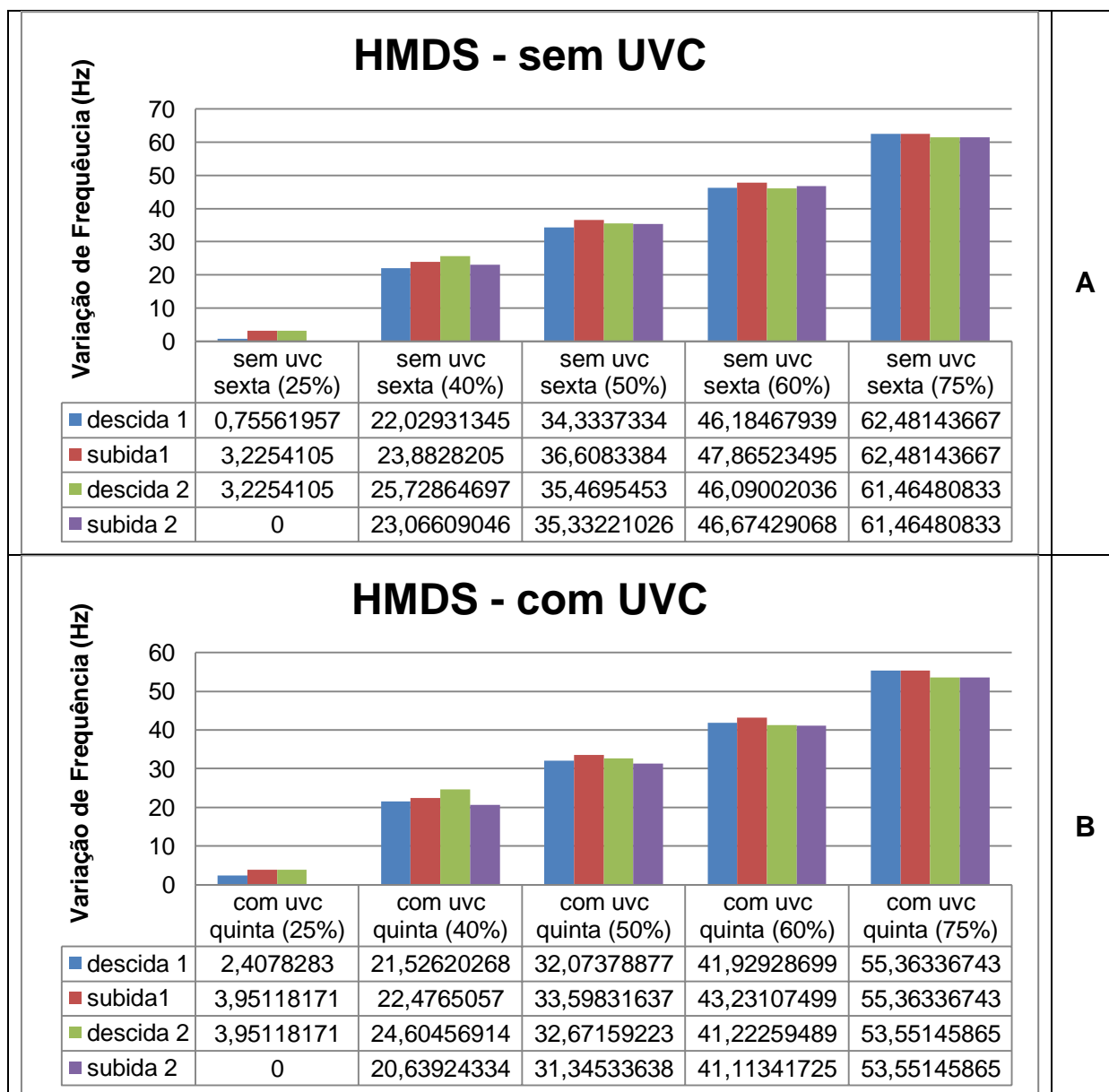


Figura 3.35 - Ciclos de umidade em cristais modificados pela deposição de filmes de HMDS (A) não exposto a UVC (B) com exposição a UVC, dividido em ciclos conforme Figura 3.33A.

Um último teste foi providenciado, utilizando-se um filme à base de HMDS depositado sobre PQC e exposto a feixe de íons de hélio, contudo, não se observou comportamento atípico ou variação que pudesse ser considerada diferente. Assim, provavelmente o limite de detecção desse sistema foi atingido, ou seja, as pequenas variações do filme já não são suficientes para provocar alteração na microbalança.

### 3.1.2.6 Conclusão parcial

Foi produzido um sistema de detecção que é reprodutível, ou seja, o sinal mantém-se constante ao longo do tempo e é compatível com valores obtido pelo uso de sistema comercial. Além disso, com esse sistema é possível obter medidas simultâneas e mesmo observar diferenças no comportamento quando filmes ligeiramente modificados são utilizados no conjunto.

Foram observadas pequenas variações nos valores obtidos em cada cristal, mas não no comportamento do sinal ao longo do tempo. Considerando que não se estabeleceu variação significativa nos filmes, por exemplo, por deposição utilizando outros reagentes, o resultado é consistente. Assim, o sistema é capaz de reagir a pequenas modificações.

### **3.2 Sistema de admissão de amostras**

Como comentado anteriormente na Figura 3.1, que corresponde ao mapa conceitual para o desenvolvimento do equipamento aqui descrito, há uma série de necessidades em relação à admissão de amostras, como segue. Assim, deve-se ter:

- Um fluxo contínuo de gás que permita a inserção controlada de amostras líquidas ou gasosas a sem a dispersão significativa destas nesse fluido (*FIA, Flow Injection Analysis*);
- A possibilidade de inserir contínua e homogeneamente particulados neste fluido gasoso, o que corresponde a obtenção de um leito fluidizado e exigiu a fabricação de um pulverizador;
- Uma distribuição uniforme do fluido em vários pontos de detecção, para que misturas possam ser avaliadas por detectores diferentes, de modo similar ao que ocorre em um nariz eletrônico, o que exigiu a construção de um manifold.

Essas características para o sistema de admissão de amostras são necessárias para assegurar que o equipamento construído correspondesse a um mini laboratório com a maioria das funcionalidades exigidas para as principais operações unitárias da engenharia química.

O desenvolvimento desse sistema considerou construções já testadas em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (21,158) Em comum esses sistemas de

admissão tem um arranjo simples, barato e reproduzível. Para tanto, foi usado um mini compressor de gás , para produzir um fluxo contínuo de ar (158) e válvulas descartáveis, como as usadas na área hospitalar, para os controles e/ou injeção de amostras (22).

A Figura 3.36, apresenta o esquema, e respectiva foto, do arranjo experimental construído para a admissão de amostras. Nesse arranjo apenas um dos fluxos providos pelo compressor, que tem duas saídas, é controlado pelo rotâmetro; assim, existe a possibilidade de se utilizar a segunda saída nesse compressor com máxima carga. Neste caso, o objetivo é prover o recipiente onde são mantidas partículas com uma vazão alta o suficiente para gerar grande vorticidade, ou seja, para revolver a amostra sólida e criar ar contaminado (leito fluidizado, #1 na Figura 3.36), como será discutido na simulação. O fluxo fornecido com rotâmetro, por sua vez, é dividido de tal modo que permite a produção de outros dois leitos fluidizados (partículas sólidas em gás) simultaneamente, mas com diferentes quantidades de partículas em cada fluido. Estes leitos fluidizados também podem ser contaminados pela inserção de uma quantidade controlada de substâncias gasosas (#2 e #3, na Figura 3.36). Além disso, dois capilares e válvulas de três vias com septo atuam como recipientes para diferentes substâncias líquidas e ponto de inserção de amostras, respectivamente (#4 e #5, na Figura 3.36). Pelo controle das válvulas de três vias de todo o conjunto é possível inserir tais líquidos em um conjunto de estruturas miniaturizadas, para que uma ou mais operações unitárias sejam processadas. Na Figura 3.36A, exemplifica-se o uso de um conjunto dessas estruturas para simultaneamente proceder à fabricação de spray, retenção de partículas (ciclone) e de VOCs (microcanal). Tais estruturas e suas funções serão explicadas posteriormente. Por fim, se for necessária apenas a detecção da amostra, o sistema de detecção é mantido nos pontos próximos à inserção da amostra por um distribuidor de fluxo (*manifold*) miniaturizado. A Figura 3.36B apresenta o arranjo experimental desenvolvido para testar a adequação desse sistema; desse modo, o conjunto não é mantido fechado (em caixa padrão), ou seja, é possível variar todas as distâncias, inclusive aquelas correspondentes à ligação com o sistema de manipulação de amostras.

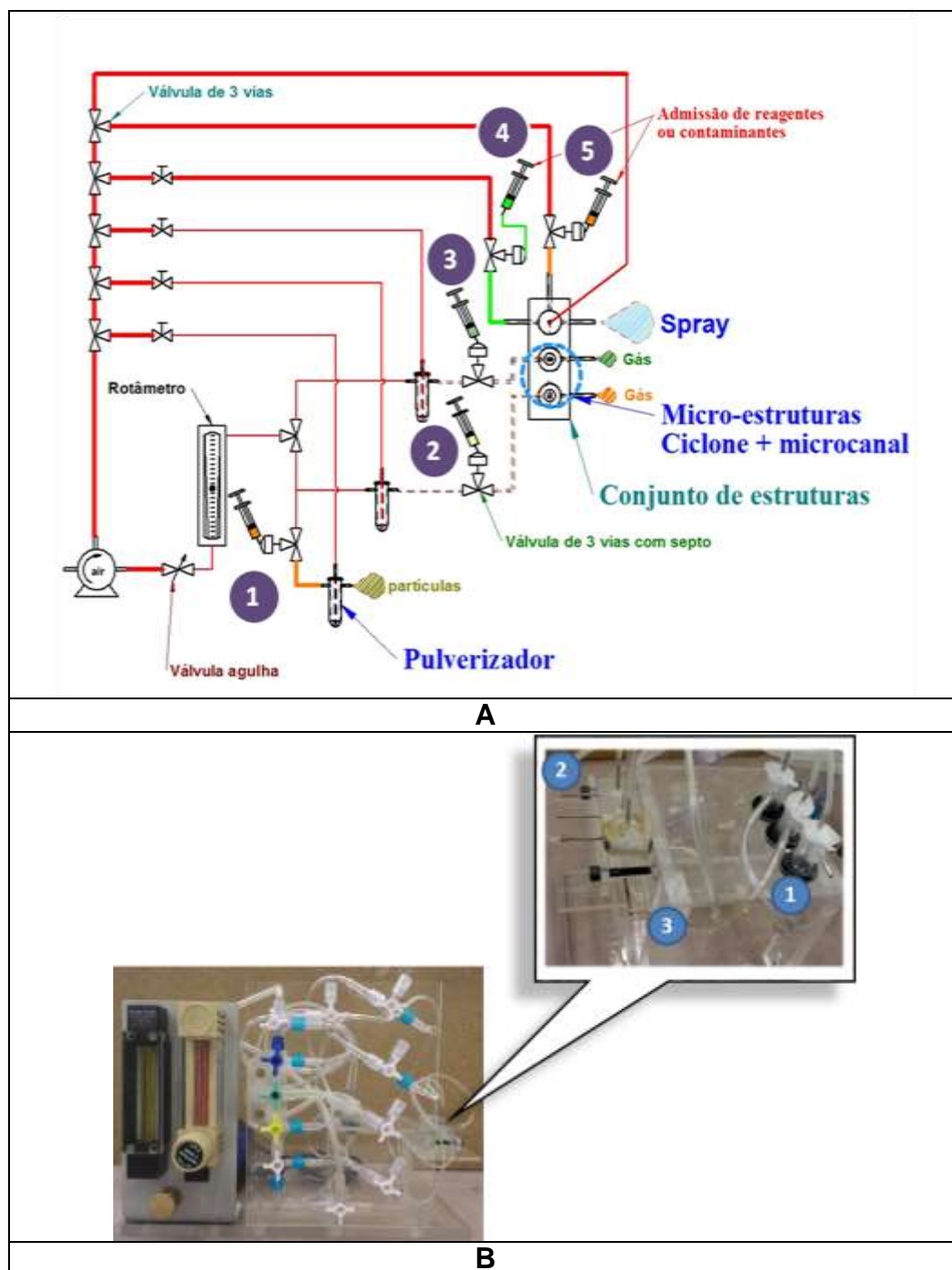


Figura 3.36 - (A) Diagrama esquemático e (B) foto do arranjo experimental para a admissão de amostras; no detalhe observa-se 1: leitos fluidizados, 2: conjunto de miniestructuras e 3: respectivo acoplamento entre os dispositivos

Enquanto o sistema de válvulas e inserções para obtenção de fluxo contínuo (FIA, na Figura 3.1 - Mapa conceitual do mini lab desenvolvido.) não apresenta grandes inovações, a construção de pulverizador e de manifold exigiu maiores cuidados e são descritas a seguir.



### 3.2.1 Miniestrutura para distribuição homogênea de partículas

A produção de um leito fluidizado é um parâmetro crítico em um mini laboratório, por vários motivos (159), mas os mais relevantes para esse trabalho são a maior eficiência em mistura e reação propiciada por tais reatores. Isto é relevante porque em dimensões reduzidas o número de Reynolds é baixo, ou seja, o regime é laminar; assim, a mistura se torna altamente dependente da existência de regiões com alta vorticidade (efeitos de advecção) (160) A maior dificuldade para a produção de tal leito em dimensões reduzidas é a necessidade do uso micropartículas, já que estas tendem a aglomerar.

Além disso, deve-se considerar que amostras ambientais normalmente são bastante complexas e podem apresentar-se contaminadas por particulados sólidos. Nesse caso, pode ser necessária a remoção de tais particulados para a análise ou, alternativamente, compreender corretamente qual a interferência destas no sistema de detecção.

Para a avaliação do comportamento do sistema de detecção para essas duas situações, necessitar-se-ia da inserção controlada de partículas no equipamento desenvolvido. Assim, desenvolveu-se uma estrutura miniaturizada para formação de leito fluidizado e que também permite os testes de QCM quanto à capacidade de detecção da dispersão do leito fluidizado por outras áreas do equipamento e da existência de micropartículas em amostras contaminadas com VOCs.

A Figura 3.37A apresenta o desenho da nova estrutura projetada, suas dimensões e respectivas entradas (A e B no desenho) e saída (C no desenho). Essa miniestrutura foi simulada usando COMSOL e inicialmente em 2D, para encontrar a condição de maior vorticidade, e, por consequência, também a melhor configuração de entradas e saída de fluidos e o Anexo 2 apresenta os principais resultados obtidos. Encontrada a condição de maior vorticidade, efetuou-se, como apresentado na Figura 3.37B, simulação em 3D das linhas de velocidade, para compreender como os fluidos se comportam dentro da estrutura. É possível observar que próximo à saída da estrutura (saída C, no desenho) as linhas de velocidade sofrem variações bruscas. Supondo que as partículas, devido a seu reduzido tamanho, acompanhem a variação de velocidade, pode-se, então, compreender o comportamento da estrutura. O dispositivo faz uso de fluxos cruzados; assim, considerando que o fluxo principal (admissão de fluido em A, no desenho) perturbe fortemente as partículas,

geralmente aglomeradas no fundo do recipiente, estas se deslocam para o outro lado do recipiente (lado superior), encontrando uma região de alta velocidade e, dependendo do fluxo secundário (admissão em B, no desenho) há um direcionamento das partículas para a saída (saída C, no desenho); em tais condições as partículas podem ser removidas da estrutura. Assim, as vazões escolhidas para o fluxo principal e o secundário determinam se a estrutura funciona como leito fluidizado (as partículas se mantêm dentro da estrutura) ou se a estrutura provê um modo de obtenção de amostras contaminadas com particulados, por exemplo, para calibração de estruturas sob teste (ver o item sobre o sistema de manipulação de amostras).

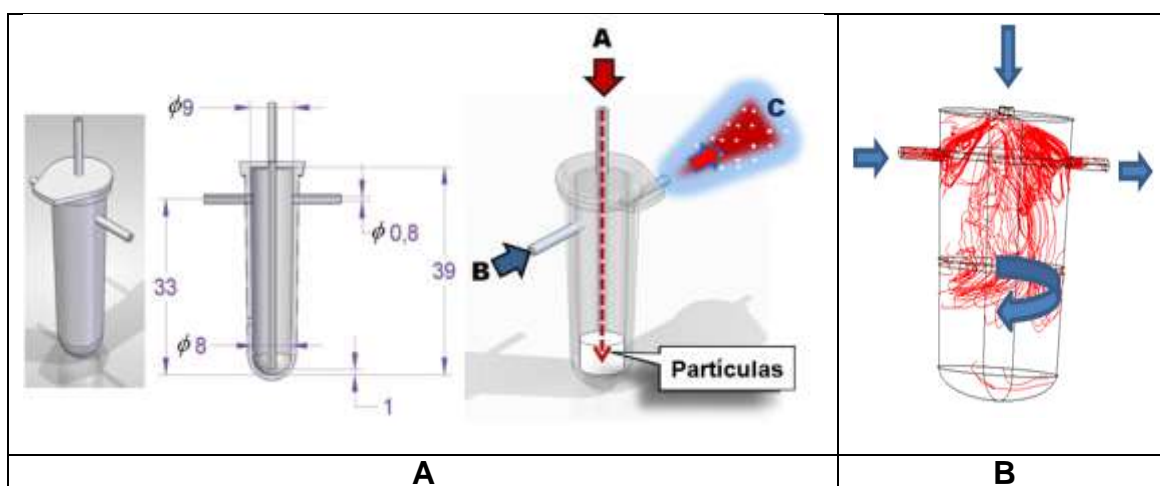


Figura 3.37 - Miniestrutura para pulverizar partículas: A) Projetada e B) Simulação típica mostrando linhas de velocidade, para a melhor condição de fluxo para pulverizar partículas.

Para certificar-se que os resultados anteriormente obtidos para velocidade e vorticidade vão incorrer em movimentação semelhante pelas partículas do leito, simulações 3D, agora considerando partículas, foram efetuadas<sup>9</sup>. Resultados típicos estão presentes na Figura 3.38.

Se o fluxo secundário é utilizado (Figura 3.38A), observam-se regiões de alta e de baixa vorticidades intercaladas, condição ideal para permitir transferência de massa entre regiões. (159)

Nessas condições as partículas podem ser transportadas pelo recipiente - e com uma alta velocidade – até o capilar de saída. Por outro lado, a remoção de fluxo secundário leva à baixa vorticidade e velocidade, nessa condição as partículas

<sup>9</sup> Trabalho realizado pelo Prof Dr Eliphas Wagner Simões

também atingem o capilar de saída em baixa velocidade, o que pode provocar entupimento (aglomeração), mas dificilmente criaria um leito fluidizado (Figura 3.38B).

As respostas obtidas por simulação foram testadas usando-se partículas de amido de  $5\mu\text{m}$  de diâmetro e a Figura 3.38C apresenta resultado típico para a condição em que ambos os fluxos estão conectados e na vazão máxima. Neste caso a quantidade de partículas que deixa a estrutura é alta, o que pode ser visualizado como uma fina camada branca sobre a lâmina de silício. Além disso, estes jatos podem ser ajustados para expelir diferentes quantidades de partículas, pela alteração das velocidades dos fluxos nas entradas.

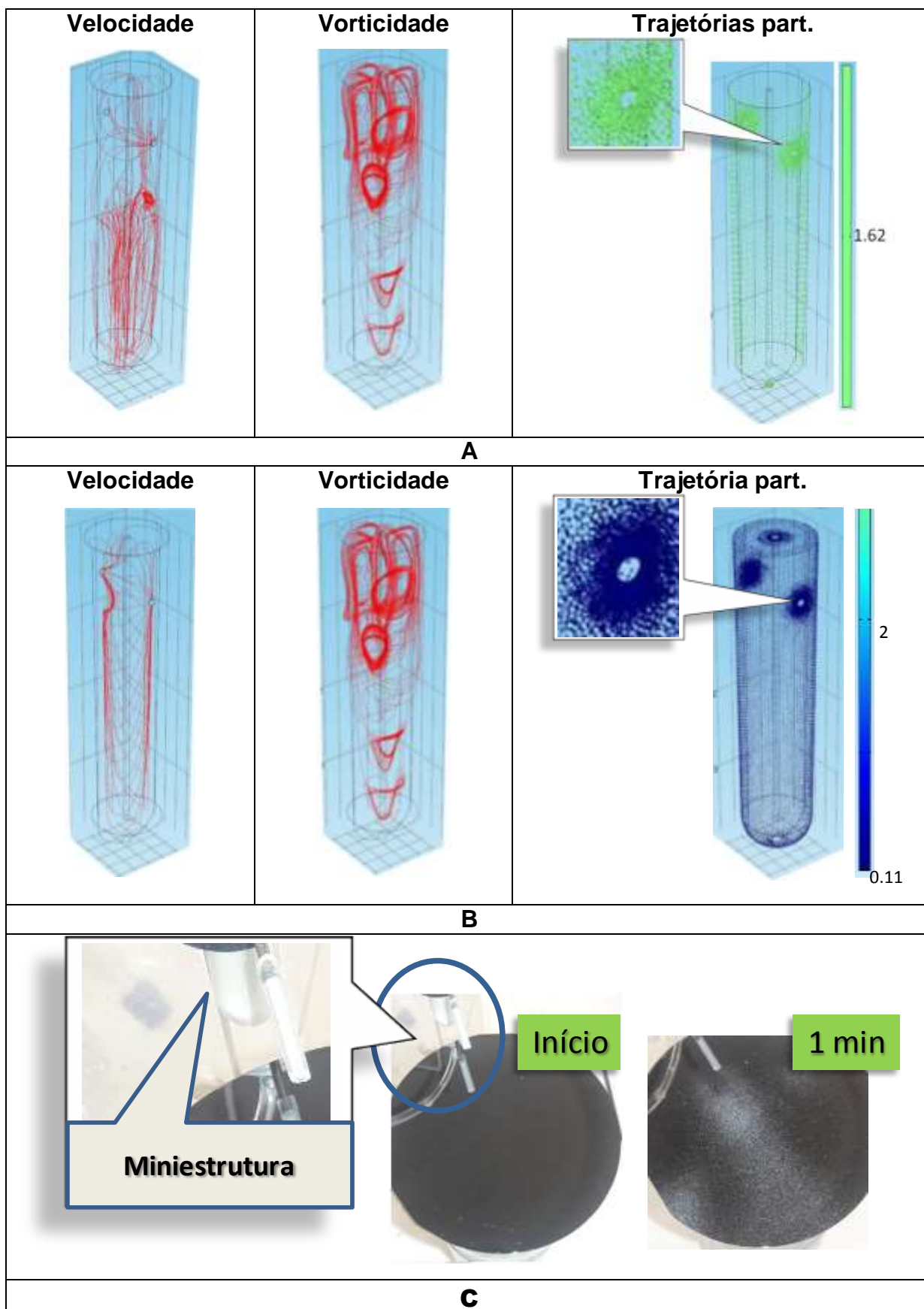


Figura 3.38 - Simulação do fluidizado: velocidade (m/s), vorticidade ( $m^{-1}$ ) Linhas direcionais de fluxo (streamlines) e posição das partículas e respectiva velocidade (m/s) após 1,6 s de injeção de  $N_2$  para: (A) fluxos cruzados, (B) apenas fluxo principal. (C) Uso de partículas de amido com 5  $\mu m$  de diâmetro como traçador na estrutura.

Para testar a estrutura em conjunto com o sistema de detecção, foi montado o arranjo experimental esquematizado na Figura 3.39A. O arranjo utiliza cristal piezelétrico virgem de 4 MHz posicionado a uma distância de 1,5 mm da saída da estrutura, que contém partículas de amido. Para verificar se a estrutura também poderia originar um spray, outro teste foi efetuado, com o recipiente preenchido com 10 mL de água DI e usando vazão aproximada de 10 sccm de ar no fluxo secundário, mantendo-se o uso de o cristal virgem à 1,5 mm de distância da saída da estrutura (Figura 3.39B). Nesta figura é possível verificar a aparência do cristal após uso intensivo.

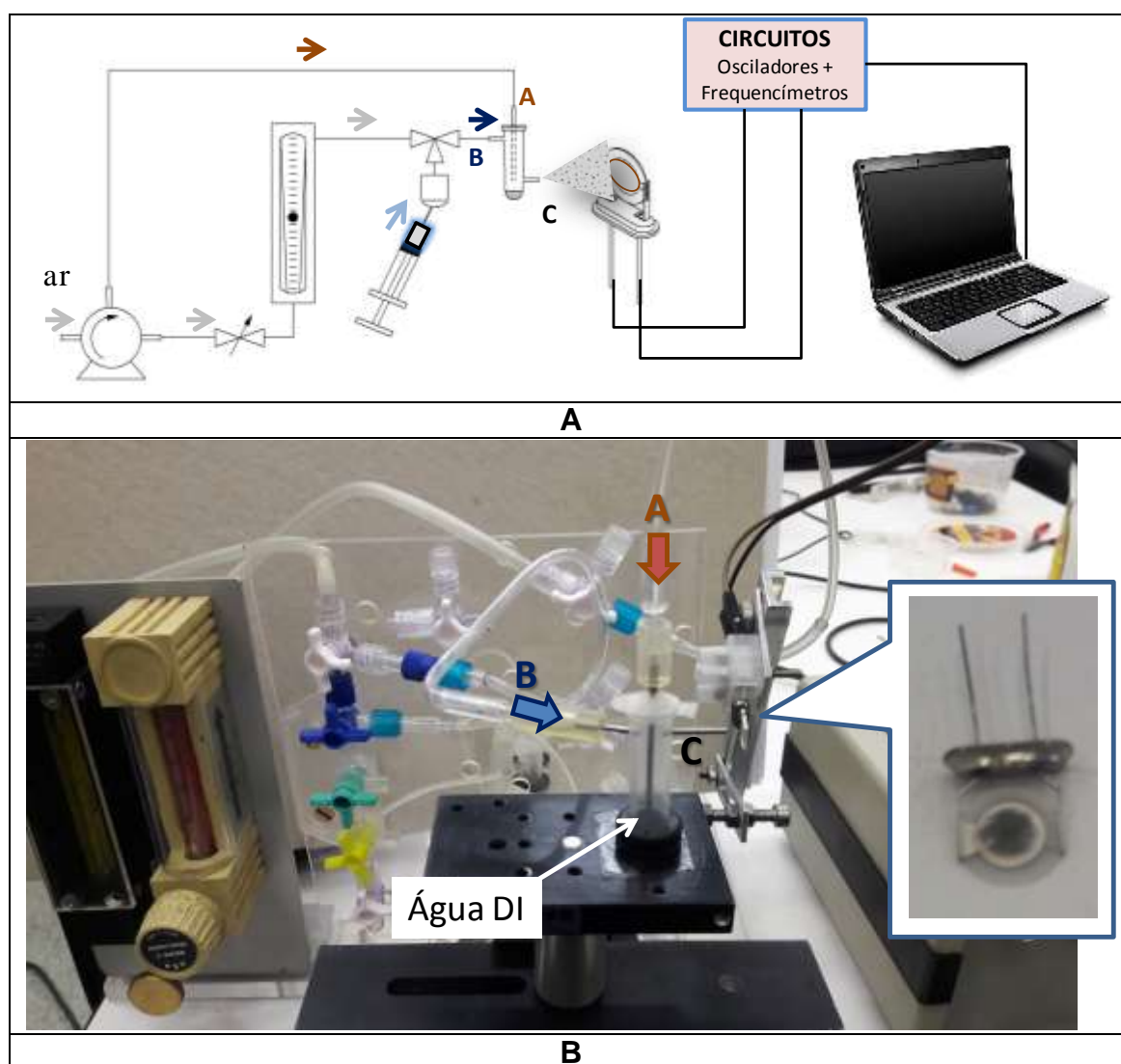


Figura 3.39 - (A) arranjo experimental e (B) foto do arranjo para teste de estrutura usando partículas, spray e VOCs em conjunto com o sistema de detecção.

Alguns resultados obtidos com o arranjo e partículas de amido são apresentados na Figura 3.40. Nestes testes o fluxo principal (denominado A na Figura 3.39) foi mantido no máximo, ou seja, na maior vazão do compressor, e o fluxo secundário (denominado B na Figura 3.39) foi variado entre máximo (10 sccm) e 5 sccm. As setas indicam o momento em que o fluxo principal é aberto. Na Figura 3.40A, a abertura do fluxo principal (indicado pelas flechas) cria grande perturbação na medida de frequência e o mesmo ocorre na Figura 3.40B em que o fluxo principal é mantido constante e a vazão no fluxo secundário é diminuída para 5 sccm. A Figura 3.40C repete as condições medidas na Figura 3.40A, indicando que o sistema é reproduzível. Na Figura 3.40D é possível verificar que, ao final dos testes com partículas, ocorreu a formação de uma faixa de particulados que foram depositadas no invólucro utilizado para reter as partículas e, portanto, permitir a visualização de sua quantidade final.

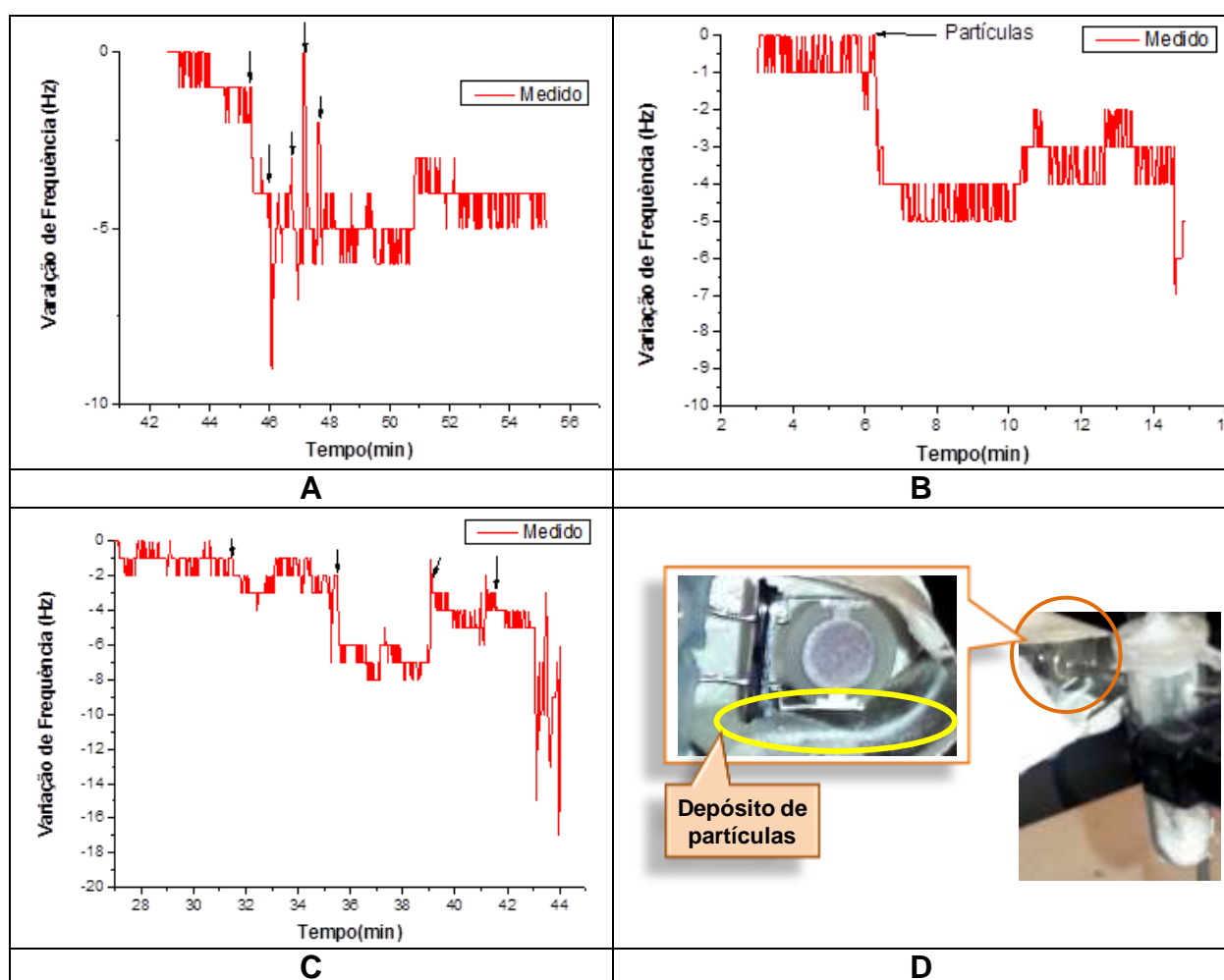


Figura 3.40 - Valores de frequência em função do tempo obtidos no sistema de detecção com variação de (A)(B)(C) fluxos principal e secundário e partículas de amido. As setas indicam abertura do fluxo principal; (D) foto de partículas recolhidas após atingirem o cristal

Para o teste de formação de spray, a estrutura foi preenchida com 10 mL de água DI e os fluxos mantidos na máxima vazão. A Figura 3.41, ilustra os dados de dois testes distintos. Nos dois casos obtém resultado semelhante, com o sinal variando abruptamente (Figura 3.41A) e, mais relevante ainda, no segundo caso (Figura 3.41B) tem-se uma variação de altíssima intensidade, o que faria o cristal sair da faixa de trabalho, ou seja, o oscilador não mais funcionaria a contento. Isso ocorre quando se tem comportamento não viscoelástico no sistema. (31) O comportamento, portanto, não depende apenas da existência de água na superfície do cristal, mas também de sua oxidação por ela provocada, como se observa no detalhe da Figura 3.39B. Neste detalhe apresenta-se a aparência do cristal (oxidado) pouco tempo após os testes com água DI.

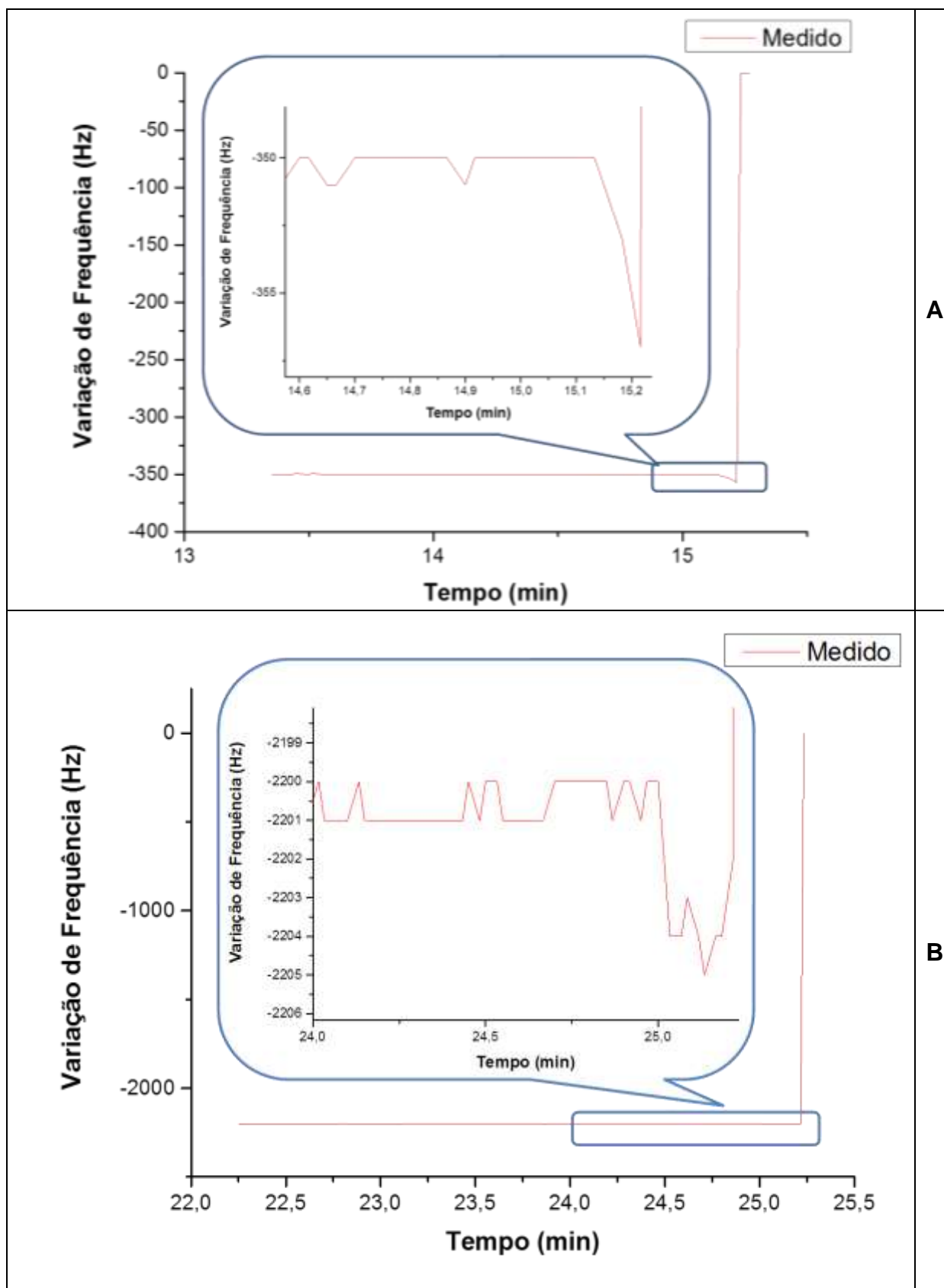


Figura 3.41 - Testes de formação de spray. Frequência em função do tempo para o sistema de detecção com (A) cristal recentemente exposto ou (B) utilizado novamente.



Por fim também foram realizados testes para detectar VOCs usando um cristal (4 MHz), com filme à base de HMDS tratado com UVC, posicionado na mesma distância do teste anterior, ou seja, 1,5 mm da saída da estrutura. Para tanto, no mesmo arranjo experimental e com a presença de partículas, injeta-se 1 $\mu$ L de um composto orgânico volátil. Para comparação também mede-se um cristal de referência, ou seja, presente na mesma microbalança mas mantido encapsulado. Alguns resultados podem ser vistos na Figura 3.42. Nessa figura os resultados são apresentados em ordem cronológica, para poder avaliar a existência ou não de efeito de memória no arranjo experimental.

Inicialmente testou-se sem a presença de partículas as prováveis variações na medida do cristal devido à variação na vazão do fluxo secundário, com a vazão sendo variada de 2, 4, 6, 8, 10 e 11,5 sccm, respectivamente, e indicada na Figura 3.42A através de setas. Como pode ser observado, não se verifica mudanças significativas. Com a adição de uma amostra de 1 mL de vapor de acetona, injetada através do septo da válvula de três vias, na estrutura preenchida com partículas de amido e vazão de ar de 4 sccm no fluxo secundário (Figura 3.42B), é possível observar mudanças significativas, já que se pode notar variação na linha de base da medida, devida aos choques dos particulados com o cristal, durante todo o teste e queda expressiva do sinal logo após a admissão, devido à adsorção desta no filme à base de HMDS. Na Figura 3.42C observa-se o resultado do teste com vazão de ar em 9 sccm e três injeções sequenciais de vapor de 2-propanol (1 mL). Apesar de pouca sensibilidade é possível ver as variações provocadas pelas injeções. Esse resultado é reprodutível quando se utiliza filme à base de HMDS mas sem tratamento por UVC, como pode ser observado na Figura 3.42D. Uma possível explicação para a menor detecção pode ser a adsorção da substância nas partículas de amido. Na Figura 3.42E, uma amostra de 1 mL de vapor de acetona em fluxo de ar sem partículas e baixa sensibilidade deve-se ao filmes encontrar-se “exaurido”, ou seja, exposto continuamente a partículas e reagente. Na Figura 3.42F, foi injetado 2-propanol (1mL de vapor) e em seguida acetona (1mL de vapor) em leito fluidizado de amido e mostrou o mesmo comportamento dos reagentes inseridos individualmente é um bom indicativo da reprodutibilidade do instrumento.

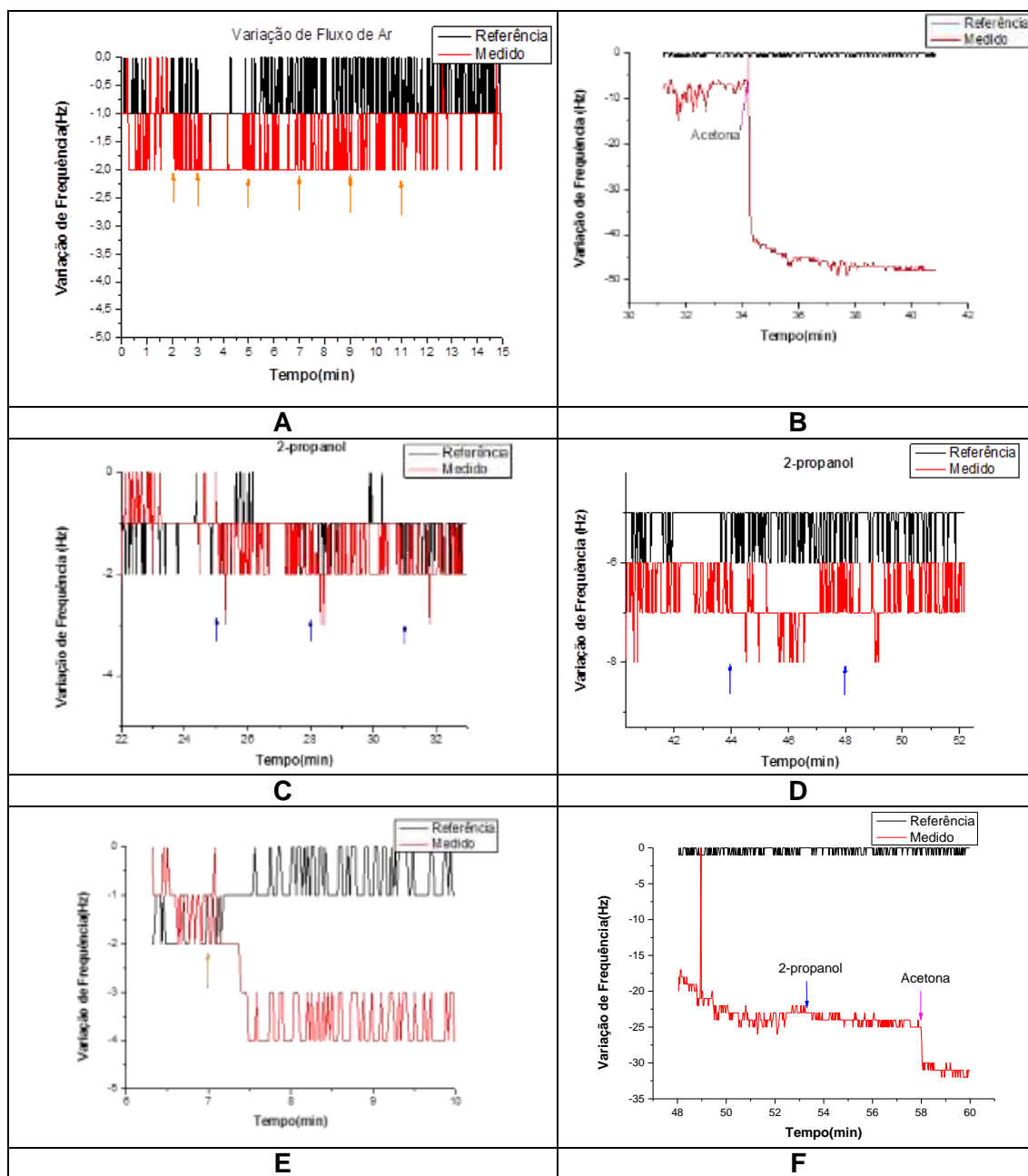


Figura 3.42 - Frequência em função do tempo para o sistema de detecção quando é inserido na estrutura: (A) (E) ar ou (B) acetona, (C) (D) isopropanol, ou (F) isopropanol e acetona. Para comparação valor medido em cristal de referência é também adicionado. As flechas indicam injeção vapor de reagente ou variação de vazão no fluxo secundário.

Assim, essa estrutura mostrou-se eficiente tanto como leito fluidizado quanto para produzir amostras gasosas e contaminadas com particulados e/ou VOCs. As vantagens dessa estrutura são o uso de uma quantidade de reagente e partículas bem reduzida para produzir uma amostra heterogênea (gás/particulado). Essa amostra pode ser utilizada não só em diferentes operações unitárias para química como também para testar eficiência de miniestruras.

### 3.2.2 Miniestrutura Manifold

Devido à elevada complexidade nas matrizes a serem analisadas, como por exemplo, em amostras ambientais, e a consequente necessidade de detecção dos múltiplos reagentes é comum a utilização de testes semi-quantitativos utilizando conjunto de sensores. Entre as diversas medidas que podem ser realizadas com a matriz de sensores, o uso de microbalança de cristal de quartzo (MBQ) é uma das configurações vantajosas. Por utilizar cristais piezoelétricos de quartzo apresenta limite de detecção baixo e ampla gama de detecção de reagentes, isto é, baixa seletividade, o que pode ser um obstáculo na análise de matrizes complexas. Assim, para compensar o problema de seletividade e ao mesmo tempo detectar, simultaneamente, uma variedade de reagentes, a análise em computador dos dados de um conjunto de sensores é uma abordagem comum. No entanto, esta abordagem também exige um controle rigoroso da dinâmica dos fluidos no interior do QCM para assegurar a homogeneidade das amostras que chegam às superfícies dos PQC.

Teste utilizando mais de um PQC simultaneamente exige um arranjo experimental para distribuir rápida e uniforme a amostra. Portanto, foi preciso projetar um componente que tivesse essa função. Para esse desenvolvimento utilizou-se a ideia do *manifold*, instrumento comum em sistemas para movimentação de fluídos e baseado na junção de tubulação, ou canais, que possuem várias aberturas menores, forçando a distribuição de forma uniforme do fluído. Assim, foi projetado um *manifold* miniaturizado.

#### 3.2.2.1 Projeto, simulação e construção

Para o projeto do dispositivo é preciso considerar que, além de distribuição uniforme do fluido, devem-se minimizar volumes mortos e caminhos preferenciais. Volumes mortos em geral são responsáveis por aprisionamento de partículas e porções de amostras, o que pode criar o efeito de memória. Essa condição já foi utilizada em trabalho anterior do grupo de pesquisa para pré-tratamento de amostras, pela remoção de partículas em um gás de arraste. (161)

Outro ponto importante é que a amostra, após deixar o *manifold* deve atingir o sistema de detecção também com o menor volume morto possível, o que foi obtido

neste trabalho pela integração do *manifold* a uma cela de detecção, similar às desenvolvidas anteriormente. (31)

Assim, uma estrutura foi projetada usando Solid Edge ST7 Academic® e o comportamento de fluidos inseridos nesta foi simulado em COMSOL® 5.0. A estrutura projetada pode ser usada para um único PQC (Figura 3.43) ou até 5 PQCs simultâneos (Figura 3.44), intercalados ou ligados entre si. Dessa forma pode-se medir uma única inserção de amostra, normalmente denominada pulso (35), com ou sem gás de arraste, ou seja, em fluxo contínuo ou medida estacionária. Pode-se adicionar continuamente a amostra, e verificar seu comportamento ao longo do tempo. Como a admissão de amostra pode ocorrer em vários pontos do equipamento, esta pode ser misturada em algum ponto ao longo do caminho, por exemplo, com reagentes ou partículas e, nesse caso, a cela de detecção pode-se tornar também uma cela de reação. Todas essas condições podem ocorrer em uma única câmara ou simultaneamente em todas.

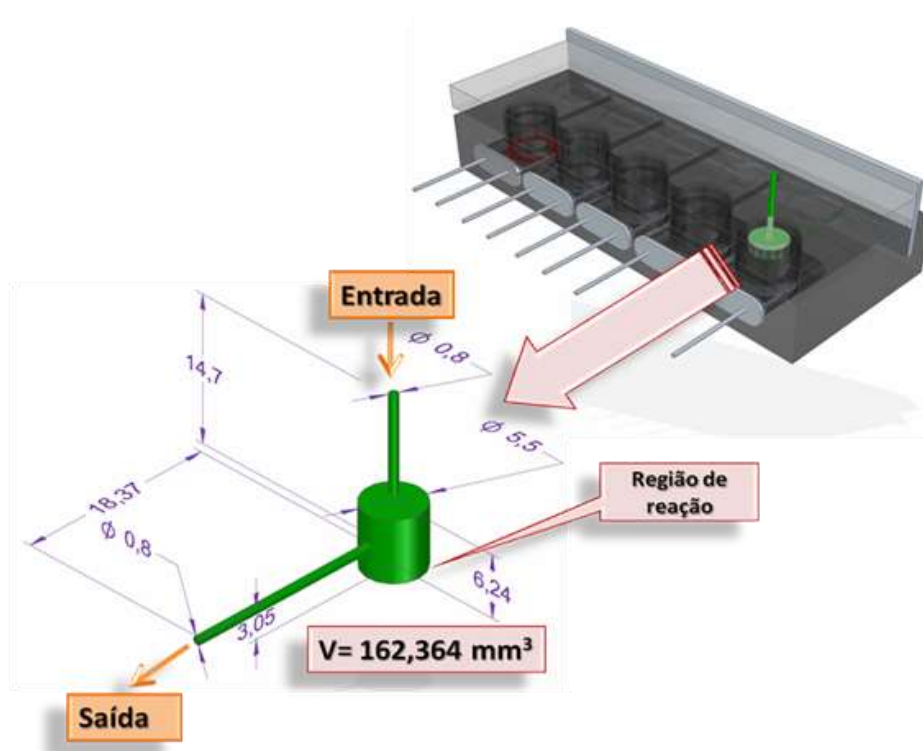


Figura 3.43 - Estrutura montada para um único PQC. O detalhe em verde representa o fluido simulado

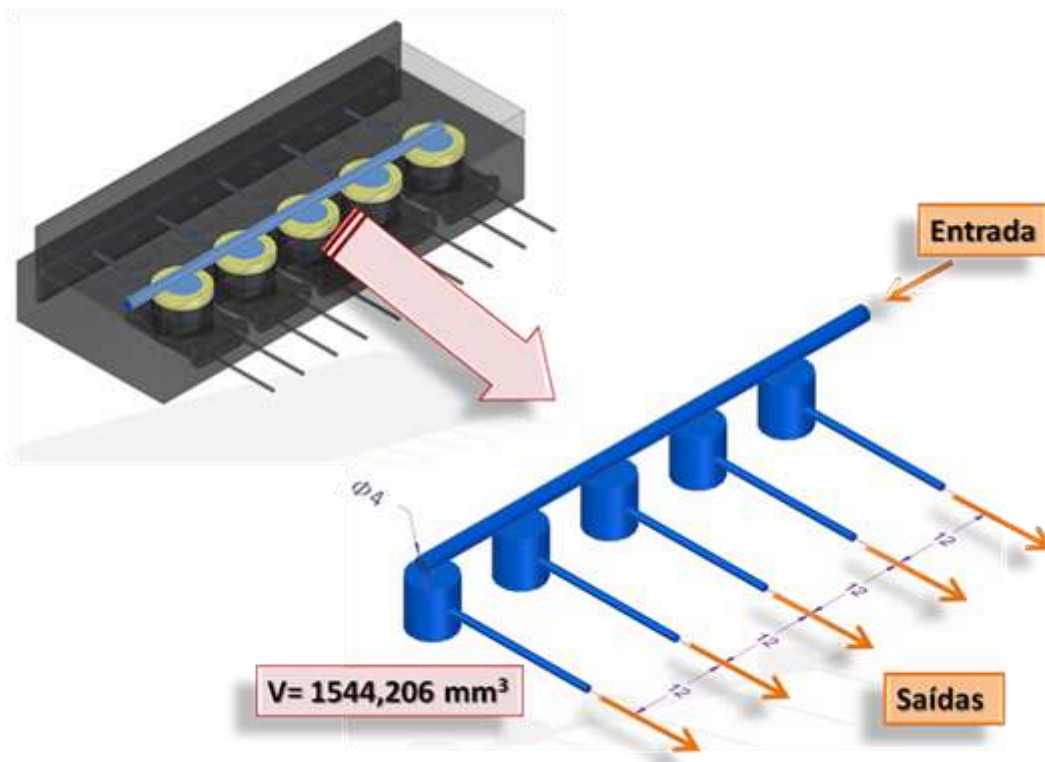


Figura 3.44 - Estrutura montada como Manifold. O detalhe em azul representa o fluido simulado

A simulação utilizou propostas anteriores de Santos (161) e de Beraldo (162) para as condições de parede em pequenas estruturas. Assim, para o comportamento do fluido, a condição no *slip*, a mais comum em simulações, corresponde à velocidade zero nas paredes. É uma situação esperada quando não há grandes restrições ou mudanças de caminho do fluido e praticamente nenhuma interação do fluido com a parede. A condição *slip* significa energia de superfície zero, o que indica possível interação do fluido, mesmo que fraca, com essa parede, por exemplo, por adsorção e *leaking wall*, que significa perda significativa do fluido, por exemplo, por reação<sup>10</sup>. O fluido foi simulado como nitrogênio, 10 sccm, e o modelo aplicado foi de *Navier Stokes* incompressível, números típicos de elementos de malha foram de aproximadamente 53.000. Os principais parâmetros foram definidos manualmente.

A (Figura 3.45) apresenta simulação 2D do conjunto manifold/celas de detecção para diferentes condições de parede. É possível perceber que, mesmo ocorrendo interações fortes com as paredes (*slip* ou *leaking*), a câmara de detecção

<sup>10</sup> As simulações foram efetuadas pelo prof. Dr. Eik Tenório

funciona como um buffer e nesta não ocorre variações significativas no perfil de velocidade, além de se obter velocidades baixas se comparadas à velocidade de entrada do fluido no manifold. Isto é importante porque a baixa velocidade significa um alto tempo de permanência na cela, o que facilita a detecção.

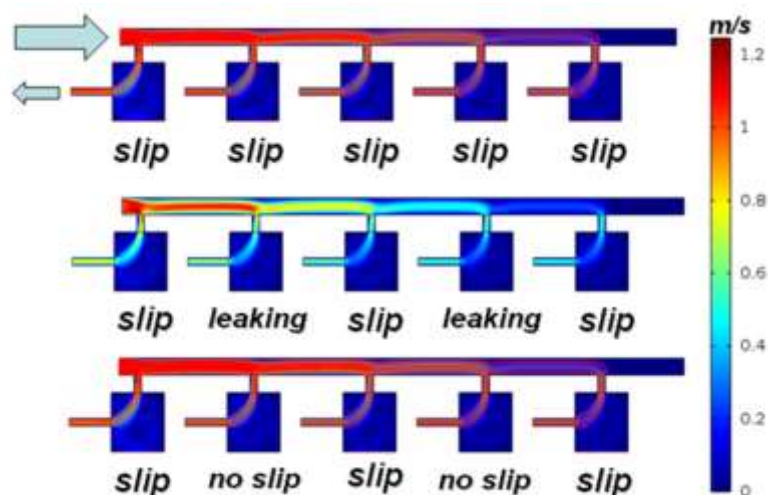
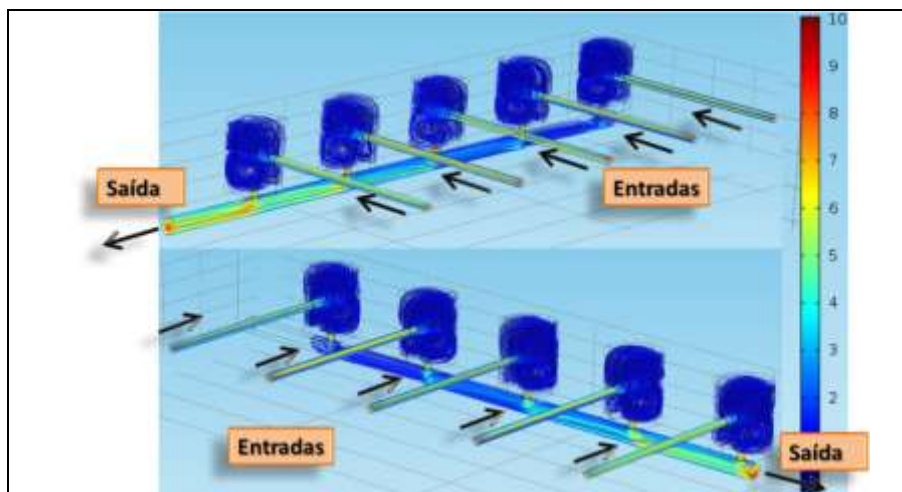
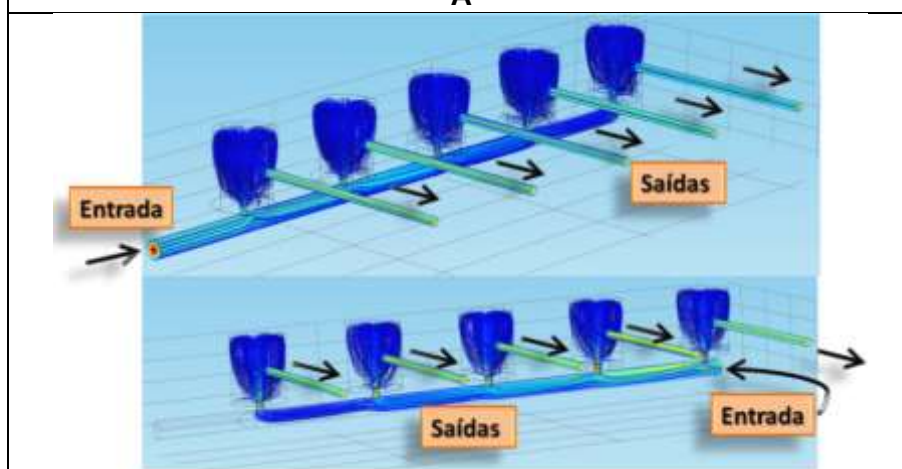


Figura 3.45 - Perfil de velocidade (m/s) para nitrogênio no conjunto manifold/cela de detecção para diferentes condições de parede. As flechas indicam o caminho do fluido.

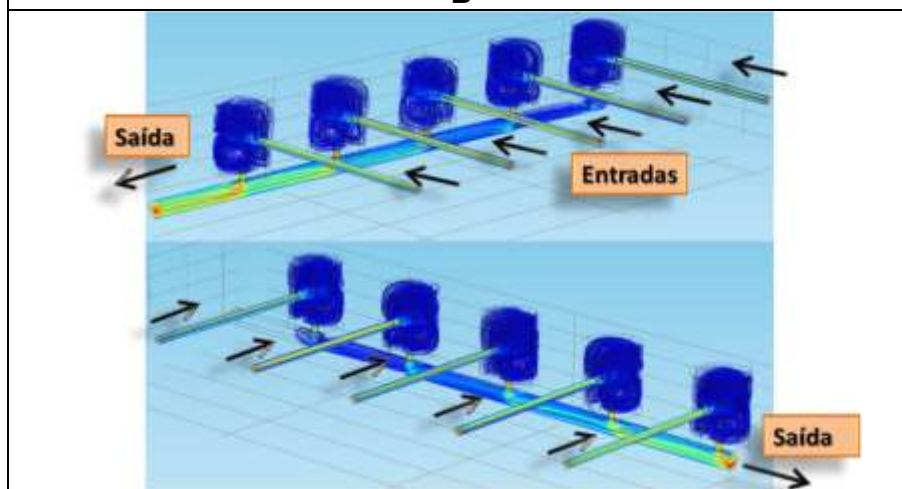
A estrutura é bastante simétrica. Assim, para simulação 3D (Figura 3.46), na configuração onde todas as células são interconectadas, o perfil de velocidade se mantém, não importa como ocorre a admissão de amostras, se por capilares ou pelo distribuidor central (*manifold*). Supondo uma interação ocorrendo na base da cela de reação, onde se encontra o PQC, também não se observa variação significativa, sendo necessária uma interação forte (ver detalhe, Figura 3.46E) para ocorrer um aumento significativo da velocidade na região de conexão entre cela e *manifold*, provavelmente devido à perda de material que ocorre na região do PQC.



A



B



C



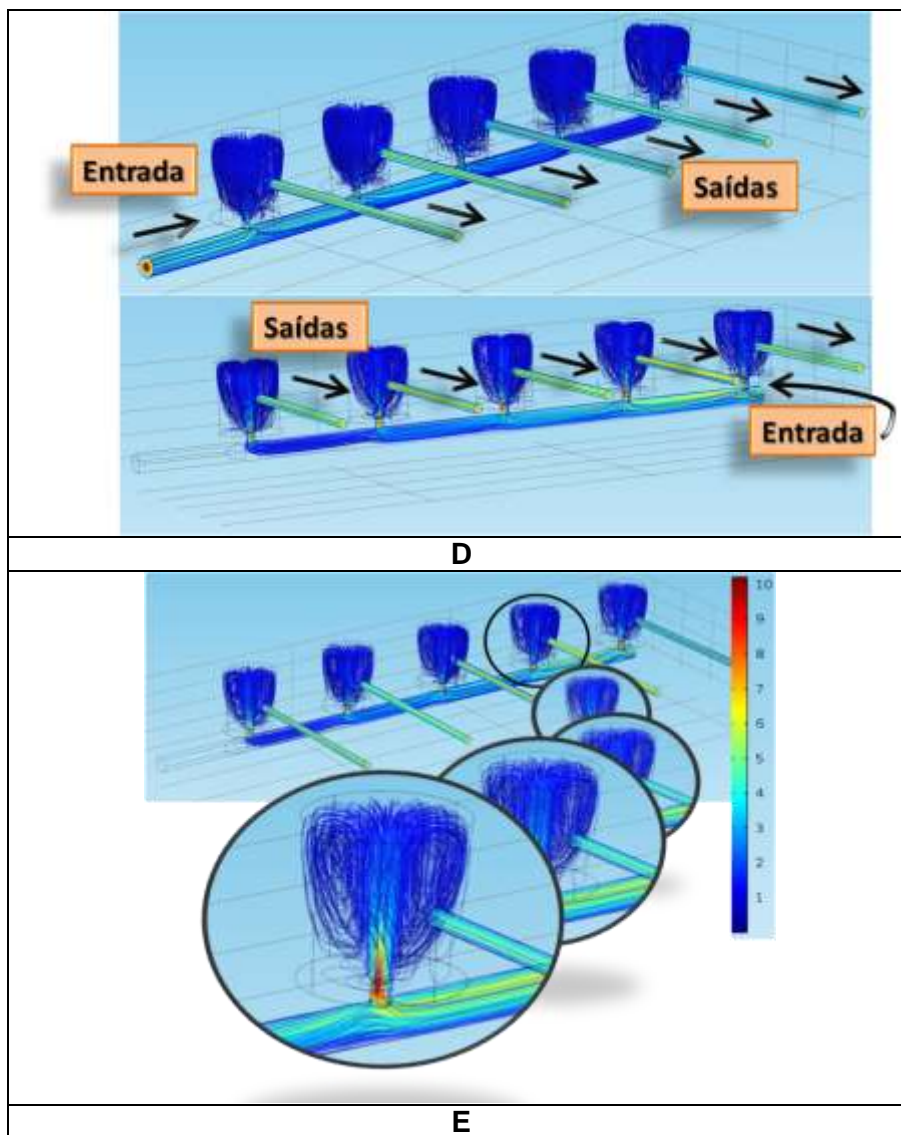


Figura 3.46 - Estrutura *manifold*/cela de detecção. As flechas indicam o caminho do fluido. Perfil de velocidade em m/s: A e B) Sem interação com as paredes (*no Slip*); C e D) *slip* e E) Detalhe quando ocorre interação forte (*leaking*).

Assim, a Figura 3.47, resume o comportamento encontrado: o comportamento do fluido é o mesmo, inclusive no perfil de velocidade, mas a área de interação apresenta algumas diferenças, quando a interação é forte (ver detalhe).

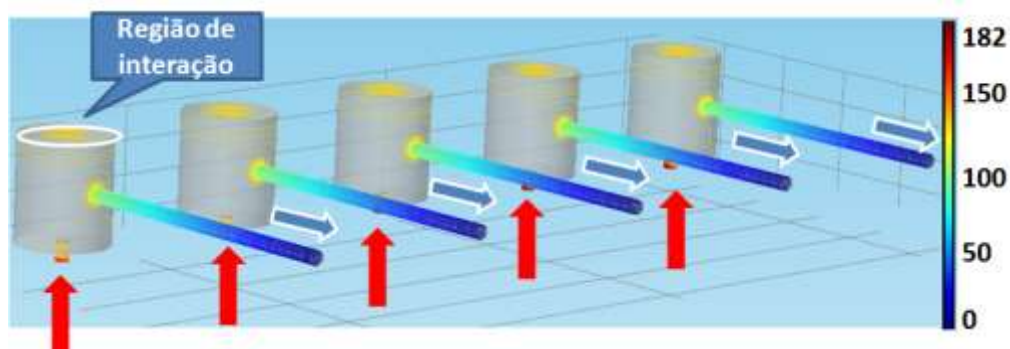


Figura 3.47 - Perfil de velocidade (m/s) para fluidos independentes e diferentes tipos de interação com o PQC: seta vermelha – entrada, seta azul - saída.



A Figura 3.48 apresenta todas as partes da estrutura projetada, para o manifold e cela de detecção acoplada. Nela, os 5 PQCs são distribuídos em 5 canais vedados entre si por anéis de silicone formando 5 células que podem ser independentes ou interligadas. Na Figura 3.49 pode-se observar o caminho dos fluidos dentro da estrutura. Quando for necessário testar um QCM ou uma cela, simplesmente injeta-se individualmente a amostra em apenas uma célula ou em células independentes (linha em vermelho na figura). O uso de todas as células simultaneamente necessita de fluxo contínuo (gás de arraste) devido às pequenas dimensões da estrutura. A estrutura, após projeto e simulação, foi fabricada em acrílico e a Figura 3.50 apresenta-a aberta, para inserção dos PQCs (Figura 3.50A), e após montagem (Figura 3.50B). Por fim, Figura 3.50 C e D apresentam o arranjo experimental para testes de 1 a 5 PQCs, respectivamente. O uso de tal arranjo é mostrado a seguir.

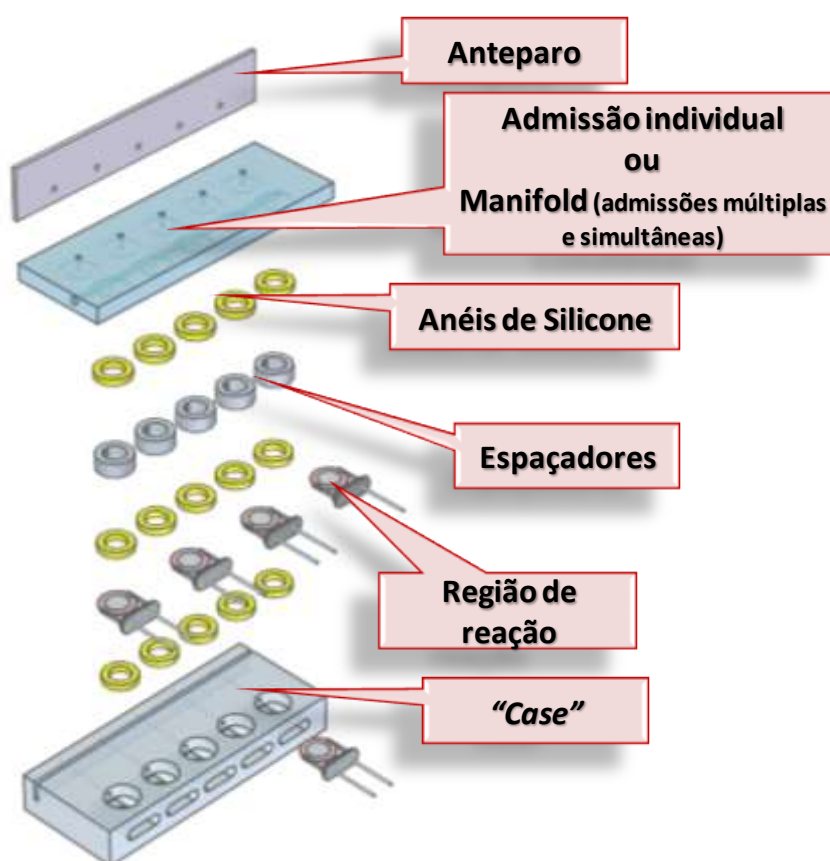


Figura 3.48 - Estrutura manifold/cela de detecção para vários PQCs em uso simultâneo

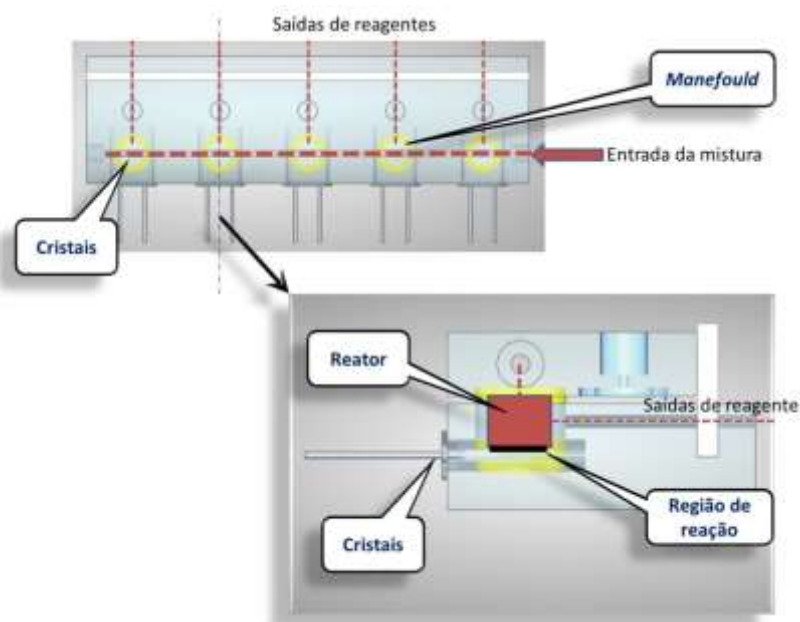


Figura 3.49 - Caminho da circulação de fluido dentro da estrutura projetada

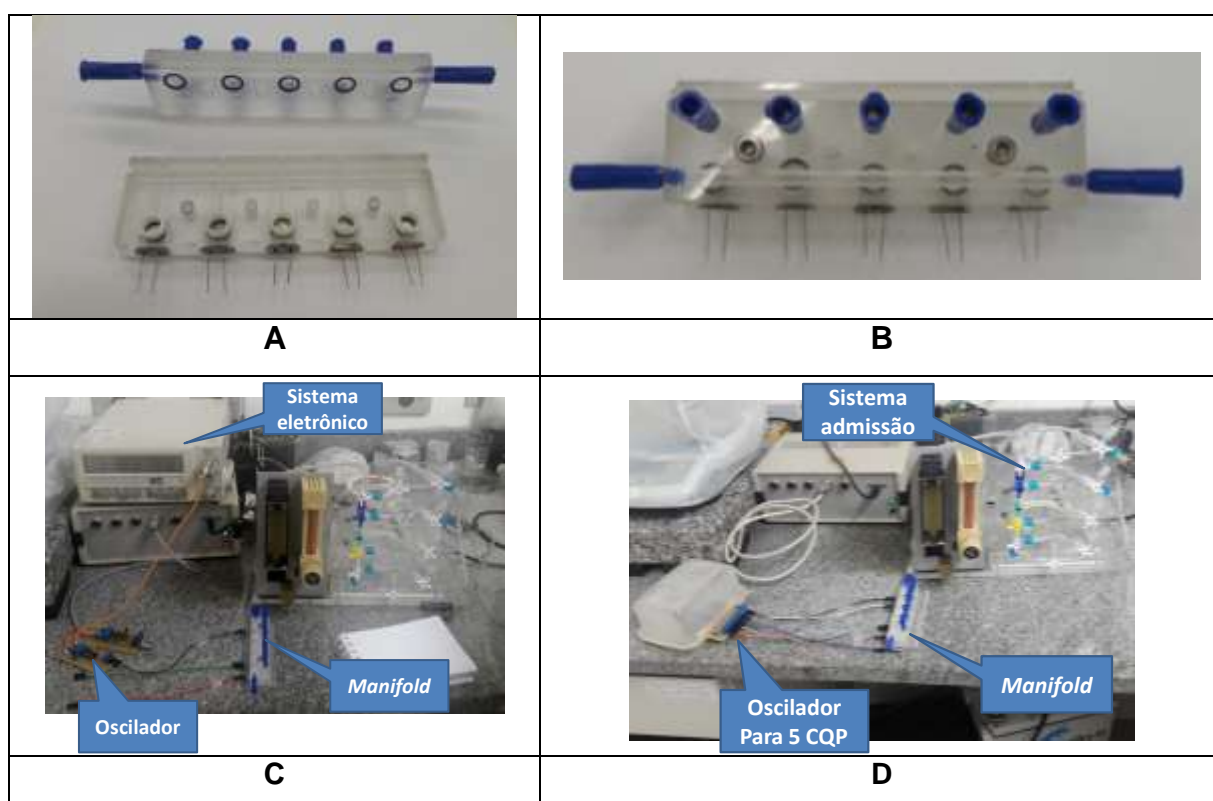


Figura 3.50 - A) Estrutura aberta para verificar detalhes interno, B) Todo o conjunto montado para testes, Arranjo típico para teste com apenas C) 1 CPQ e D) 5 CPQs.

### 3.2.2.2 Teste da estrutura

A Figura 3.51, apresenta o esquema do arranjo experimental para teste da estrutura pela admissão de VOCs. Como indicado, utilizou-se tanto injeção simultânea nos PQCs (ligação desenhada como uma linha verde na Figura 3.51) como admissão separada (linhas vermelhas na figura).

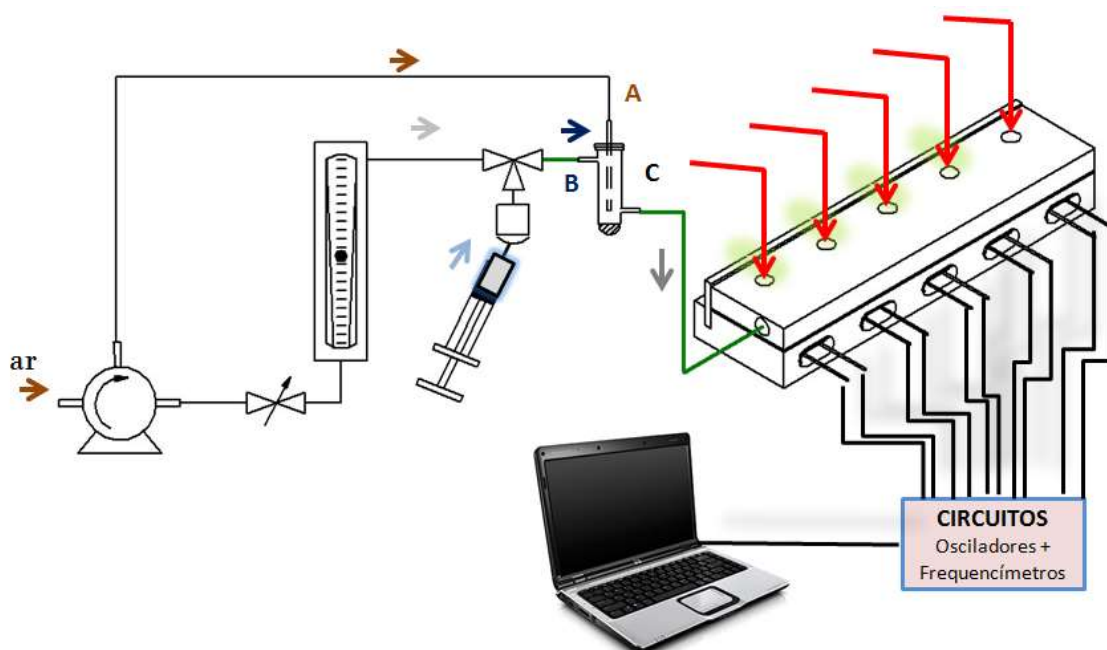


Figura 3.51 - Arranjo experimental para testes de VOCs utilizando mais de um PQC simultaneamente (linha verde) ou independentemente (linhas vermelhas)

Para verificar o comportamento da estrutura como um todo, medidas iniciais com apenas um cristal com filme à base de HMDS foram feitas. O uso desse filme decorre de sua boa interação com VOCs. (32)

Nesse teste foram injetadas quantidades significativas de reagentes orgânicos (cada injeção utiliza 1 mL de ar saturado com vapor do composto orgânico, o que corresponde a centenas de ppm). Essa alta concentração encontra-se bem acima do limite de detecção do sistema e, além disso, o volume de 1 mL garante que toda a cela de detecção será rapidamente preenchida com o reagente, o que facilita a compreensão do comportamento fluídico da estrutura. Resultados típicos podem ser vistos na Figura 3.52. No experimento, foram feitas várias injeções de diferentes compostos, mas com o mesmo volume. Dessa forma, utilizaram-se os seguintes reagentes: **n-Hexadecano** ( $C_{16}H_{34}$  -  $M= 226,45$  g/mol), **Ciclohexano** ( $C_6H_{12}$  -  $M=$

84,16 g/mol), **2-propanol** ( $C_3H_8O$  - P.M.= 60,10 g/mol) e **acetona** ( $(CH_3)_2CO$  - P.M.= 58,08 g/mol). Nessa condição, o aumento contínuo da polaridade favorece a adsorção dos compostos na ordem que foram admitidos. Para verificar a reprodutibilidade foram feitas 2 admissões para cada reagente. A primeira inserção, com o reagente n-hexadecano (mais apolar), para o qual o filme é bastante sensível, apresenta uma grande variação na frequência, como esperado, porém, importante é observar que a variação é rápida e que o sinal se mantém constante, o que indica que a cela deve ter boa estanqueidade. A segunda inserção não provocou grandes alterações, provavelmente porque o filme se encontra saturado. A remoção da amostra com gás de arraste (ar do compressor) permite obter rapidamente um novo valor de linha de base, ou seja, poucos volumes mortos devem estar presentes na estrutura nessa configuração. Comportamento similar é obtido com Ciclohexano, isopropanol e acetona, muito embora a sensibilidade do filme para esses reagentes seja menor. Assim, de modo geral, o *manifold* e cela de reação mostrou ser uma estrutura de fácil manipulação e boa performance quanto à detecção e remoção de reagentes.

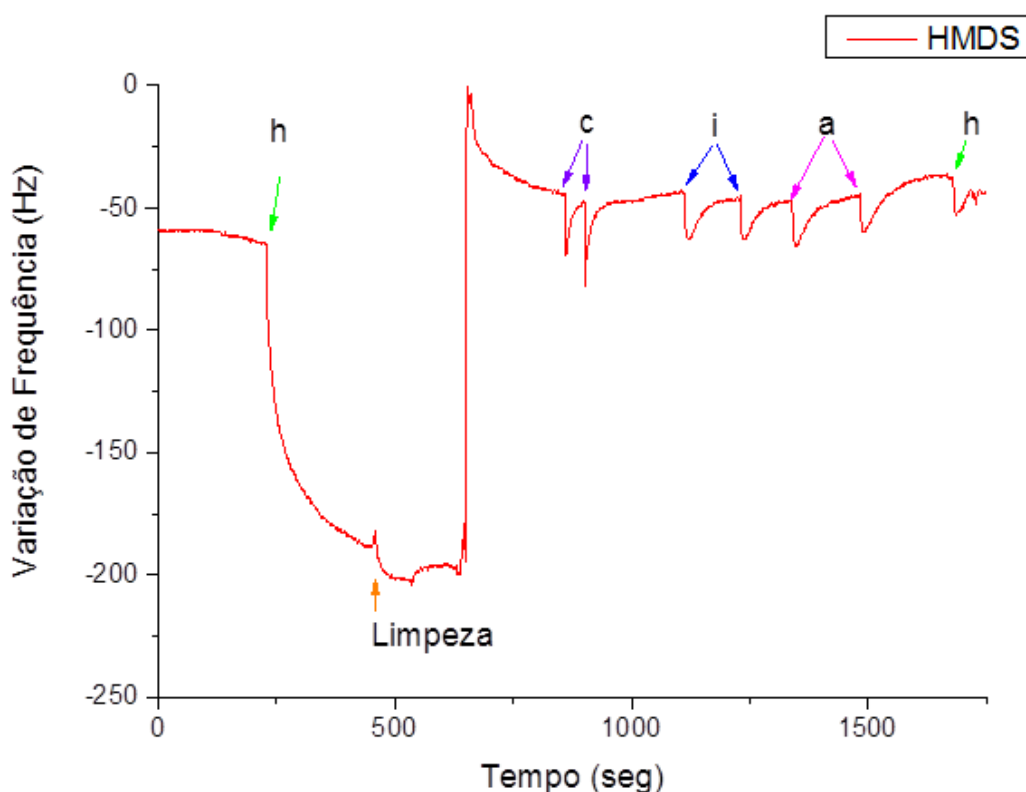


Figura 3.52 - Frequência em função do tempo para diferentes inserções de reagentes: **h** - n-Hexadecano, **c** - Ciclohexano, **i** - 2-propanol e **a** - acetona; Limpeza, corresponde a remoção do reagente pelo uso de ar admitido pelo *manifold*

Testes de VOCs com fluxo contínuo de ~1 sccm de ar (gás de arraste), com um reagente orgânico apolar (n-Hexadecano) e outro polar (2-propanol) foram realizados usando dois PQC's: um com filme à base de HMDS depositado nos dois lados do cristal e outro como cristal de referência, portanto um cristal encapsulado. Para o cristal com HMDS não se utilizou as vedações de silicone, o que permite verificar a importância da selagem da cela de detecção e o cristal de referência funciona aferindo o sistema, pois é sensível a variação de temperatura ambiente ou outras variações, tais como, oscilações do circuito eletrônico e da oxidação dos cristais em contato com o ambiente. Foram inseridas sempre as mesmas quantidades de solventes, como no teste anterior, ou seja, 1 mL e resultados podem ser vistos na Figura 3.53. Nessa Figura 3.53 observam-se 6 inserções de vapor de 2-propanol (Figura 3.53) ou de n-Hexadecano (Figura 3.53B) e, para comparação, o sinal do cristal de referência. Nos dois casos é possível obter sinal reprodutível quanto ao comportamento na cela: rápida descida durante a inserção e subida pela remoção pelo fluxo de ar e maior variação de frequência para o reagente apolar. Contudo, devido à provável permeação do reagente no filme uma vez que o cristal de referência se manteve sem alterações significativas, a linha de base não retorna ao ponto inicial. Portanto, mesmo sem a isolação do PQC com os anéis de silicone ainda é possível a detecção.

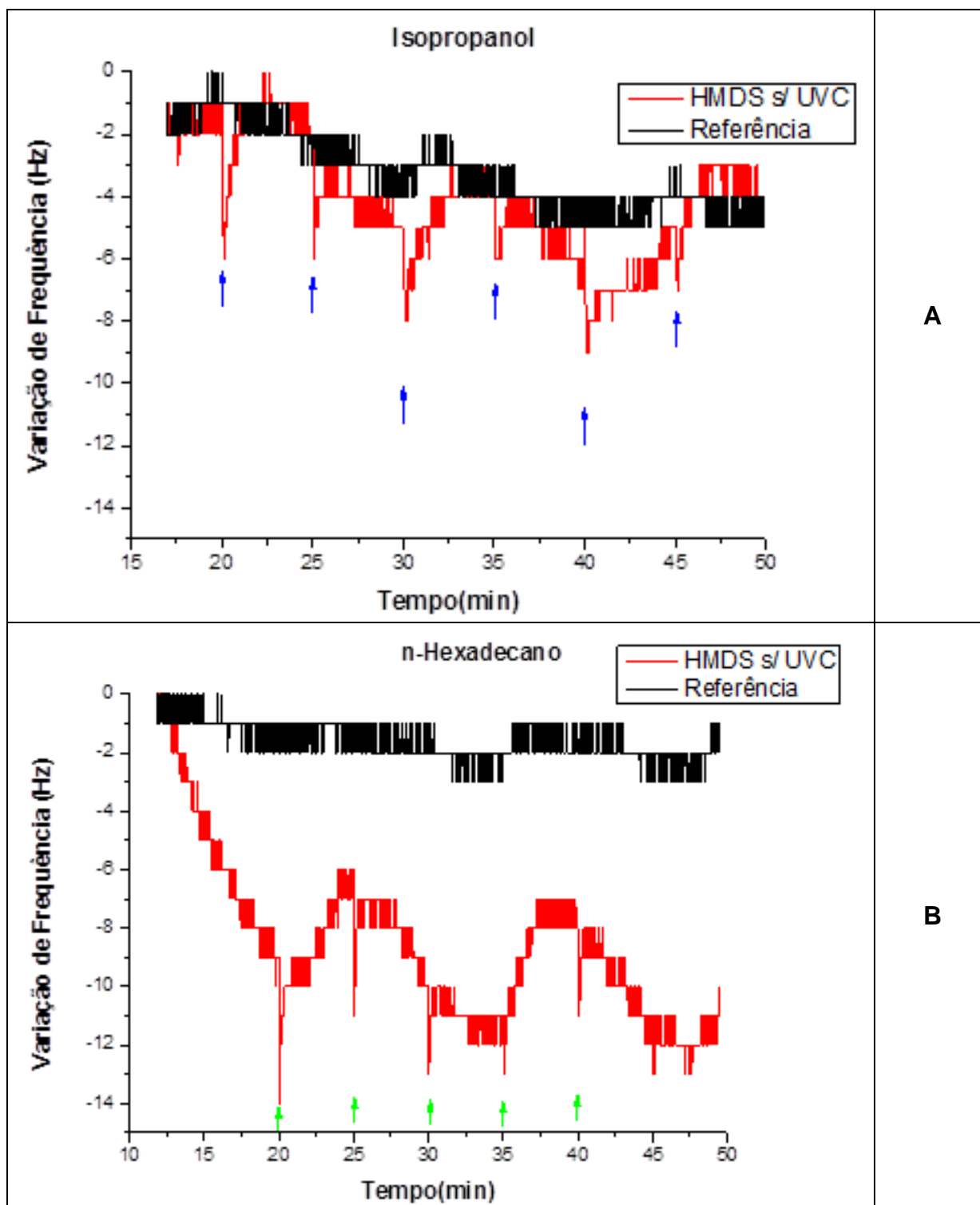
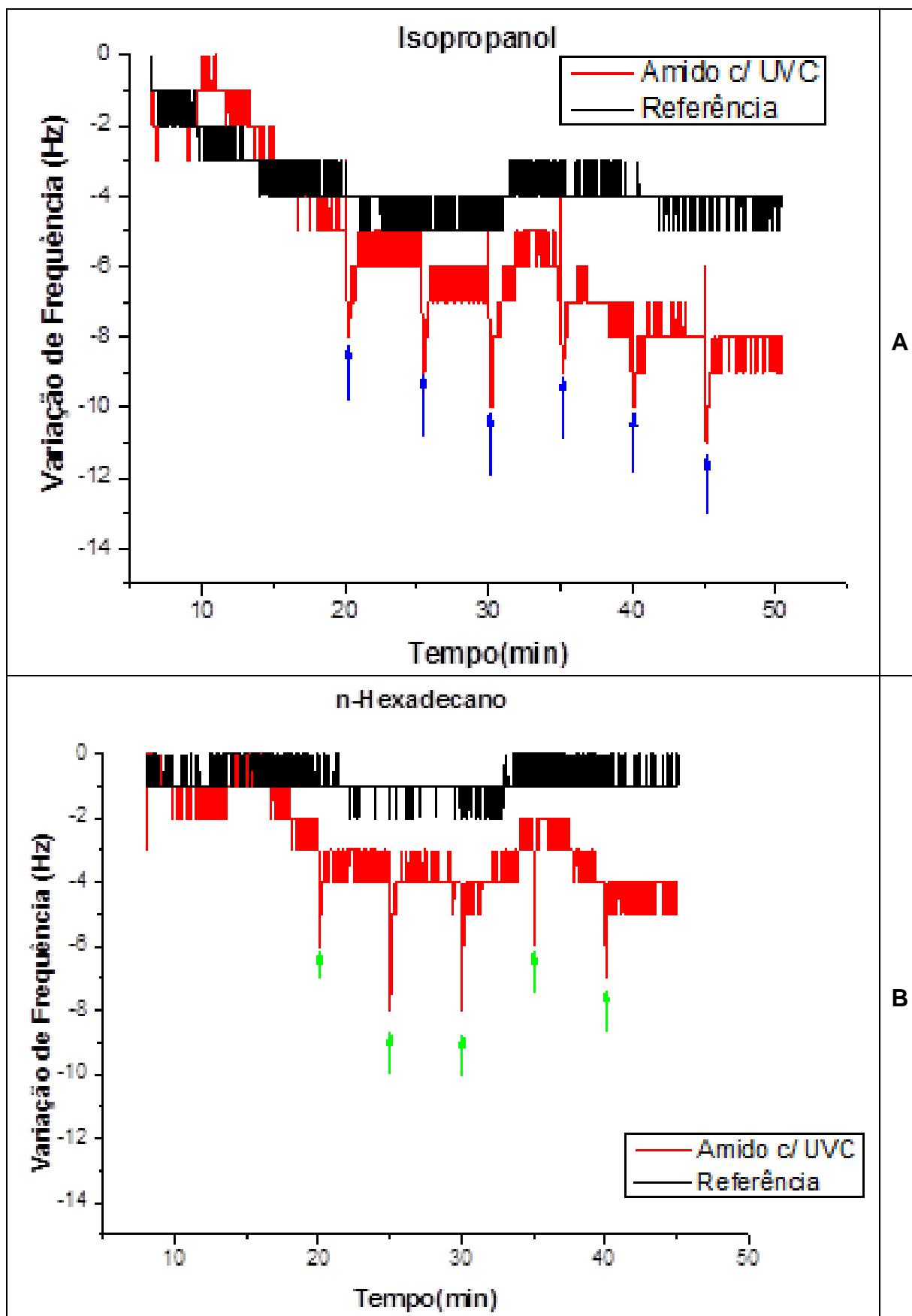


Figura 3.53 - variação de frequência em função do tempo para admissões sequenciais de vapor de  
 A) 2-propanol e B) n-Hexadecano

Teste realizado nas mesmas condições que o anterior, com um filme à base de compósito HMDS+ partículas de amido e tratamento por UVC, apresentou resultados semelhantes aos obtidos com filme a base de HMDS (Figura 3.54). A aparente menor sensibilidade do filme para n-Hexadecano pode dever-se a *crosslink* no filme exposto a UVC.



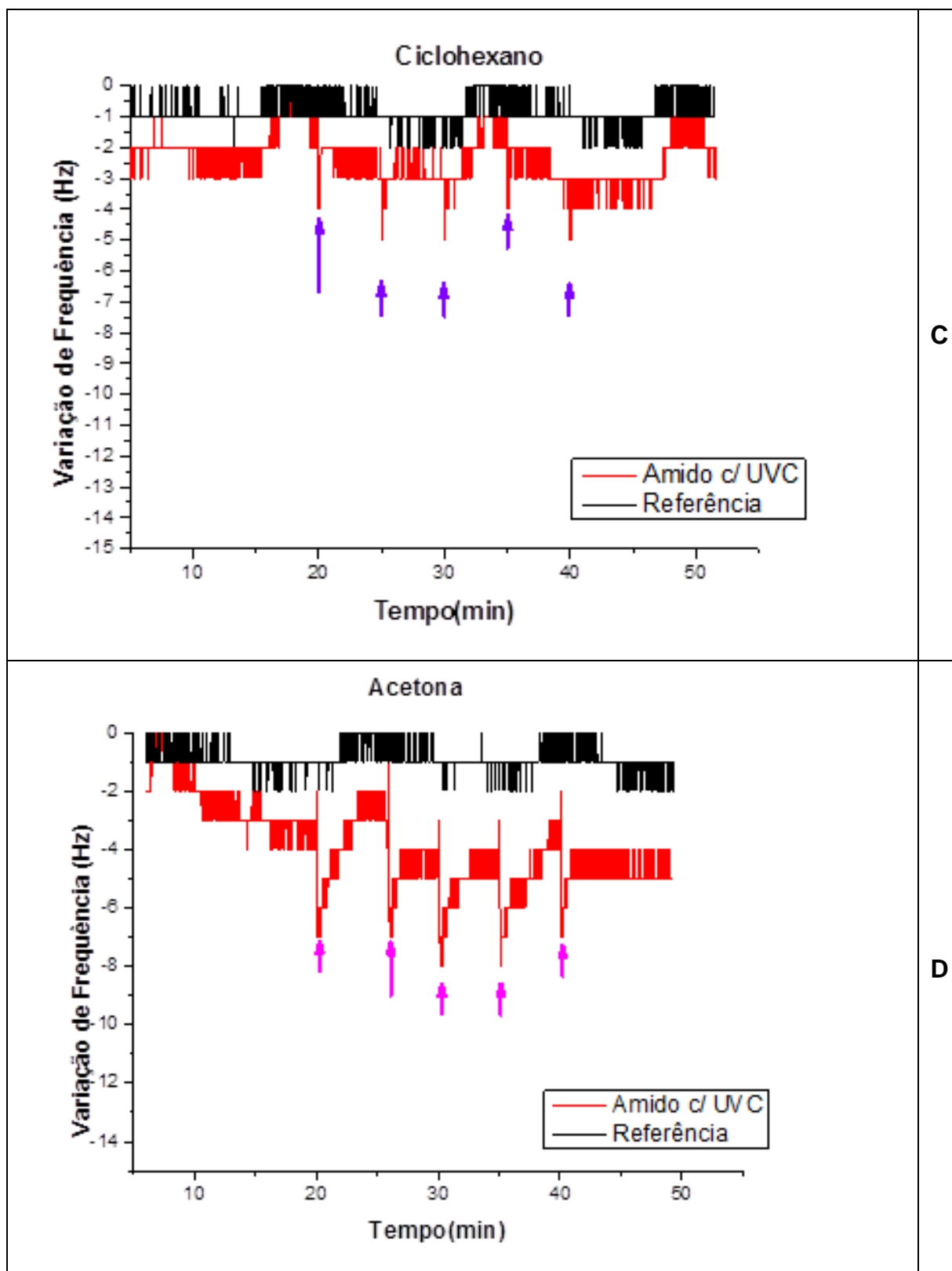
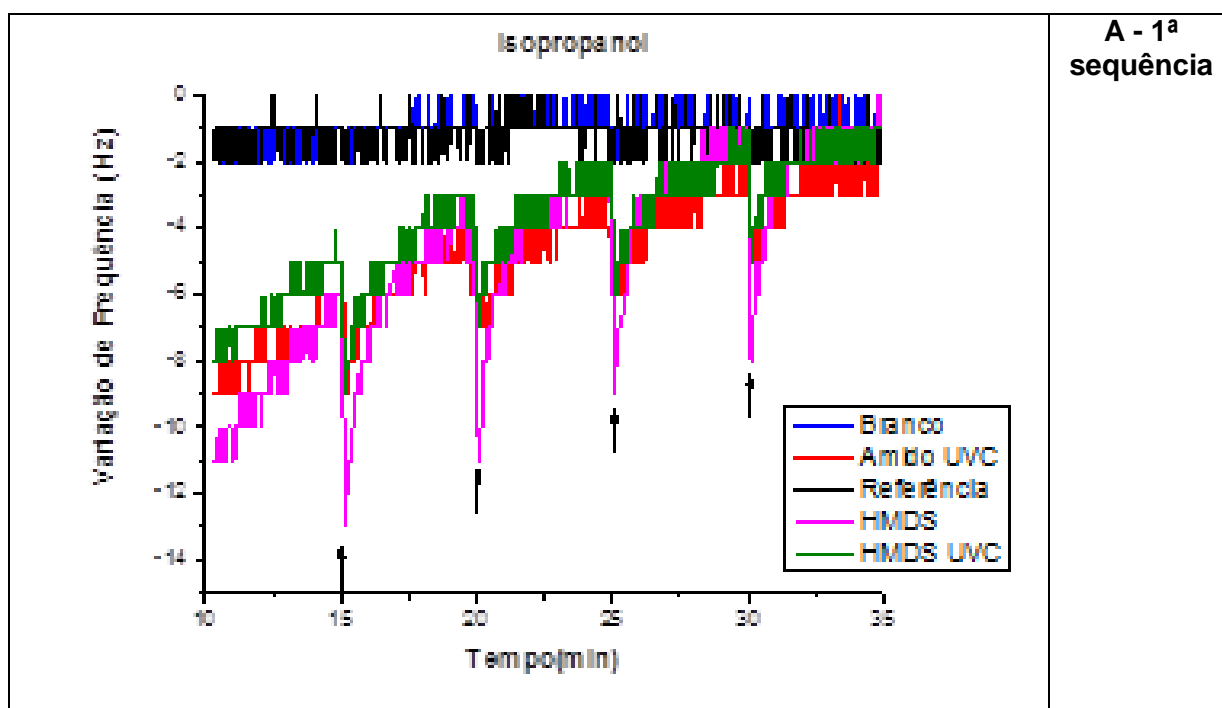
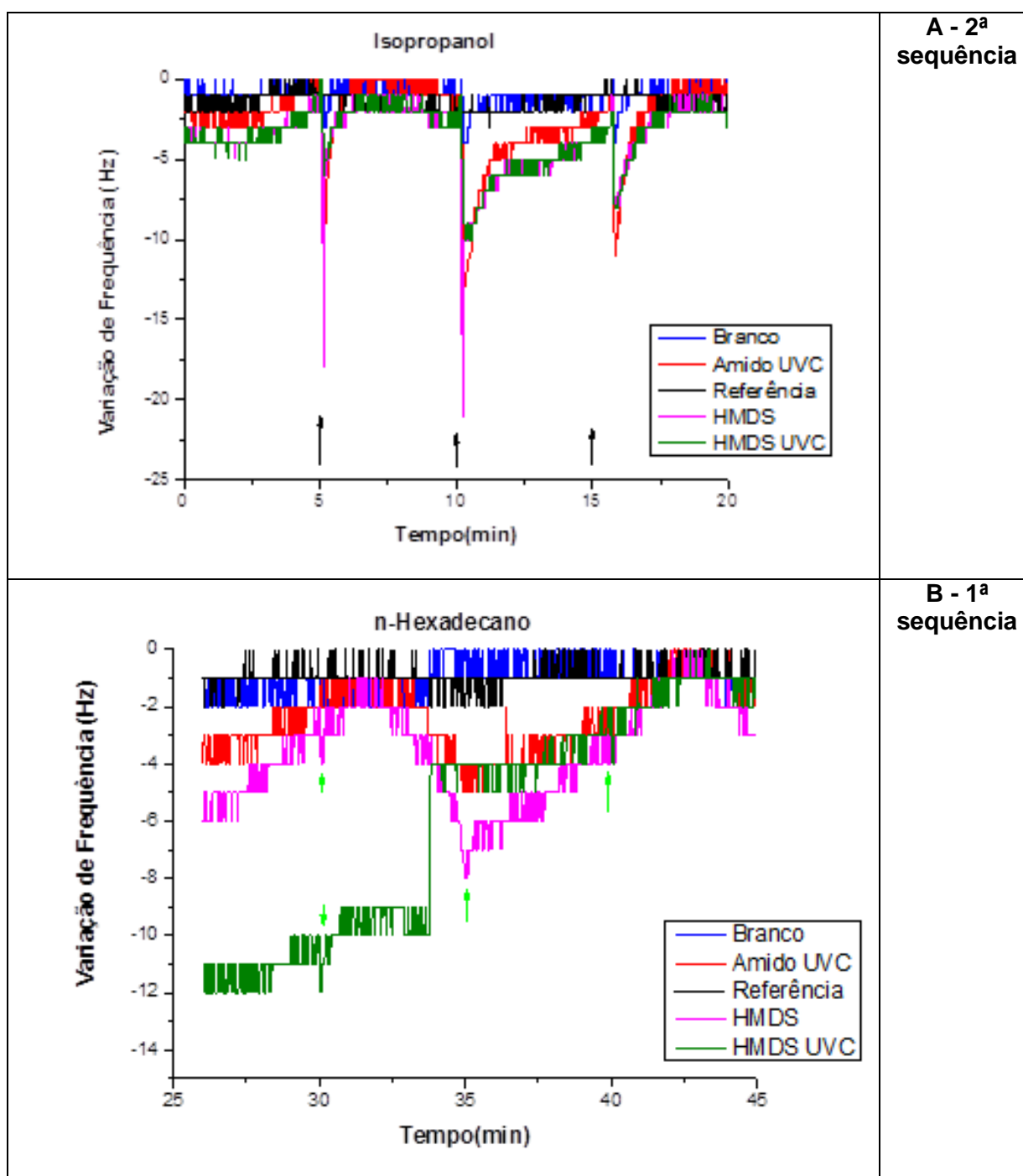


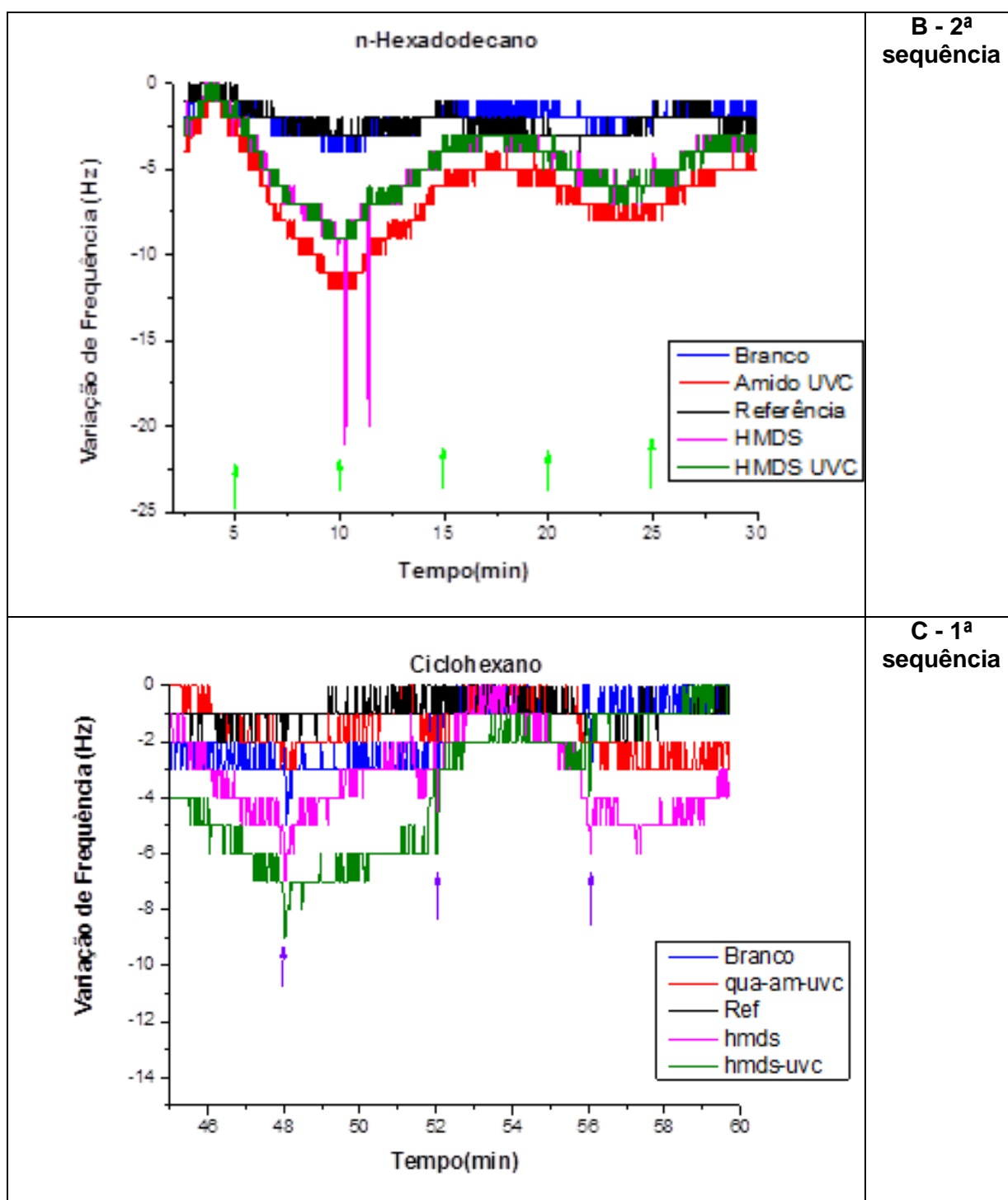
Figura 3.54 - Variação de frequência em função do tempo para admissões sequenciais de vapor de A) 2-propanol e B) n-Hexadecano; C) ciclohexano e D) acetona.



Uma série de repetidas sequências de teste foi realizada com todos os QCMs montados em celas com vedações com anéis de silicone. Nas celas os 5 cristais foram dispostos da seguinte maneira: cristal de referência (encapsulado); branco (sem encapsulamento - esse pode sofrer oxidação por estar sem proteção) e cristais com filme à base de HMDS, HMDS com partículas de amido e tratamento por UVC e HMDS tratado por UVC. Utilizaram-se os mesmos reagentes e quantidades anteriores, mas fluxo contínuo de 2 sccm. A Figura 3.55 apresenta os resultados obtidos. As sequencias de medidas têm em comum a pouca variação nas medidas dos PQC's encapsulado e sem filme, ou seja, o conjunto não provoca nenhuma variação mecânica significativa que pudesse atrapalhar a medida e a oxidação do PQC não é imediata. A oxidação é problema relevante para o cristal devido à pequena espessura do filme de alumínio que compõem os eletrodos. As faixas obtidas para a variação de frequência tendem a se repetir, mas não o comportamento da linha de base. Isto decorre da diferença das superfícies após exposição e é mais pronunciado para reagentes apolares. Contudo, o importante a observar aqui é a possibilidade de diferentes filmes apresentando diferentes respostas, como exigidos em um *array* de sensores.







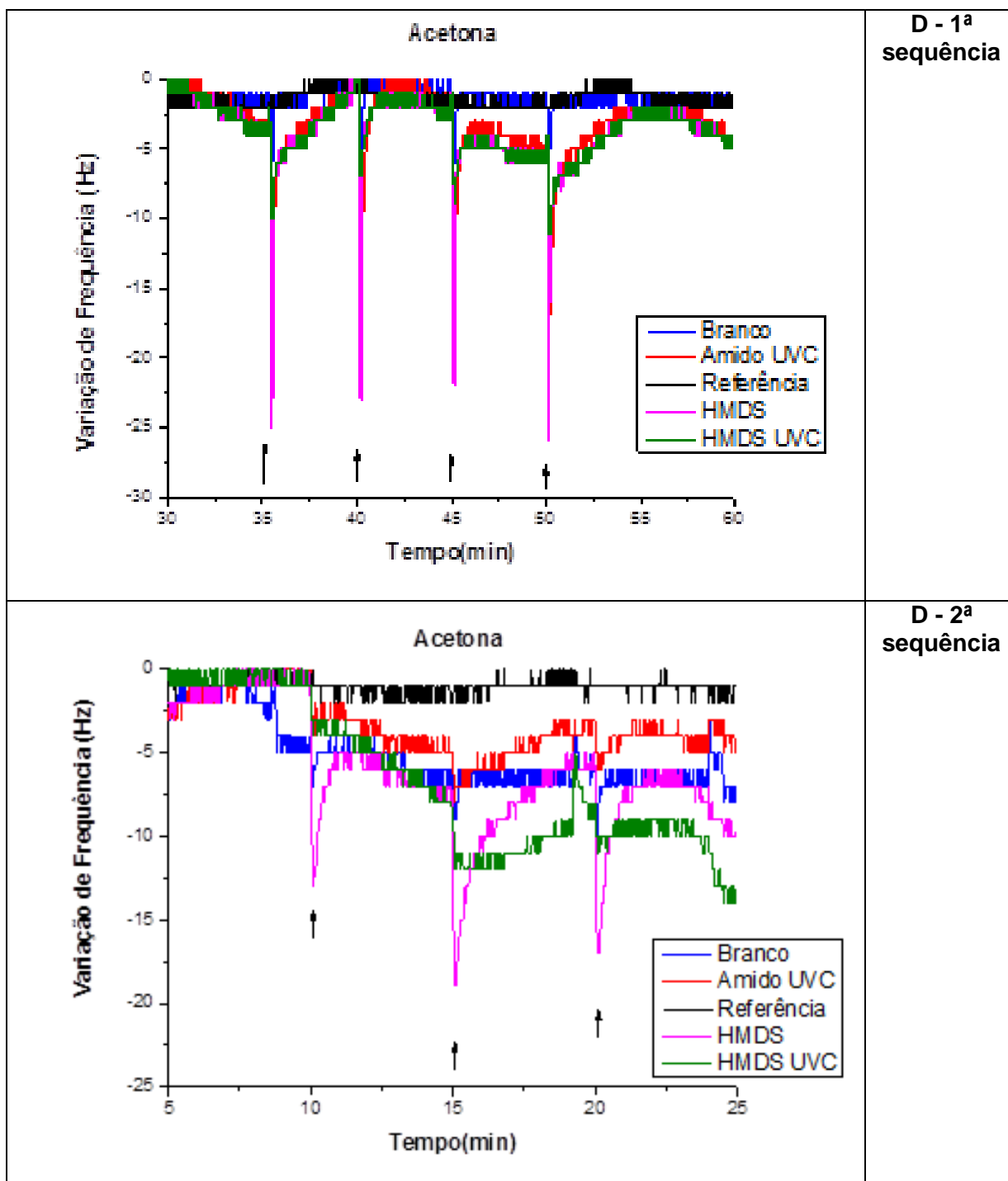
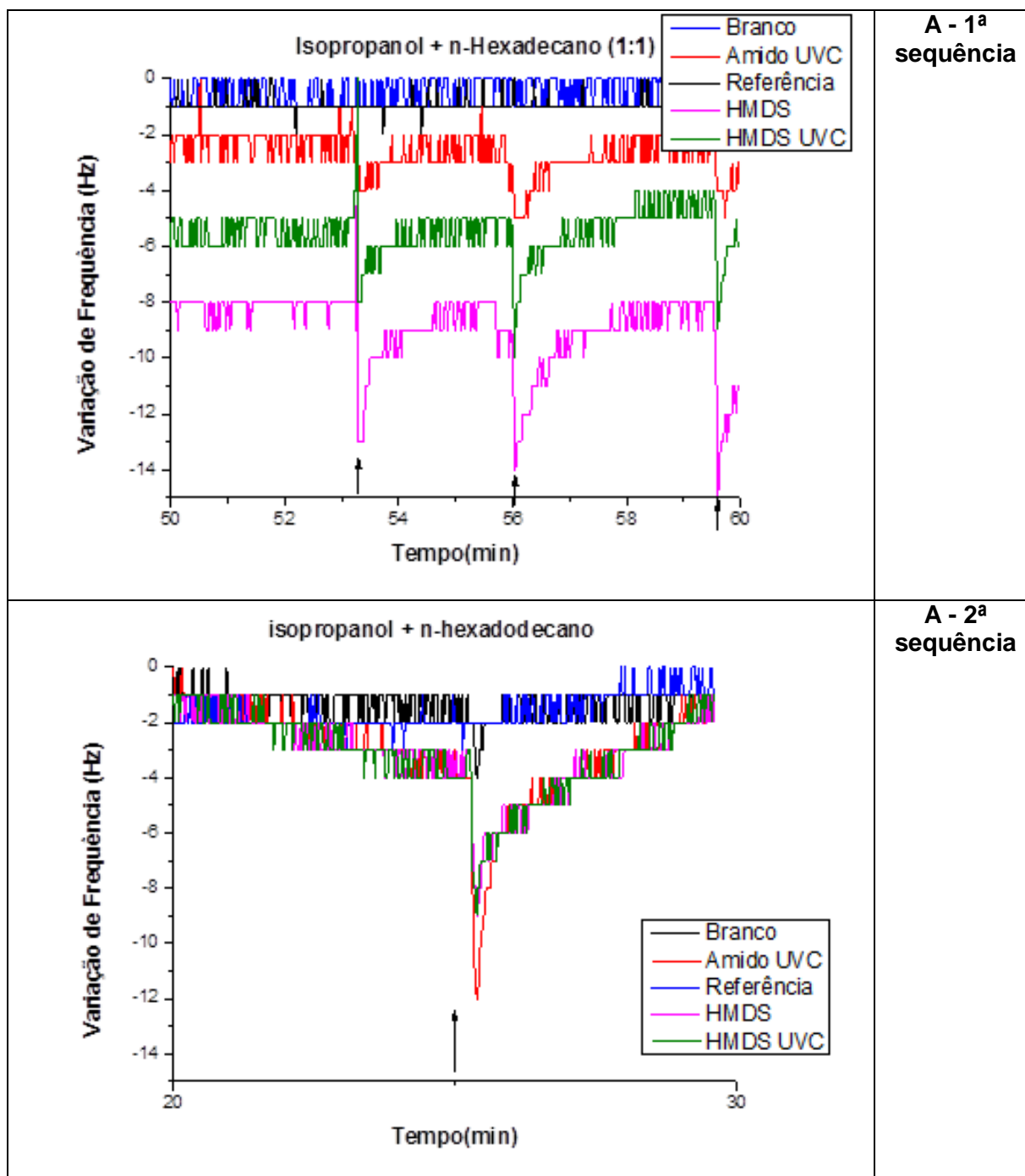
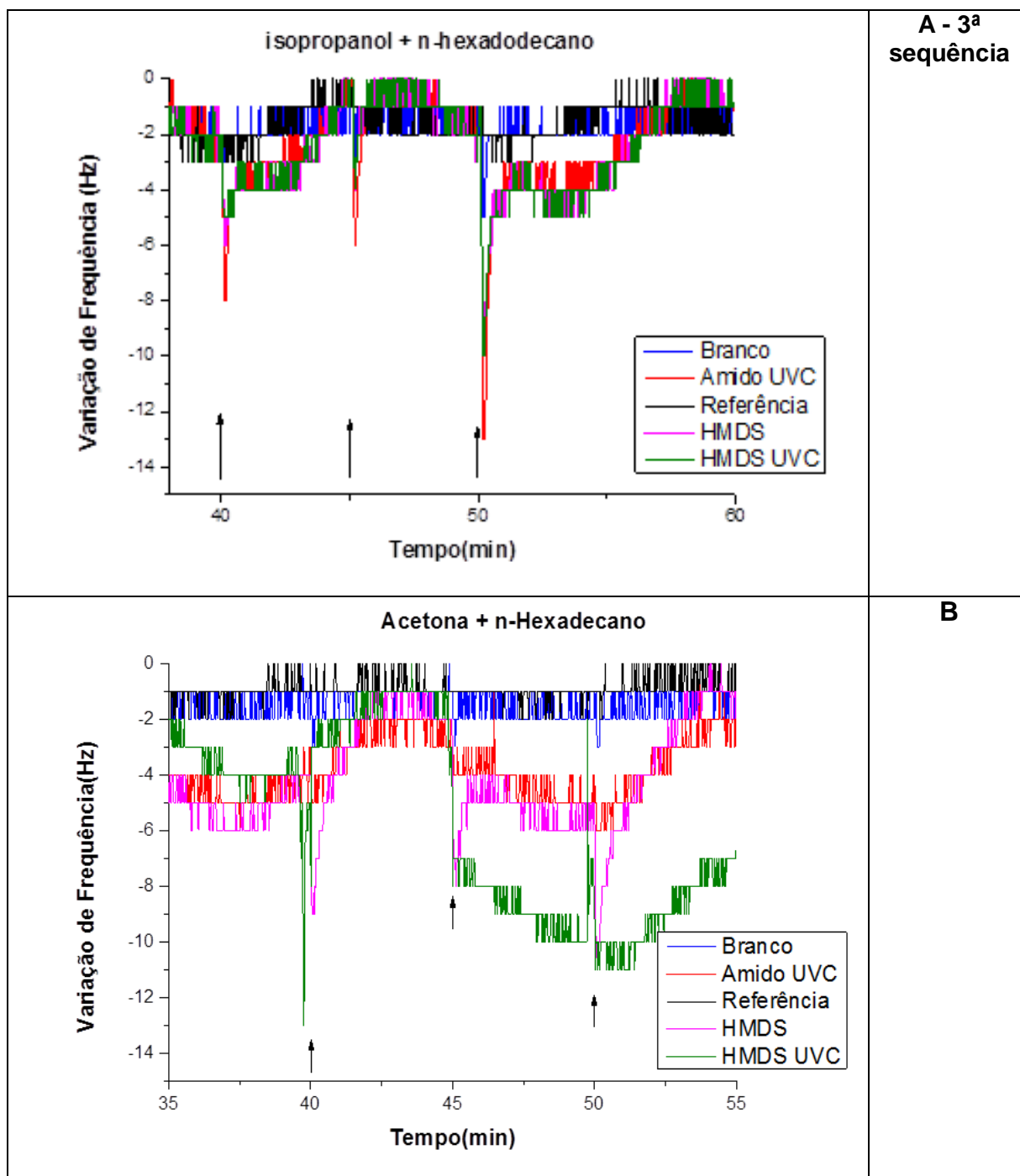


Figura 3.55- Variação de frequência em função do tempo para admissões sequenciais de vapor de A, 2-propanol; B, n-Hexadecano; C, Ciclohexano e D, Acetona em estrutura com diferentes tratamentos nos PQCs

Teste realizado nas mesmas condições anteriores, mas com misturas de reagentes, na proporção de 1/1 em vol. de 2-propanol/n-Hexadecano (Figura 3.56), apresenta resultados semelhantes aos obtidos com sequencias de diferentes reagentes adicionados, ou seja, diferentes resultados em diferentes filmes além de

efeito de memória devido à provável mudança na superfície do filmes após primeira exposição.





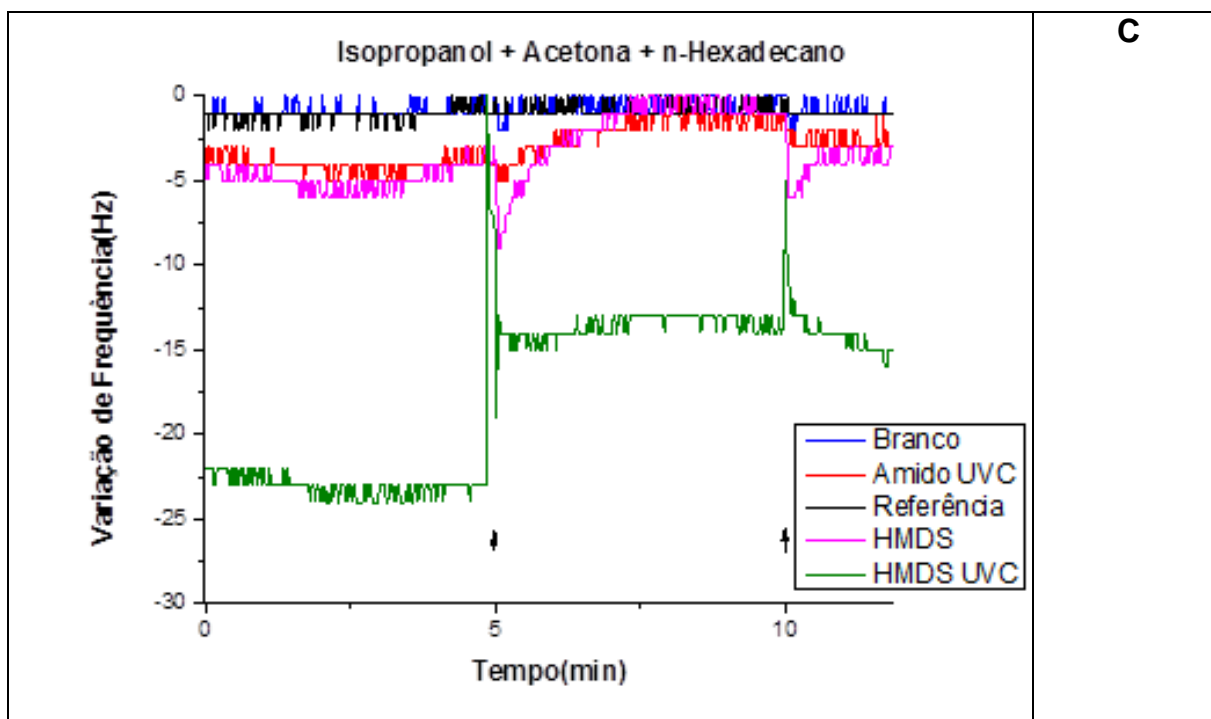
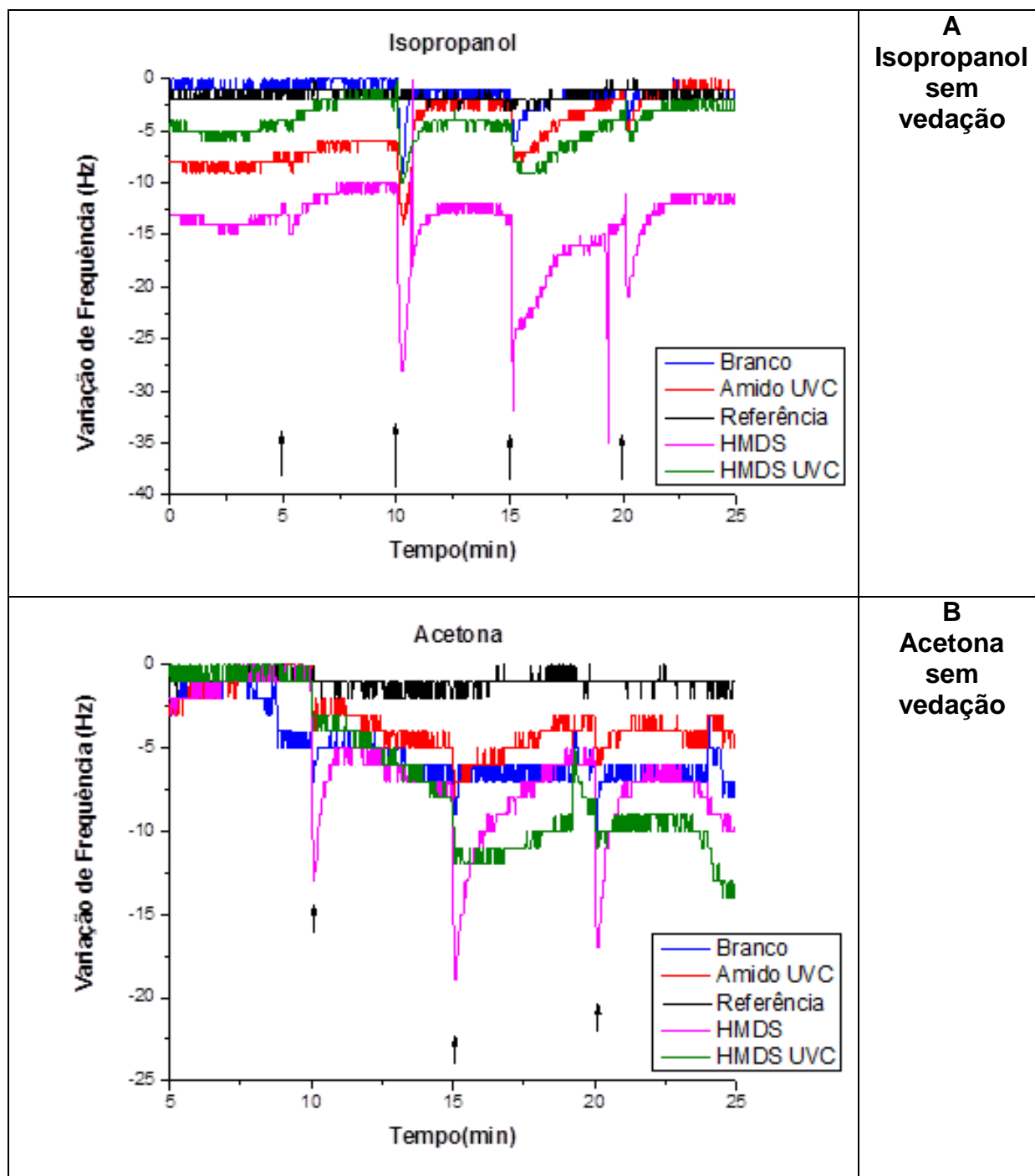


Figura 3.56 - Variação de frequência em função do tempo para admissões sequenciais de vapor com mistura (1:1) de: A, 2-propanol/n-Hexadecano; B, acetona/n-Hexadecano; C, acetona/2-propanol/n-Hexadecano (nas mesmas proporções).

Testes com o sistema nas mesmas condições anteriores, mas sem o anel de vedação (Figura 3.57), permitiu encontrar o limite do sistema, ou seja, após algum tempo, o que ocorreu durante a inserção de n-Hexadecano, a perda de amostra devido ao vazamento provocado pela falta de vedação praticamente inviabiliza a detecção do reagente em todos os PQC's.





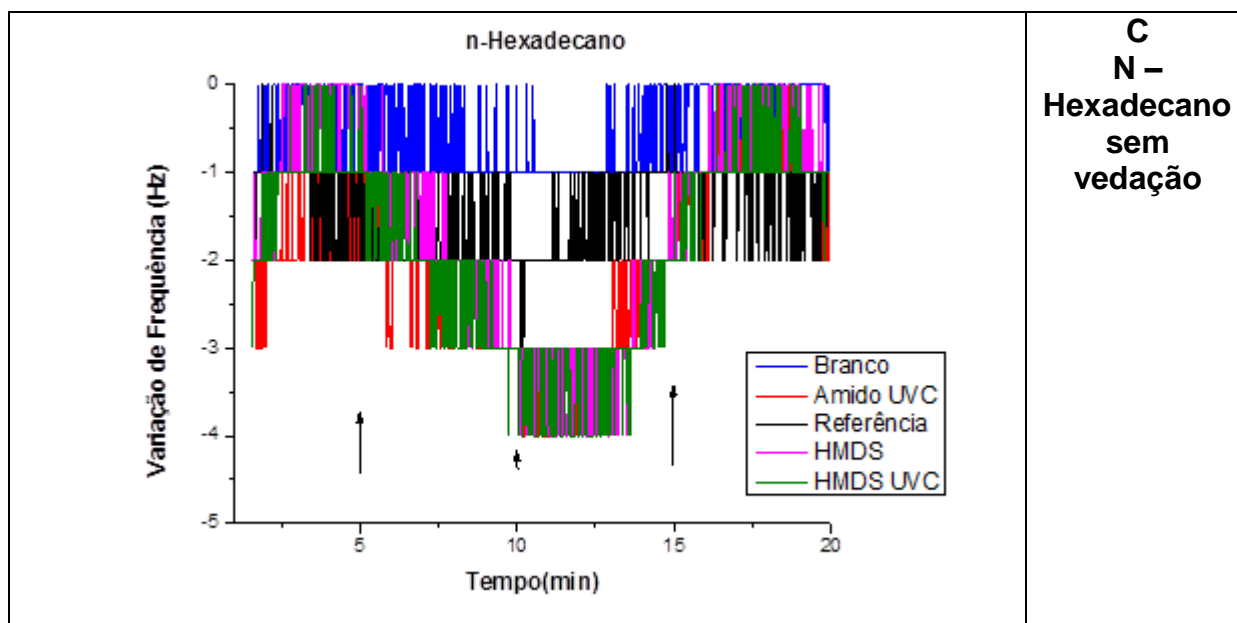
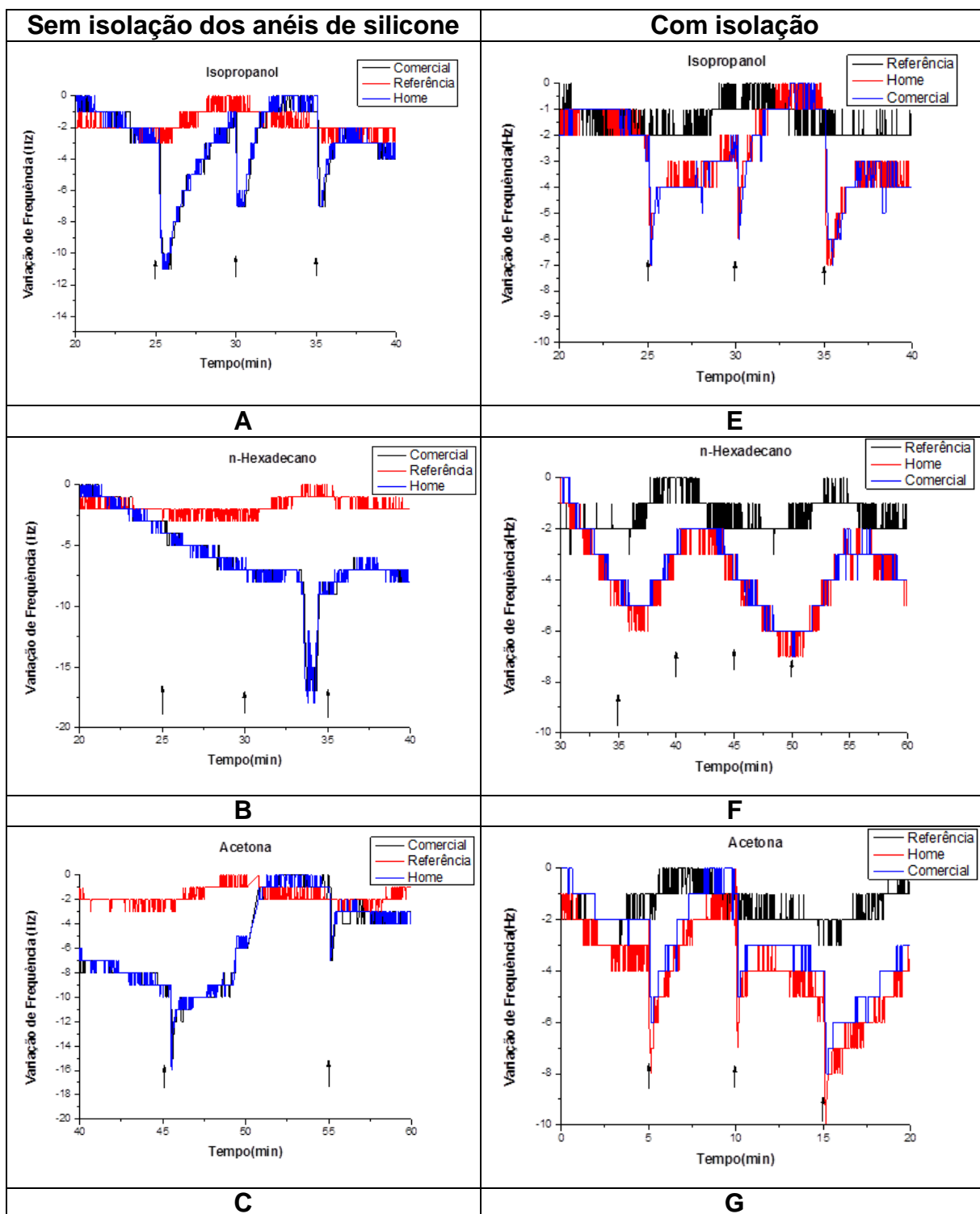


Figura 3.57 - Variação de frequência em função do tempo para admissões sequenciais de vapor de: A, 2-propanol; B, Acetona e C, n-Hexadecano, em estrutura sem anel de vedação e com diferentes tratamentos nos PQCs.

### 3.2.2.2.1 Comparação com aparato comercial

Para certificar o conjunto manifold/sistema de detecção, um frequencímetro comercial da Instrutherm com sensibilidade de 10 MHz foi posto em paralelo o equipamento desenvolvido. O frequencímetro comercial foi usado no modo de maior precisão na medida (modo slow) e na Figura 3.58 são mostradas as medidas realizadas. O experimento foi realizado sem vedações (Figura 3.58 A, B, C e D) e com vedações (Figura 3.58 E, F, G e H), fluxo contínuo de ar à 2 sccm, um cristal de referência encapsulado e injeções de 1 mL de solvente volátil puro: Figura 3.58 A e E, 2-propanol; Figura 3.58 B e F, n-Hexadecano; Figura 3.58 C e G, acetona e mistura de 1/1 de 2-propanol/ n-Hexadecano (Figura 3.58 D e H). Todas as medidas ocorreram em um único cristal de HMDS puro.



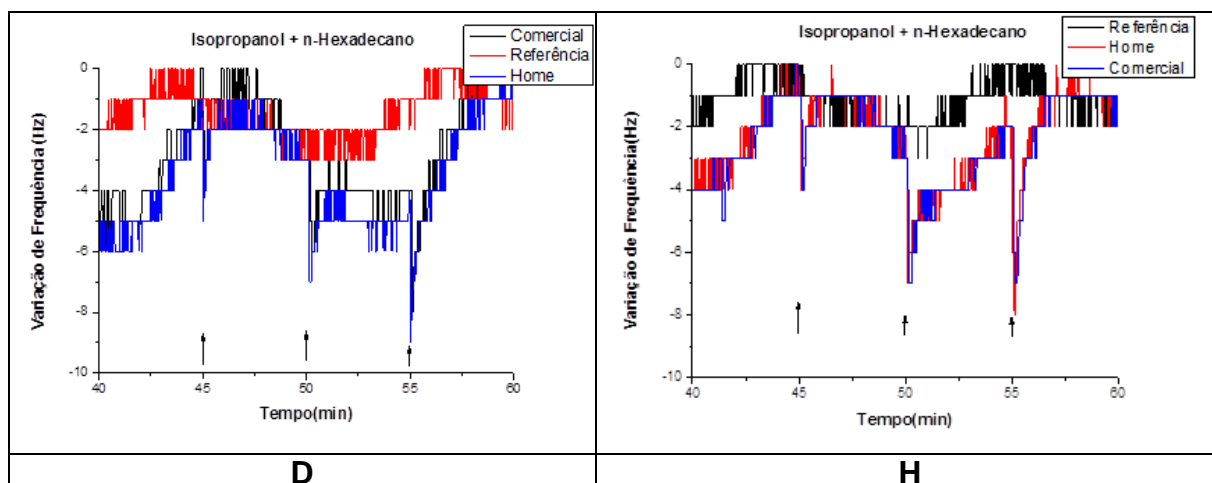


Figura 3.58 - Variação de frequência para cristais com e sem isolamento.

Em termos de comparação com o comercial as medidas mostram-se bastante próximas umas das outras. Nessa fase não é analisado o comportamento do filme e cristal quando com ou sem vedações e sim seu comportamento com um instrumento comercial. Existe uma diferença relativamente pequena quando com vedação, já que o cristal está sofrendo uma pressão mecânica devido aos anéis de silicone. A escolha desses anéis considerou esse fato, pois o silicone por ter uma densidade muito menor que outros materiais para confecção de anéis (o-rings), comum entre 50 a 70%. Os anéis usados têm densidade de 40%, por isso são os mais "macios" e dessa maneira se efetua menor pressão sobre os cristais.

Portanto, o equipo desenvolvido mostra-se apto a ser equipamento de bancada para medidas e a eletrônica confere bom desempenho quando comparado com o comercial. No presente caso testaram-se de reagentes orgânicos, mas com outros tratamentos da superfície do PQC praticamente qualquer substância química poderia ser detectada.

### 3.3 Sistema de manipulação de amostras

A região onde ocorre a manipulação das amostras deve obedecer alguns parâmetros (condições de contorno) para garantir que o sistema vai funcionar com um FIA, ou seja, poderá atuar em fluxo contínuo e com pouca dispersão, ou mesmo perda, da amostra:

- Menores distâncias entre a admissão e a detecção e a área em que se instala o dispositivo de manipulação das amostras;
- menores volumes mortos antes e após o dispositivo em que se manipula a amostra;
- suporte adequado para dispositivos miniaturizados;
- alguma mobilidade do dispositivo sob teste antes da fixação para efetuar as medidas, para assegurar boa fixação e consequente reprodutibilidade nas medidas.

Para atingir essas condições de contorno, projetou-se para o conjunto uma base articulada com movimentação x,y,z onde as estruturas miniaturizadas são fixadas, colocada imediatamente após a admissão de reagentes e próxima à detecção. Os PQC's são posicionados manualmente através de uma das articulações, com curso de até 60 mm, para as finalidades deste trabalho, como pode ser visto na Figura 3.59 (Desenho/fotografia da articulação), porém, há condições de adaptação para maior variação, para maior ou menor distância, de acordo com as finalidades futuras. Na Figura 3.59A, B, C e D, veem-se todas as possibilidades de articulações projetadas, onde, as setas azuis e verdes indicam as variações no posicionamento da mesa, as setas brancas e amarelas no posicionamento dos cristais; além disso, na Figura 3.59 E, é mostrada uma fotografia de teste de estrutura para formação de spray e um PQC a uma distância de 45 mm da saída do capilar deste dispositivo. É importante observar que, devido à necessidade de versatilidade, para atender a estruturas 3D, os PQC's e respectivos circuitos osciladores são mantidos em separado do sistema de medida, que corresponde ao frequencímetro e interface com computador.

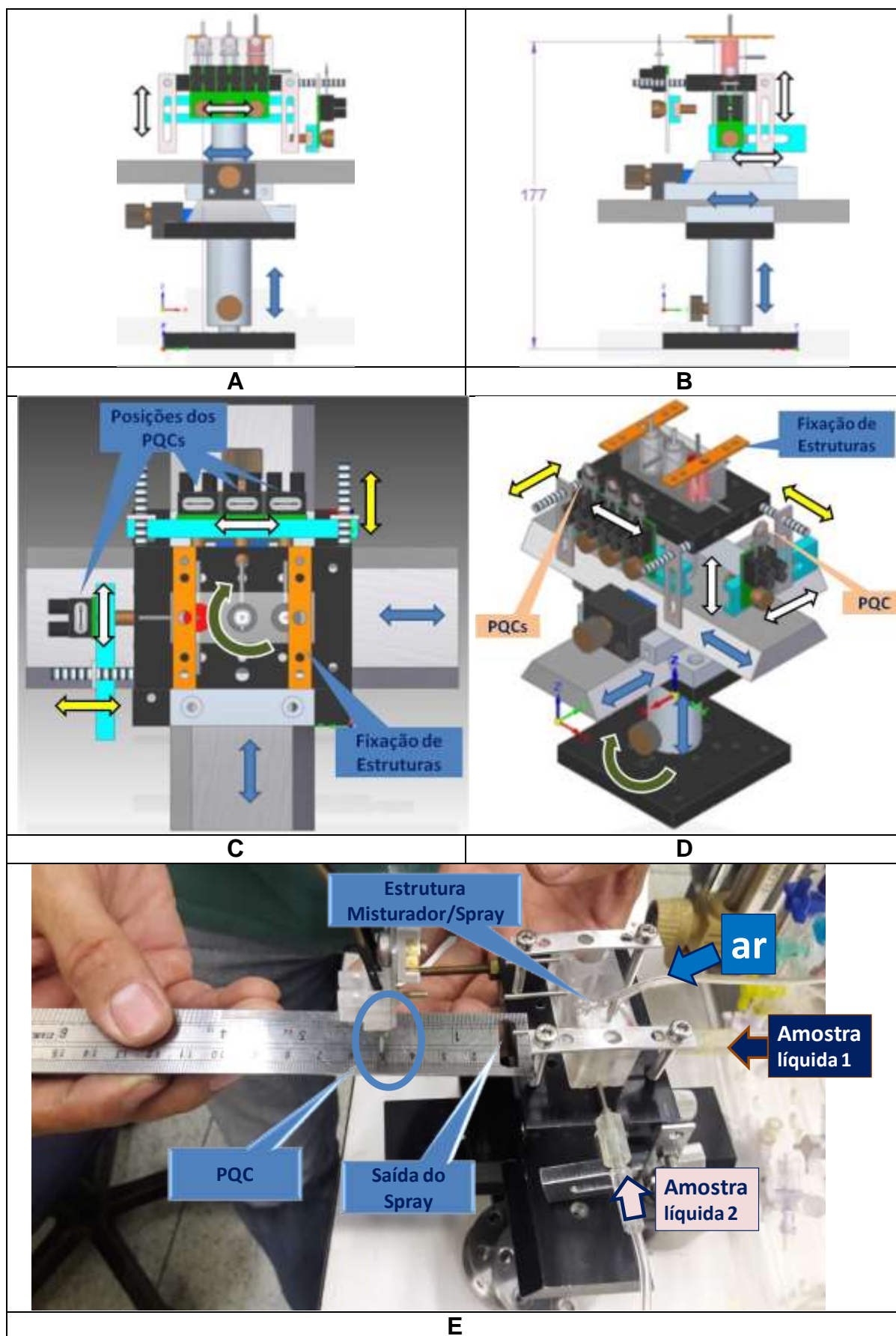


Figura 3.59 - Mesa articulada para mini laboratório. A) vista frontal; B) Vista lateral; C) Vista superior; D) Perspectiva e E) Foto dos primeiros testes com a mesa articulada.

O uso desse sistema acoplado ao leito fluidizado, existente no sistema de admissão de amostras, implica na necessidade do controle de partículas que poderiam advir desse leito. Assim, além da manipulação de amostras, também se construiu uma estrutura miniaturizada para separação gás/partículas em fluxo contínuo, denominada ciclone e descrita a seguir.

### **3.3.1 Miniestrutura para separação gás/partículas em fluxo contínuo (CICLONE)**

Entre as várias operações unitárias que podem ser miniaturizadas a de remoção de partículas tem grande importância. As partículas são os principais problemas em dimensões minúsculas devido a efeitos de entupimento (aglomeração), mas também constitui um problema ambiental crítico e podem causar várias doenças; portanto, as partículas são geralmente recolhidas por filtração ou impactadores e analisadas quimicamente (47) Assim, a remoção de partículas, a partir de amostras líquidas e gasosas é comum, como apontado por Chen (48) e a separação de partículas pode ser feita por técnicas distintas: "técnicas hidrodinâmicas, de carga, de onda, através de campos magnéticos e dispositivos baseados em filtro", mas dispositivos de filtragem representam "simplesmente os métodos mais eficientes e de menor custo", considerando que "a sua principal desvantagem é obstrução (aglomeração)". Uma maneira de evitar problemas em filtros é o uso de impactadores, ciclones e microbalanças. Dispositivos impactadores e ciclones têm boa eficiência para partículas grandes (~ 10  $\mu\text{m}$ ), mas pouca utilidade para as pequenas (~ 2 $\mu\text{m}$ ) e a microbalança não consegue distinguir amostras sólidas ou líquidas (aerosol) (47) Para todos estes dispositivos, é interessante o desenvolvimento de estruturas de detecção simples e miniaturizadas para avaliar em linha e continuamente a eficiência na remoção de partículas ou a formação de misturas.

Portanto, para evitar a perda do leito fluidizado para a área de manipulação de amostras, estruturas do tipo impactador ou ciclone parecem ser as mais adequadas, uma vez que leitos fluidizados utilizam partículas grandes e filtros podem rapidamente apresentar entupimento.

No grupo de pesquisa que iniciou o presente trabalho, impactadores e ciclone<sup>11</sup> foram desenvolvidos. O primeiro foi testado para partículas tanto em líquidos quanto em sólidos. (162) mas o segundo gerou apenas simulação do perfil de velocidade e vorticidade de um possível dispositivo. Quanto aos impactadores, apesar de alta eficiência na remoção de partículas dispersas em um gás, a adequação a uso em fluxo contínuo é difícil. Assim, optou-se por simular novamente a estrutura ciclone, inclusive em relação a partículas, otimizando-a e construindo-se um protótipo para testes.

O funcionamento de um ciclone macroscópico, ou seja, não miniaturizado, é simples de compreender. O equipamento é essencialmente formado por um recipiente cilíndrico que contém internamente uma parte cônica. Nessa construção o gás que entra na estrutura percorre-a tangencialmente e, ao percorrer seu interior, as partículas são separadas pelo efeito da força centrífuga. Devido à facilidade de construção, baixo custo de operação e fácil manutenção, além de suportar condições adversas de temperatura e pressão, seu uso é bastante disseminado na indústria química (163) O esquema da Figura 3.60A, apresenta a estrutura simulada inicialmente por Tanaka e as dimensões que foram modificadas para encontrar otimização. Neste caso, otimização significa encontrar a condição de velocidade onde o gás percorre o interior da estrutura de modo tangencial à forma cônica. Para padronizar a estrutura em relação às que seriam utilizadas para testar o equipamento e, portanto, garantir intercâmbio com qualquer outra configuração que viesse a ser montada, como explicado posteriormente, as dimensões externas foram mantidas em 20 mm de comprimento e 10 mm de raio. Na estrutura a área crítica para garantir o fenômeno de velocidade tangencial alta ao redor da área cônica é a região acinturada e o Anexo 2 apresenta alguns dos resultados obtidos e na Figura 3.60B, o melhor resultado da simulação para a simetria estudada.

---

<sup>11</sup> Estudo inicial ocorrido em trabalho de iniciação científica de Rafael Tanaka pela Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP).

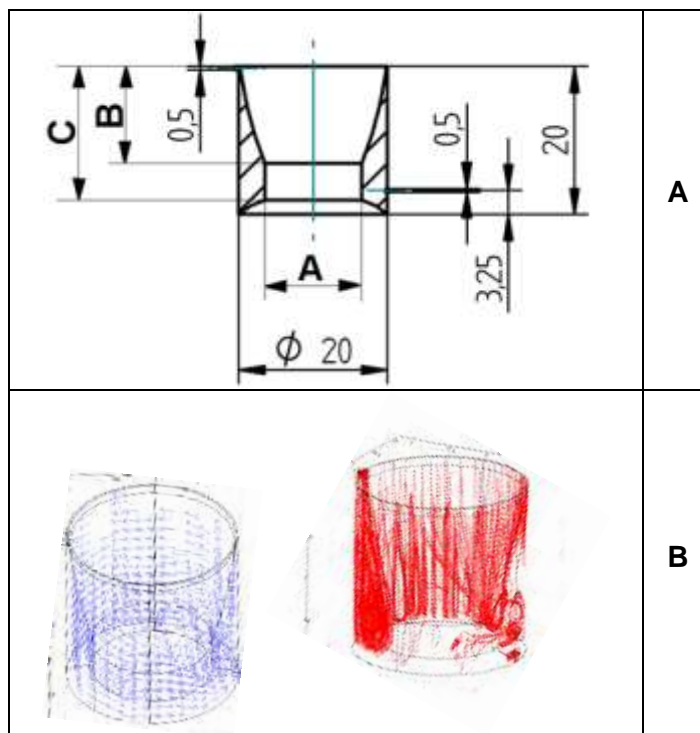


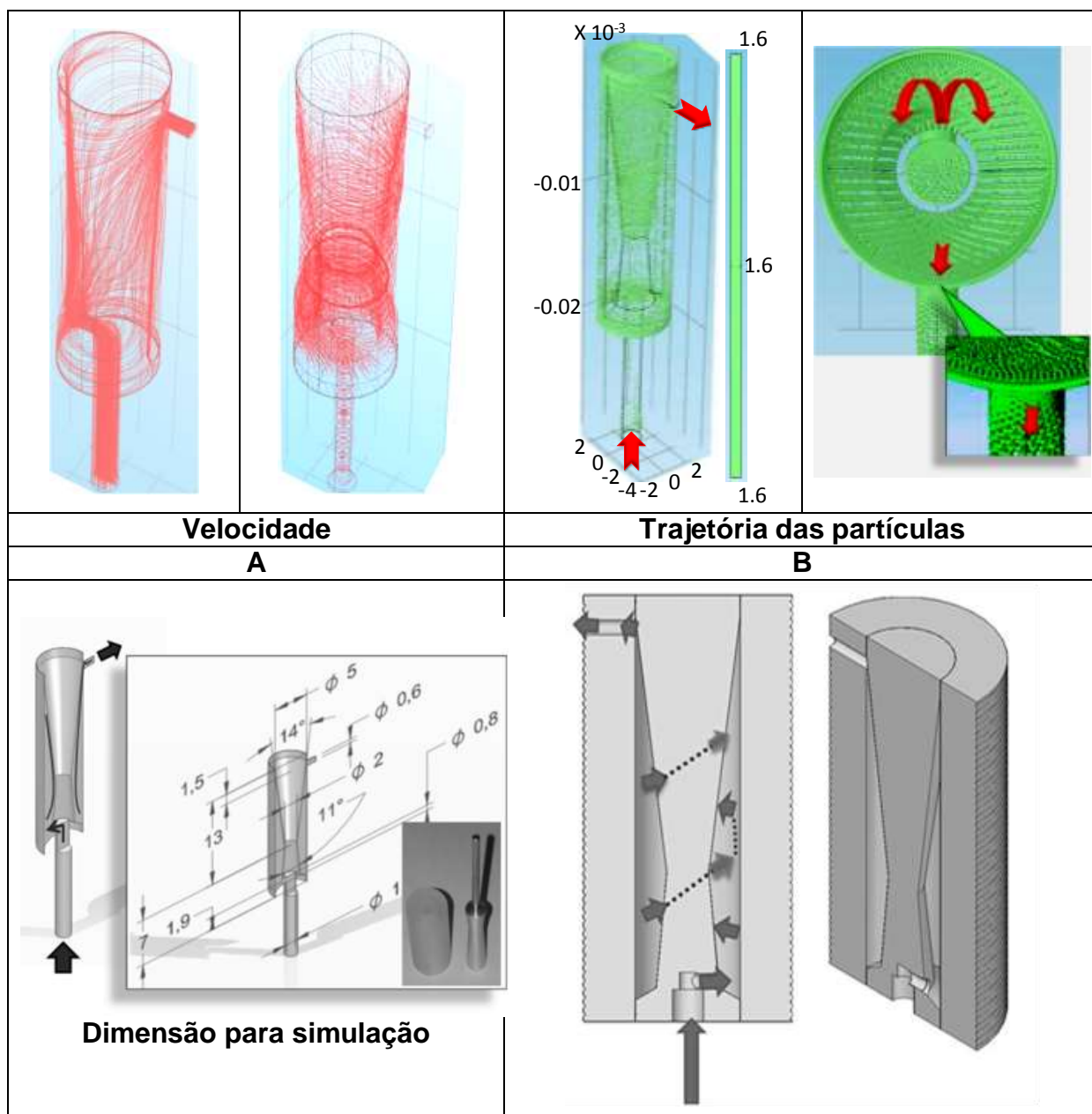
Figura 3.60 - A) Esquema da estrutura simulada por Tanaka com dimensões que foram variadas para encontrar a otimização e B) Melhor simulação estudada

A partir da condição onde a velocidade apresentava as características desejadas, projetou-se uma estrutura a ser construída e simulou-se, em 3D, tal dispositivo. A simulação mostrou resultados interessantes a respeito do comportamento do fluido e das partículas, como pode ser visto na Figura 3.61. As linhas de fluxo (streamlines) e de velocidade indicam um caminho preferencial próximo do fluxo de entrada, que é esperado uma vez que, devido à pequena distância, a amostra inteira deve colidir com a parede oposta quase imediatamente. Esta situação deve aumentar a vorticidade no gargalo da estrutura e, em consequência, as partículas acumulam-se na parte superior desta (Figura 3.61A). Os ângulos agudos nesta área dificultam a remoção destas partículas mesmo com um contra fluxo com velocidade máxima, 1,6 m/s, destinado a dispersá-las (Figura 3.61B). A Figura 3.61C mostra o desenho do Ciclone usado para a simulação e no detalhe aspectos construtivos da estrutura efetivamente testada enquanto a Figura 3.61D mostra um desenho com o provável caminho do fluxo de partículas, de acordo com a simulação. As imagens da estrutura ciclone, que teve sua parte interna usinada em alumínio e foi selada usando cola de silicone (simples) ou adesivo especial para alto-vácuo (Torr Seal da Varian), logo após teste usando partículas de amido como traçadores e da saída das partículas da estrutura – recolhidas sobre



lâmina de silício - podem ser vistas na Figura 3.61E. Nesse teste, o leito fluidizado foi acoplado imediatamente antes do ciclone e a máxima vazão de ar utilizada foi de 10 sccm, mas mesmo nessa condição o ciclone retém as partículas por vários minutos. A existência de grande quantidade de partículas internamente à estrutura está em bom acordo com os resultados da simulação.

Assim, esse dispositivo foi considerado adequado para uso no sistema de manipulação de amostras.



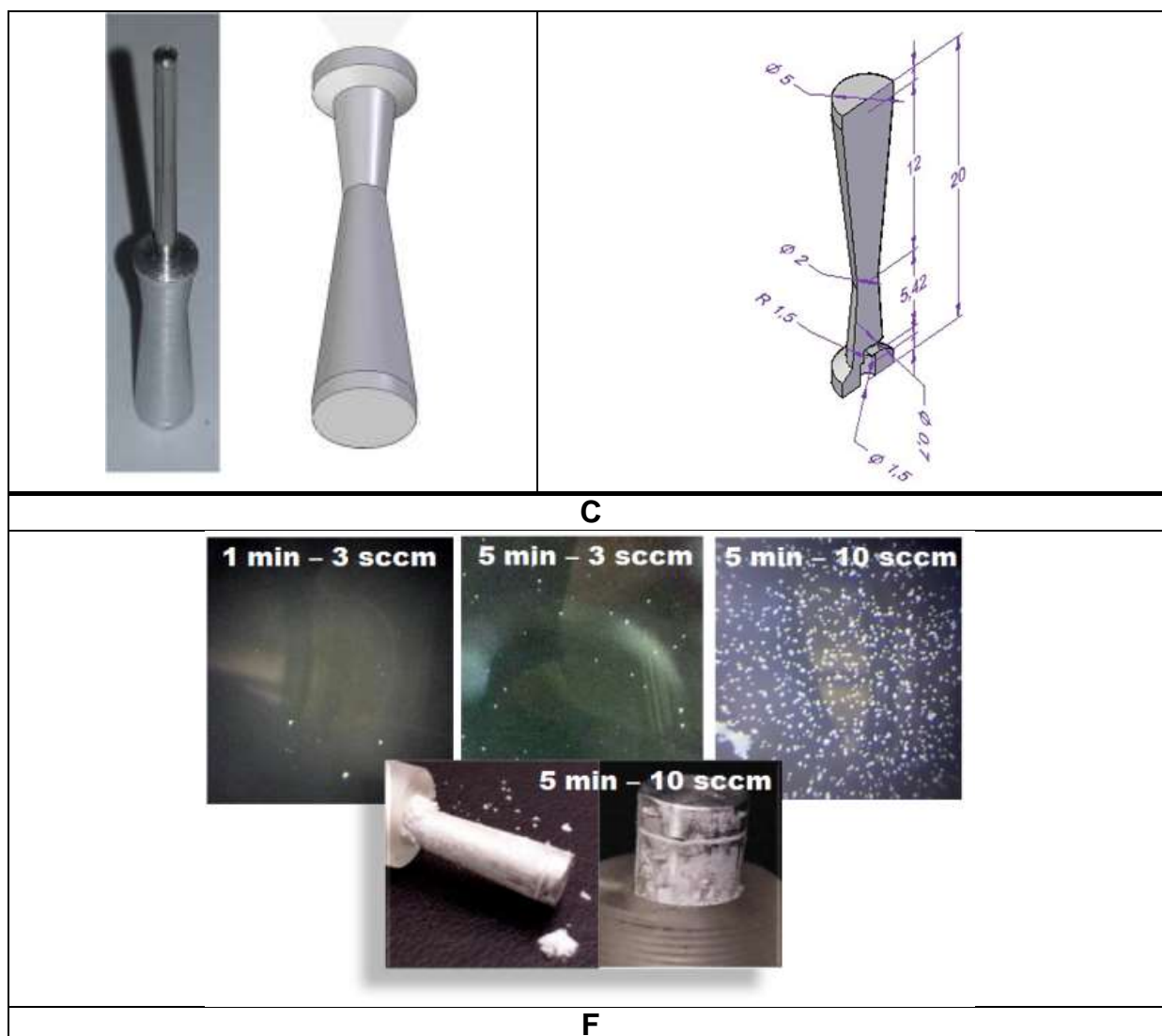


Figura 3.61 - Simulação do Ciclone: velocidade (m/s), vorticidade (m<sup>-1</sup>) Linhas direcionais de fluxo e posição das partículas e de velocidade (m/s) após 1,6 s de injeção de N<sub>2</sub> para: (A) fluxo direto e (B) trajetória das partículas. (C) apresenta a direção do fluxo e as principais dimensões (D) traçadores na saída do ciclone após alguns minutos e detalhe da aglomeração de partículas logo após os experimentos.

### 3.3.2 Teste do sistema

A função proposta para o equipamento tem dois pontos principais: 1) medir amostras gasosas utilizando até 5 PQC's simultaneamente, o que requer arranjo experimental para distribuir de forma uniforme tal amostra e, 2) arranjo com mobilidade em x,y,z para testar miniestruturas, planares ou 3D, colineares ou não. A fixação do manifold miniaturizado não apresenta dificuldades na mesa articulada, portanto, focaram-se os testes nas estruturas miniaturizadas.

Para a escolha das estruturas a serem testadas, no intuito de verificar o desempenho no sistema de manipulação de amostra, as seguintes considerações foram feitas no grupo de pesquisa a que pertence esse trabalho. Várias estruturas miniaturizadas foram desenvolvidas e testadas e entre as várias operações unitárias que podem ser miniaturizadas algumas são relevantes quando do uso de amostras complexas, quer seja para fabricação (atendendo a uma vertente da engenharia química) ou análise (atendendo a outra possível vertente, na química). Assim, utilizando-se dos desenhos das estruturas que se mostraram mais eficientes, construíram-se:

- **Estrutura ciclone** - é necessário testar o uso do ciclone como leito fluidizado no equipamento;
- **Estrutura Microcanal** - Presença de partículas não é o único problema em amostras complexas, tais como as ambientais. Para as análises de pré-tratamento de amostra, principalmente por pré-concentração, é um procedimento comum. A ideia é a remoção de uma porção de uma substância a analisar (analito) e posterior detecção, para amostra simples a separação cromatográfica também é indicado. Em ambos os casos, o dispositivo projetado habitualmente faz uso de microcanais. Portanto, o ciclone pode vir a ser útil como pré-tratamento a uma estrutura que pré-concentre ou separe uma amostra. Nesse caso o uso de microcanais apresenta uma série de vantagens (164,32,35), devido à boa relação área/volume e facilidade de construção da estrutura. A estrutura já bem caracterizada corresponde a um microcanal tridimensional (formato de rosca com seção trapezoidal) de 40  $\mu\text{m}$  de profundidade, 100  $\mu\text{m}$  de largura e com 73 cm de comprimento. Portanto, possui 1,4  $\text{cm}^2$  de área e  $1,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$  de volume do microcanal (relação área / volume de  $\sim 1300x$ ). Esse microcanal é usinado em acrílico, pode ou não ser recoberto com um filme fino adsorvente e é selado com um invólucro onde dois capilares formam o sistema de entrada e saída. A miniestrutura é selada usando resina epóxi e as Figura 3.62A e Figura 3.62B apresentam esquema dessa miniestrutura e suas dimensões, respectivamente.
  - Para permitir o teste do ciclone e, ao mesmo tempo verificar como uma amostra se comportaria em um microcanal, um novo dispositivo, que agrupou ciclone e microcanal, foi projetado, construído e testado, como

será descrito posteriormente. A Figura 3.63A, apresenta esquema do dispositivo;

- **Estrutura Spray** - Entre as várias operações unitárias que podem ser miniaturizadas, a operação de mistura é essencial em mini e microreatores e deve ocorrer previamente, para assegurar a reprodutibilidade e alto rendimento à inserção da amostra no dispositivo, uma vez que o tempo de residência nestes reatores é provavelmente muito pequeno devido aos volumes reduzidos. Uma estratégia para minimizar essa limitação é a mudança na geometria do reator de modo a favorecer as interações nas paredes, pelo aumento na razão de área/volume enquanto aumenta o tempo de retenção. Assim, o microcanal anteriormente descrito também pode ser usado como microreator. A ideia fundamental, com base nesta abordagem, é que as reações químicas ocorrem normalmente mais rápido em superfícies sólidas. No entanto, outra abordagem possível, contudo não usual, é a formação de spray (pulverização da amostra) para uma melhor interação desta com as paredes do reator. Em geral a formação de spray é comum apenas na busca de uma melhor mistura e, como consequência, de um aumento na velocidade da reação. No entanto, pequenas gotas atingindo uma parede têm muito mais probabilidade de adsorção e reação subsequente. Portanto, um spray miniaturizado, baseado em trabalhos anteriores (21,61) foi construído e testado. Dentre as opções existentes testou-se aquela que apresentava a possibilidade de o spray também funcionar como um misturador de dois líquidos distintos (62). A estrutura em questão é mostrada na Figura 3.63B .

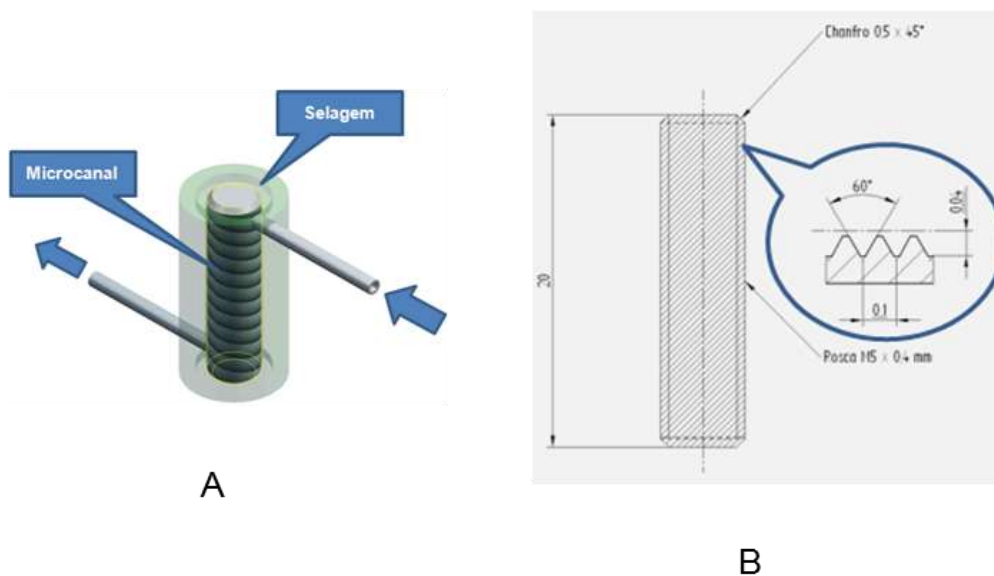


Figura 3.62 - A) Miniestrutura projetada para testes de retenção/pré-concentração e B) Detalhes do microcanal (mm).

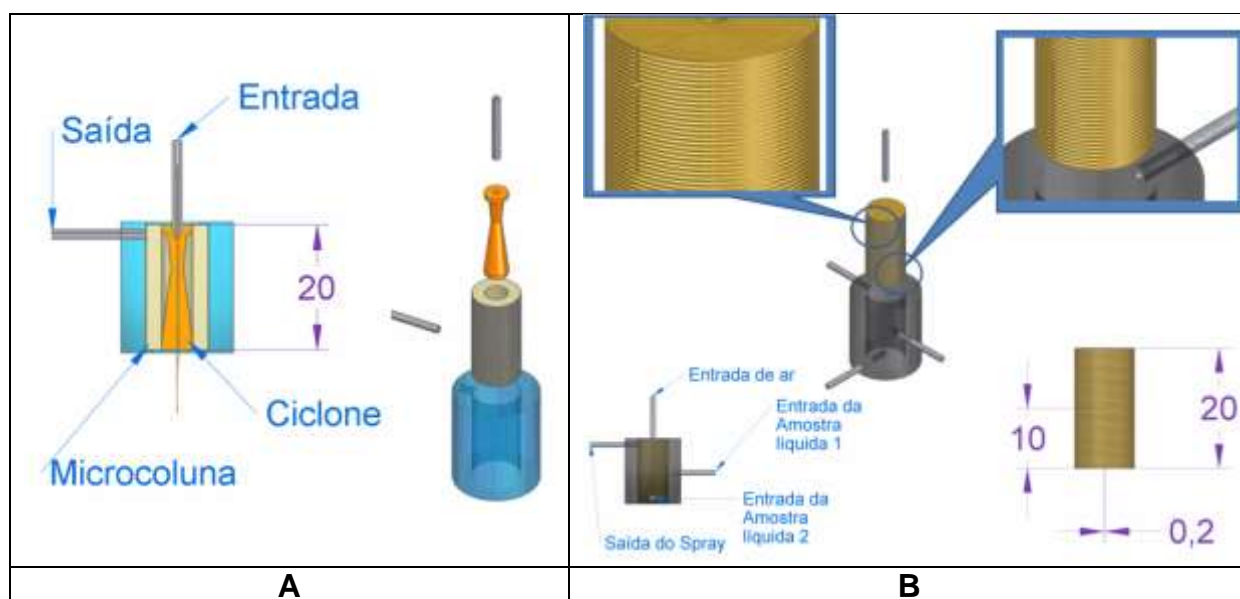


Figura 3.63 - Esquemas de miniestruturas acopladas em um único dispositivo: (a) ciclone e microcanal; (a) misturador e spray

Assim, as estruturas sob testes são tridimensionais, o que aumenta a complexidade de alocar vários PQC's ao seu redor simultaneamente ao mesmo tempo em que diminui a dimensão total do dispositivo, novamente dificultando sua análise por QCM devido às pequenas dimensões. Além disso, elas permitem a manipulação de meio sólido, líquido e gasoso para posterior detecção por QCM.

### 3.3.2.1 Miniestrutura Ciclone

O ciclone construído foi testado tanto pela admissão de partículas e microgotas de água quanto pela exposição a vapores de compostos orgânicos e resultados típicos são apresentados nas Figura 3.64 a Figura 3.68.

Quanto aos testes com partículas e vapores, a Figura 3.64 apresenta arranjo experimental utilizado e foto deste. A Figura 3.65 apresenta os resultados do uso de ciclone para impedir a chegada de partículas do leito fluidizado, mesmo que este se encontre na pior condição de uso, ou seja, quando ocorre perda de partícula para o meio. Para comparação mantém-se um PQC encapsulado medindo continuamente (referencia). O PQC utilizado para medida possui filme fino a base de HMDS e se encontra a 1 mm da saída da estrutura. Também para comparação, adiciona-se eventualmente 1 ml de ar saturado com vapor de 2-propanol. A pequena variação na linha de base – que não apresenta contrapartida no QCM de referencia – pode dever-se a presença de pequena quantidade de partícula deixando a estrutura, mas, o mais significativo é que após vários minutos pode-se notar uma variação brusca de sinal, que indica quantidade significativa de partículas deixando a estrutura. Essa quantidade pode ser variada pela mudança nas condições dos dois fluxos que compõe a mistura do leito fluidizado imediatamente antes de sua inserção no ciclone. A queda no sinal do QCM de medida pela adição de 2-propanol é sutil (Figura 3.65B) e só pode ser observada após a remoção das partículas que se agregaram ao PQC pelo uso de jato de ar.

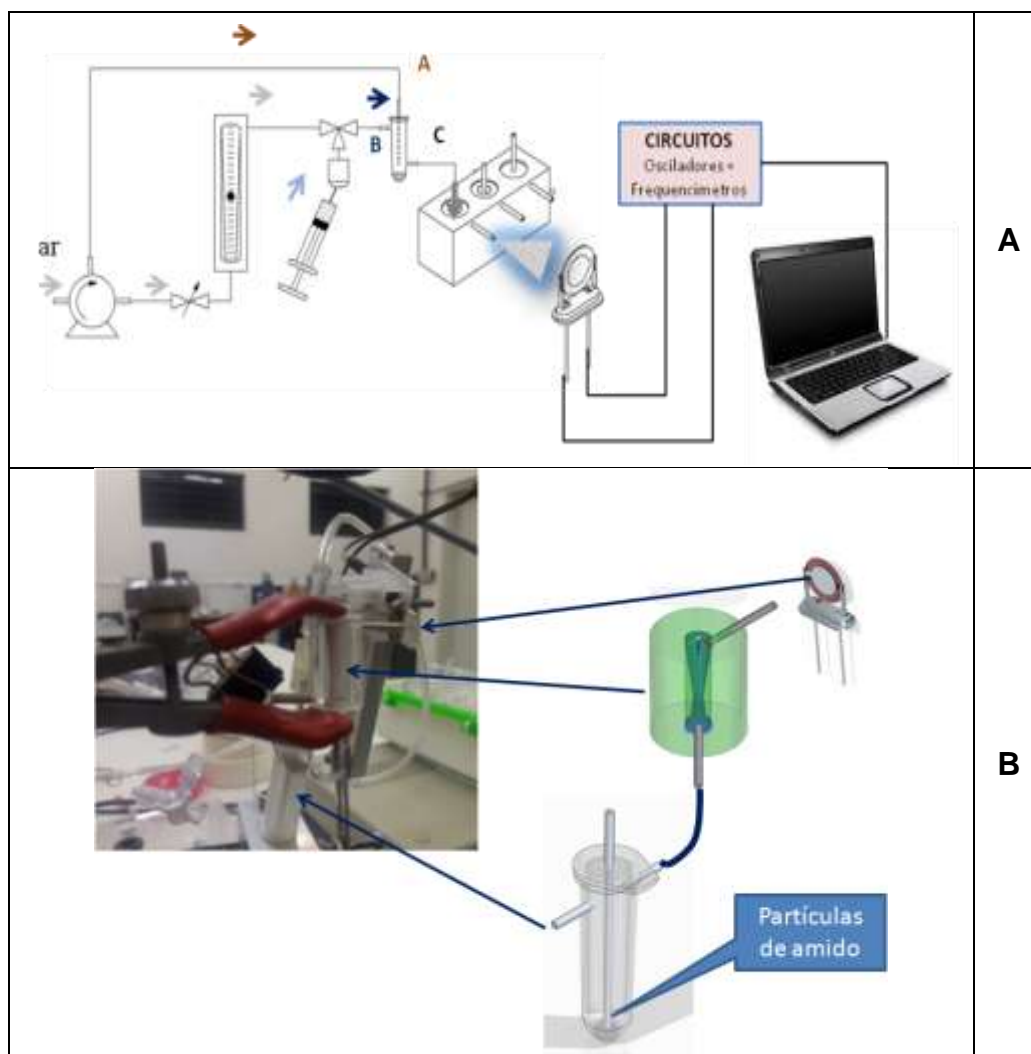


Figura 3.64 - (a) Arranjo experimental utilizado e (b) foto deste

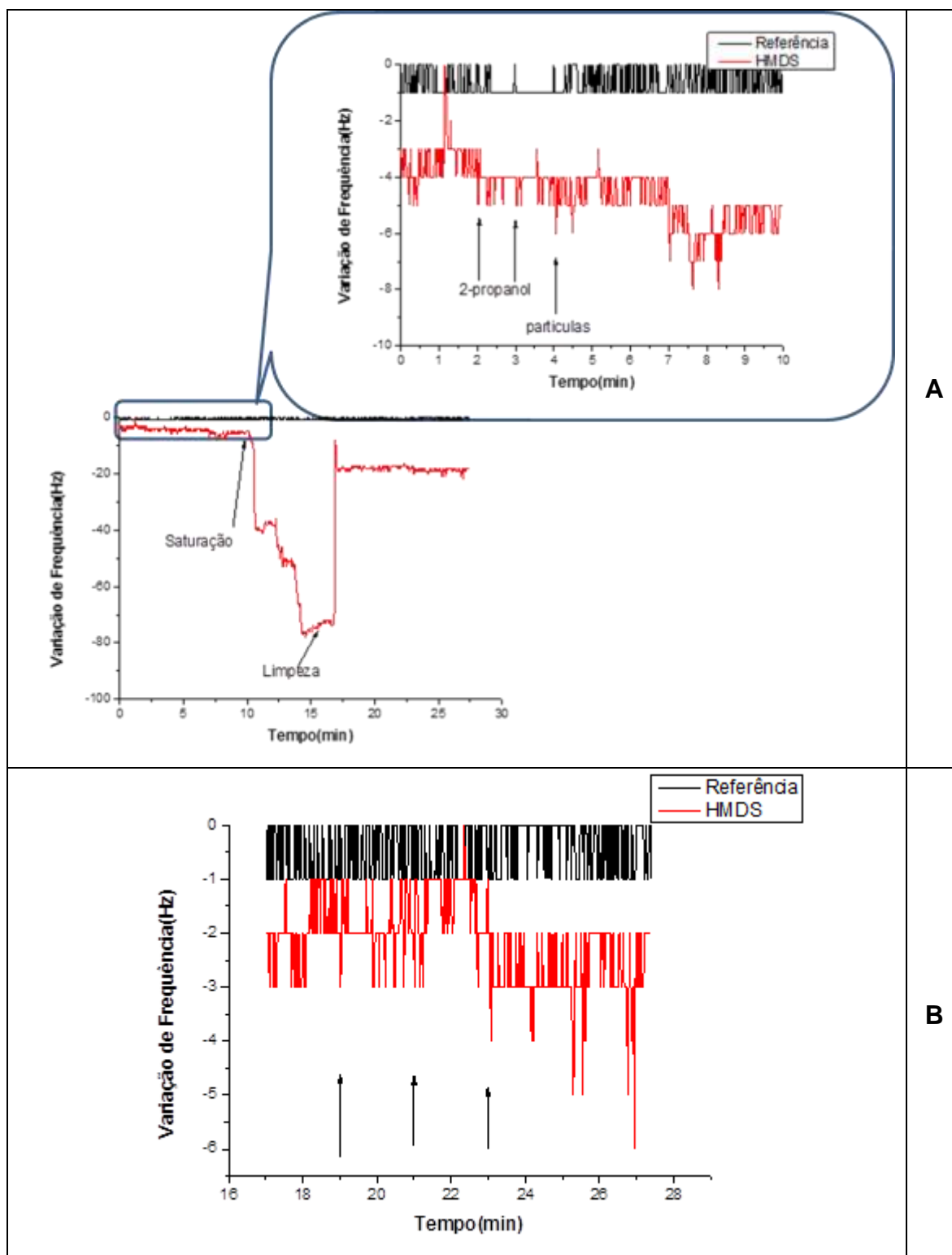


Figura 3.65 - Testes de ciclone em série com leito fluidizado (a) quando este possui partículas e 2-propanol como contaminante; (b) detalhe da medida. As flechas indicam o uso de ar ou admissão de 2-propanol, respectivamente.



A Figura 3.66, apresenta esquema do arranjo utilizado além de imagem com detalhe da montagem dos dispositivos no equipamento. Assim, para permitir comparação, ainda mantém-se um PQC encapsulado medindo continuamente. O PQC utilizado para medida possui filme fino a base de HMDS, modificado ou não por exposição à UVC, e se encontra a distâncias variadas da saída da estrutura, como explicado a seguir. Também para comparação, adiciona-se eventualmente quantidade variável de 2-propanol à água deionizada utilizada para fabricação do spray. Nesse conjunto de testes a estrutura usada para formação de spray foi ligada ao ciclone, de modo semelhante ao efetuado no teste do leito fluidizado. Eventualmente um jato de ar foi utilizado para remover gotas de água que acumularam na superfície do cristal isso é necessário para evitar ruídos elétricos, que podem causar falsos picos, e efeitos mecânicos, que podem remover o cristal da região de comportamento visco elástico, o que significaria medidas sem significado físico.

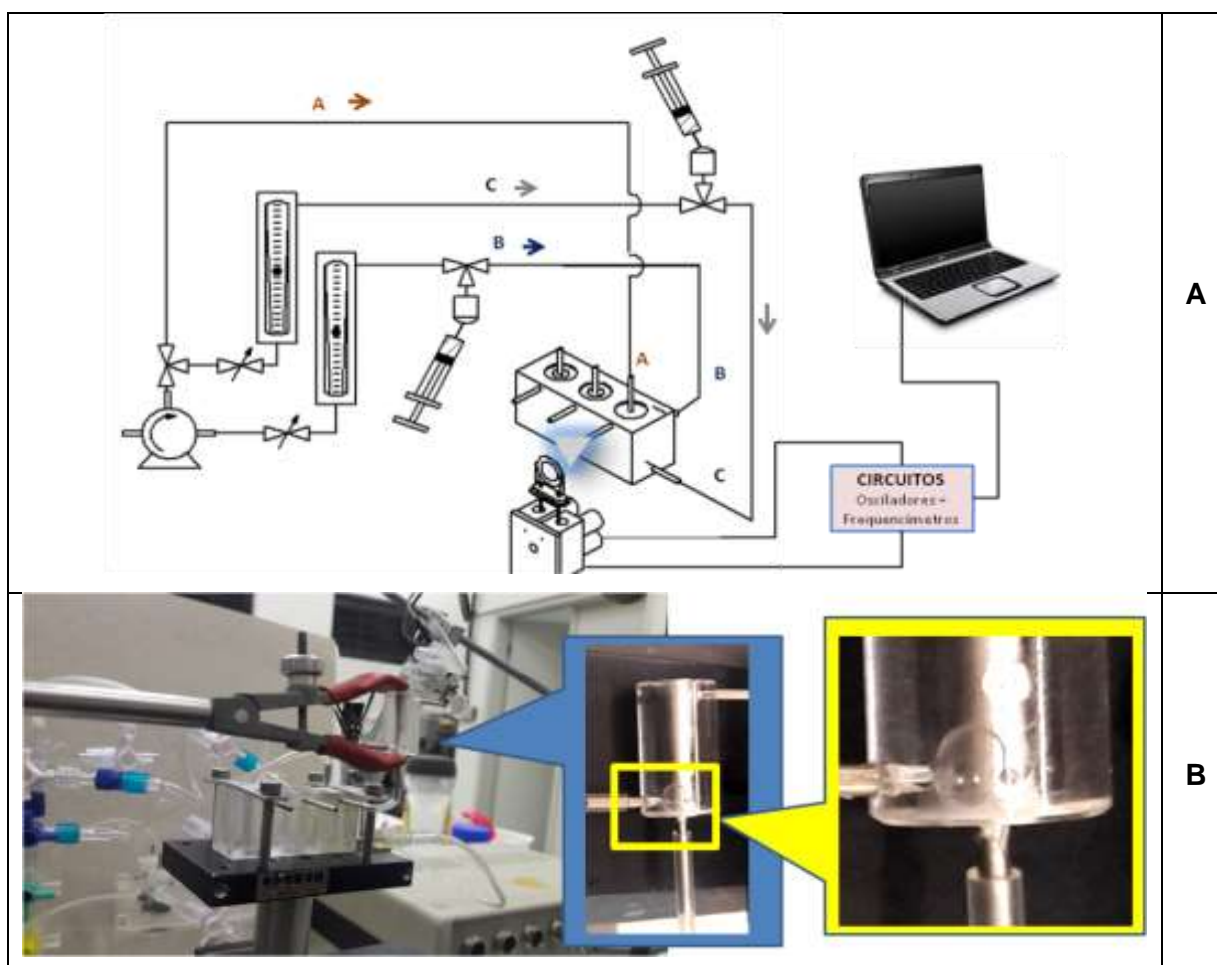


Figura 3.66 - (A) arranjo experimental utilizado e (B) foto com detalhe da montagem no equipamento

A Figura 3.67 apresenta medidas usando filme a base de HMDS (Figura 3.67A) ou HMDS exposto à radiação UVC (Figura 3.67B). Além disso, as distâncias entre ciclone e PQC foram definidas experimentalmente para permitir a maior variação de intensidade e são de cristal posicionado à distância de 0,5 cm (para HMDS) e 5 cm (para HMDS+UVC) da saída do ciclone. As gotas de spray são formadas por solução aquosa 10% em vol. de 2-propanol. Para obtenção dessas gotas injeta-se 0,1 mL da solução na estrutura para formação de spray. Os dois experimentos mostram um resultado semelhante, com queda abrupta, e existência de vários picos, no sinal após vários minutos da inserção da amostra. Esse resultado confirma a possibilidade do uso da estrutura ciclone também para remoção de gotas. O valor da linha de base declinando suavemente até a formação da primeira gota, na Figura 3.67A pode dever-se à saída de 2-propanol da estrutura, por evaporação, já que não se observam picos. Além disso, a linha de base não retornar ao valor inicial após a saída das gotas indica adsorção de 2-propanol à superfície. O Filme exposto à UVC (Figura 3.67B) é menos sensível a compostos orgânicos e as variações na linha de base são menores, apesar de semelhantes. Por outro lado, por ser mais sensível à água, permite a verificação de vários picos, tanto na linha de base quanto na grande banda formada pela existência de gotas na superfície do cristal.

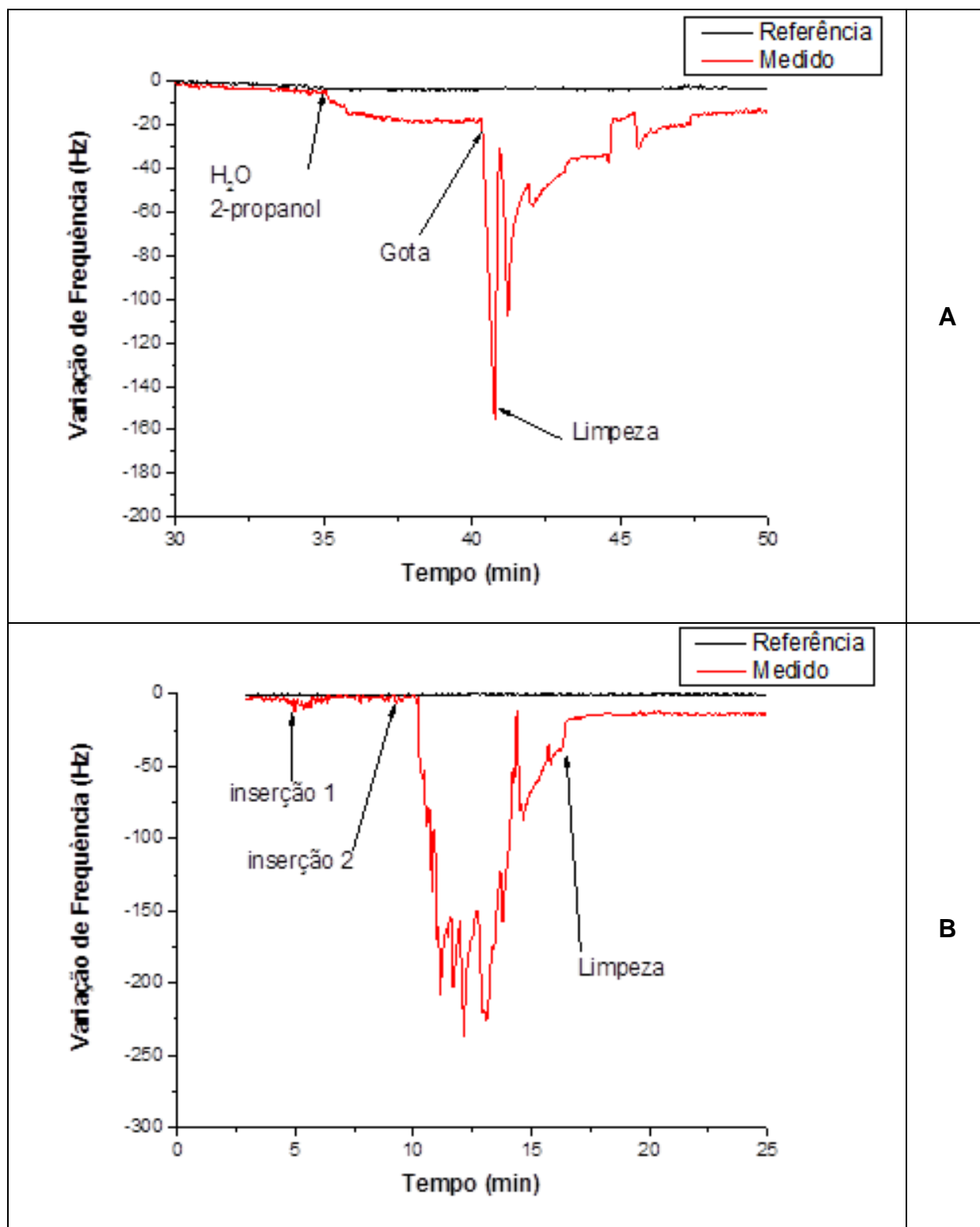


Figura 3.67 - variação de frequência em função do tempo em cristal coberto por filme a base de (a) HMDS ou (b) HMDS exposto à UVC. As flechas indicam inserção de 0,1 mL de solução aquosa 10% em volume de 2-propanol para formação de spray

Para verificar o comportamento do ciclone quando diretamente acoplado a outra estrutura, como por exemplo, um microcanal, procedeu-se a simulações. Todas as simulações da nova estrutura, formada pelo ciclone e microcanal, usaram a equação de Navier-Stokes incompressível, fluxo laminar de 5 sccm, partículas de 5  $\mu\text{m}$  e estruturas 3D. As simulações das estruturas ciclone e microcanal acoplado não mostram qualquer transferência de partículas a partir da parte superior do ciclone para o interior do canal (Figura 3.68A). Na verdade, uma quantidade mais elevada, se comparada com a estrutura ciclone sozinho (Figura 3.68B), é presa no fundo do ciclone. Além disso, a vorticidade é alta em algumas áreas do microcanal, embora o perfil de velocidade apresente uma variação linear e valores baixos (Figura 3.68B1 e B2). Elevado tempo residência, ou seja, baixa velocidade, e algumas alterações esporádicas na vorticidade é consistente com dispositivos de pré-concentração, o que também é bastante semelhante aos resultados obtidos anteriormente para o ciclone sozinho.

A Figura 3.68C tem as medições em QCM para inserção 2-propanol nessa estrutura; o gráfico mostra uma banda larga, em conformidade com a dispersão causada pela junção ciclone/microcanal entre outros fatores. Estas medidas estão de acordo com os resultados da simulação. Assim, além de pré-concentração, que pode ser conseguida pela deposição de filme adequado na superfície do canal, este dispositivo também pode ser usado como microreator. Além disso, não se observou a existência de partículas na região do microcanal ou fora da estrutura.

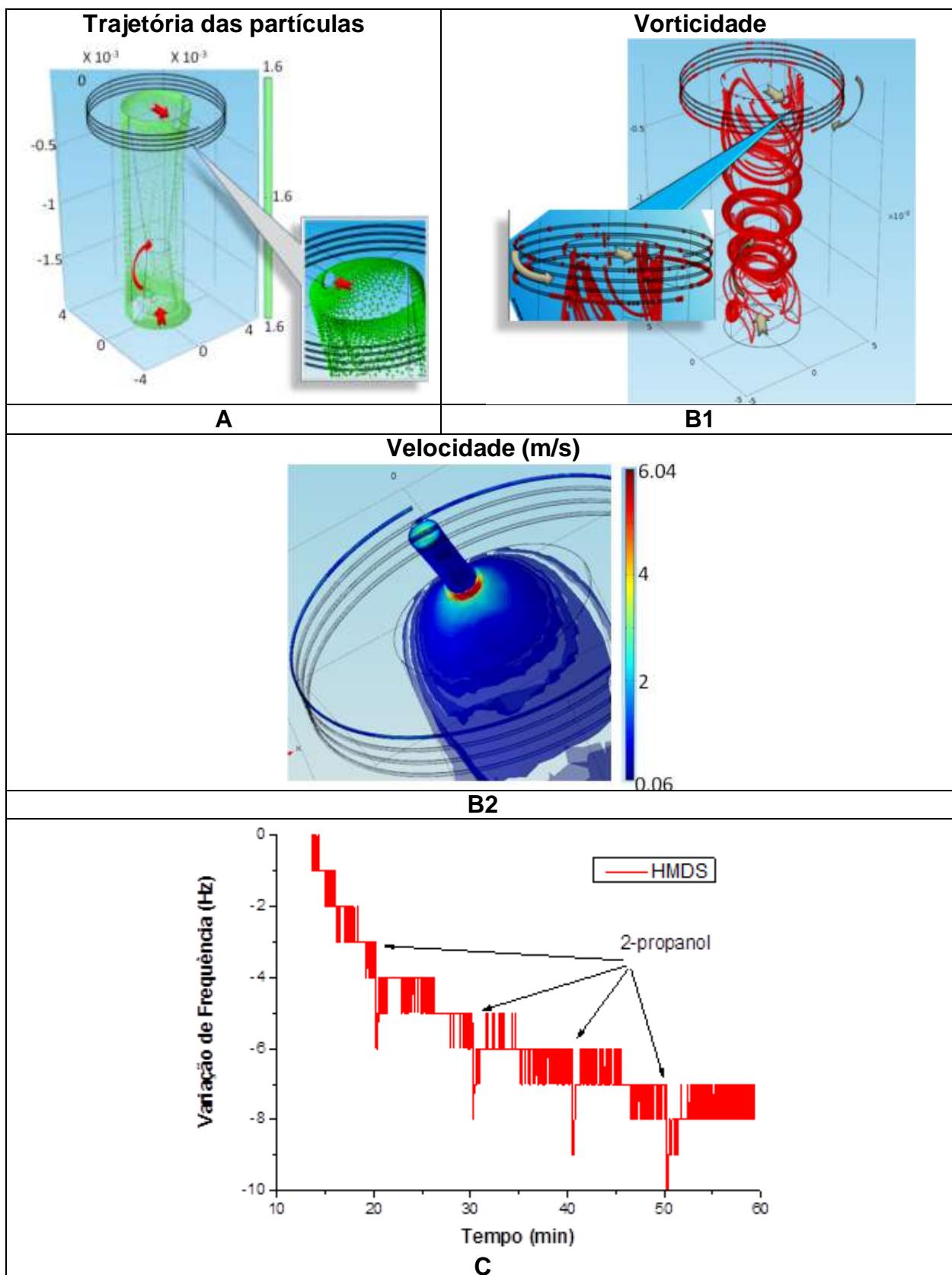


Figura 3.68 - Simulação do Ciclone + microcanal: (A) circulação das partículas e velocidade (m/s) 1,6 s após a injeção de  $N_2$ , (B1) Linhas de vorticidade ( $m^{-1}$ ) e (B2) do perfil de velocidade (m/s), (C) medição em QCM após a injeção de 2-propanol.

### 3.3.2.2 Miniestrutura Spray

Como comentado anteriormente (21) a estrutura spray já foi bem analisada anteriormente, e a Figura 3.69 apresenta em fotos detalhes do arranjo experimental utilizado, onde pode-se notar, pela utilização da estrutura, grande formação de gotas sobre superfície de lâmina de silício. Portanto, o importante nesse caso era verificar se o sistema de detecção consegue detectar as gotas por ela formada.

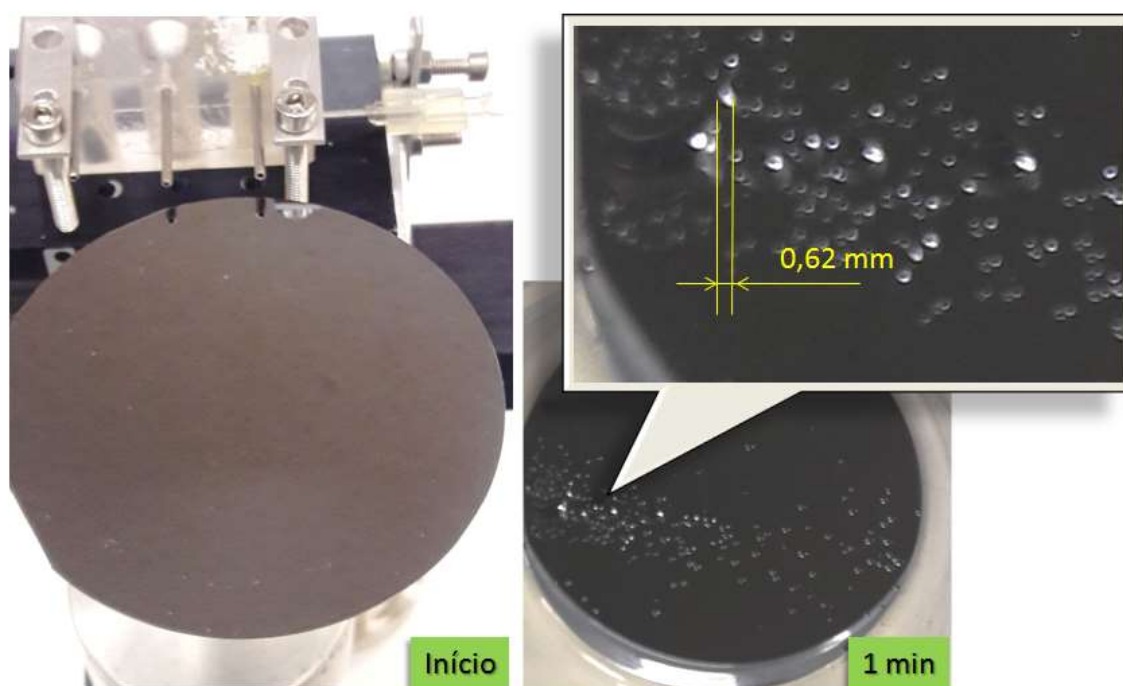


Figura 3.69 - Formação de gotas sobre superfície de lâmina de silício pelo uso do spray.

A Figura 3.70, apresenta medidas usando filme a base de HMDS e cristal posicionado à distância de 5 cm da saída do spray e as gotas são formadas apenas por água. No presente caso, a principal diferença entre os dois experimentos é colocação do PQC centralizado (Figura 3.70B) ou não (Figura 3.70A) com a saída da estrutura. Os dois experimentos mostram uma queda no valor da linha de base que se mantém, devido à existência de pequena quantidade de umidade saindo do dispositivo. Quanto centralizado, aparentemente o PQC é mais sensível as gotas que atingem sua superfície, e a linha de base aparenta possuir ruídos além de ser menos paralela, também a admissão de 0,1 mL de água no spray é medida como vários pulsos distintos, e não um único, como ocorre quando a saída está descentralizada. Aparentemente, a centralização permite medir a existência de

várias gotas atingindo diferentemente a superfície do PQC, quando o arranjo não é centralizado. Assim, o equipamento pode ser usado para medir formação de gotas, mas, provavelmente devido à boa sensibilidade, exige cuidados na montagem do arranjo experimental para medida.

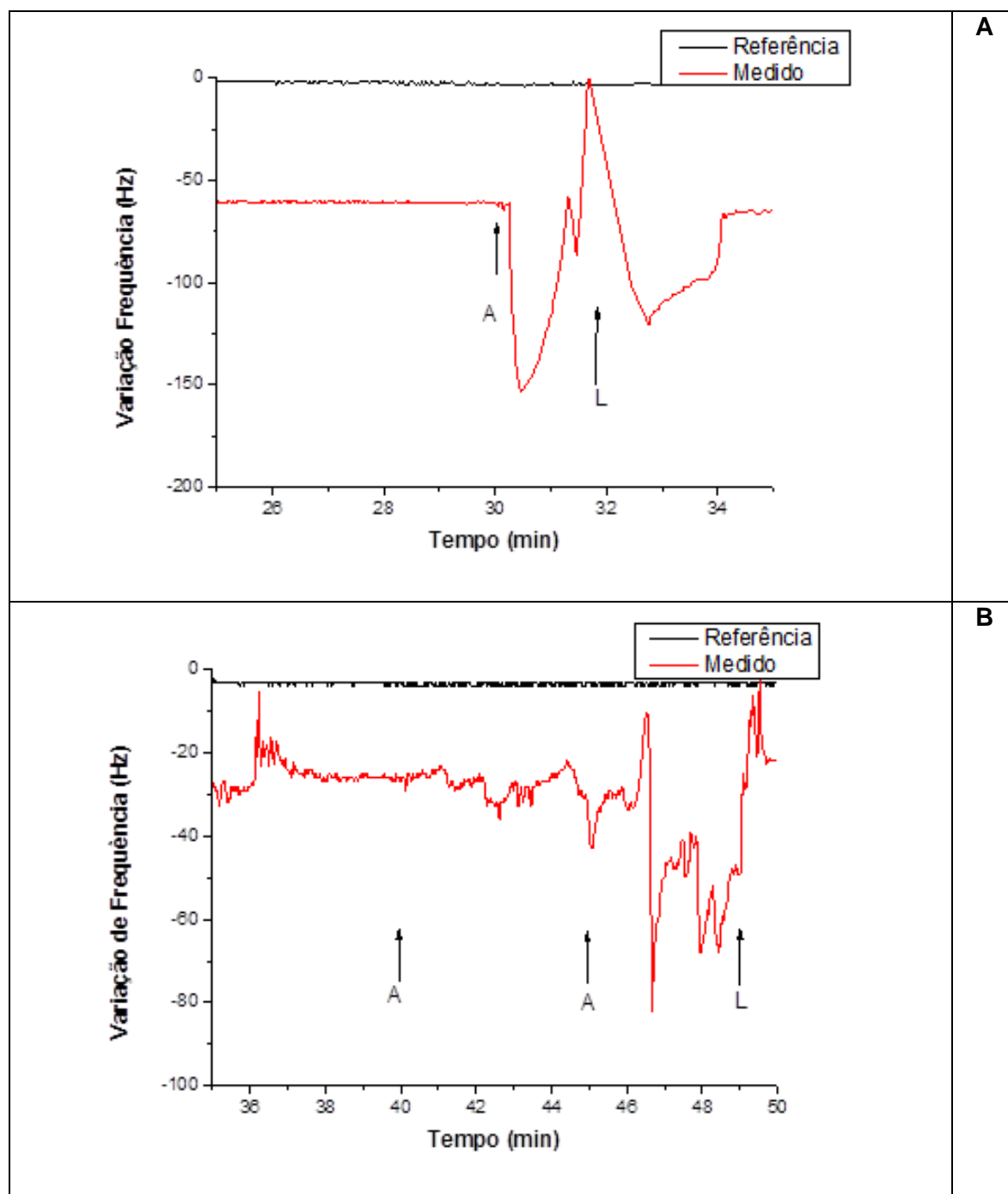


Figura 3.70 - Variação de frequência em função do tempo em cristal coberto por filme a base de HMDS e posicionado à 5 cm da saída: cristal (A) descentralizado ou (B) centralizado. As flechas indicam inserção de 0,1 mL de água para formação de spray ("A") ou uso de jato de ar ("L") para remoção de gotas presentes na superfície do cristal.

A adição de solução aquosa 10% em volume de 2-propanol apresenta um resultado interessante (Figura 3.71). Assim, não só se observa a variação no valor da linha de base, provavelmente devido à adsorção do reagente orgânico, como também esse comportamento é mais evidente quanto maior à distância, provavelmente porque quantidade significativa de gotas não mais atinge a superfície do cristal, mas a adsorção dos vapores que devem se formar por evaporação dessas gotas ainda é medida. A adição de solução aquosa saturada de n-hexadecano (Figura 3.72) apresenta resultado semelhante, muito embora o alto valor dos picos e da linha de base possam dever-se à grande afinidade do reagente pelo filme e não principalmente por formação de gotas.

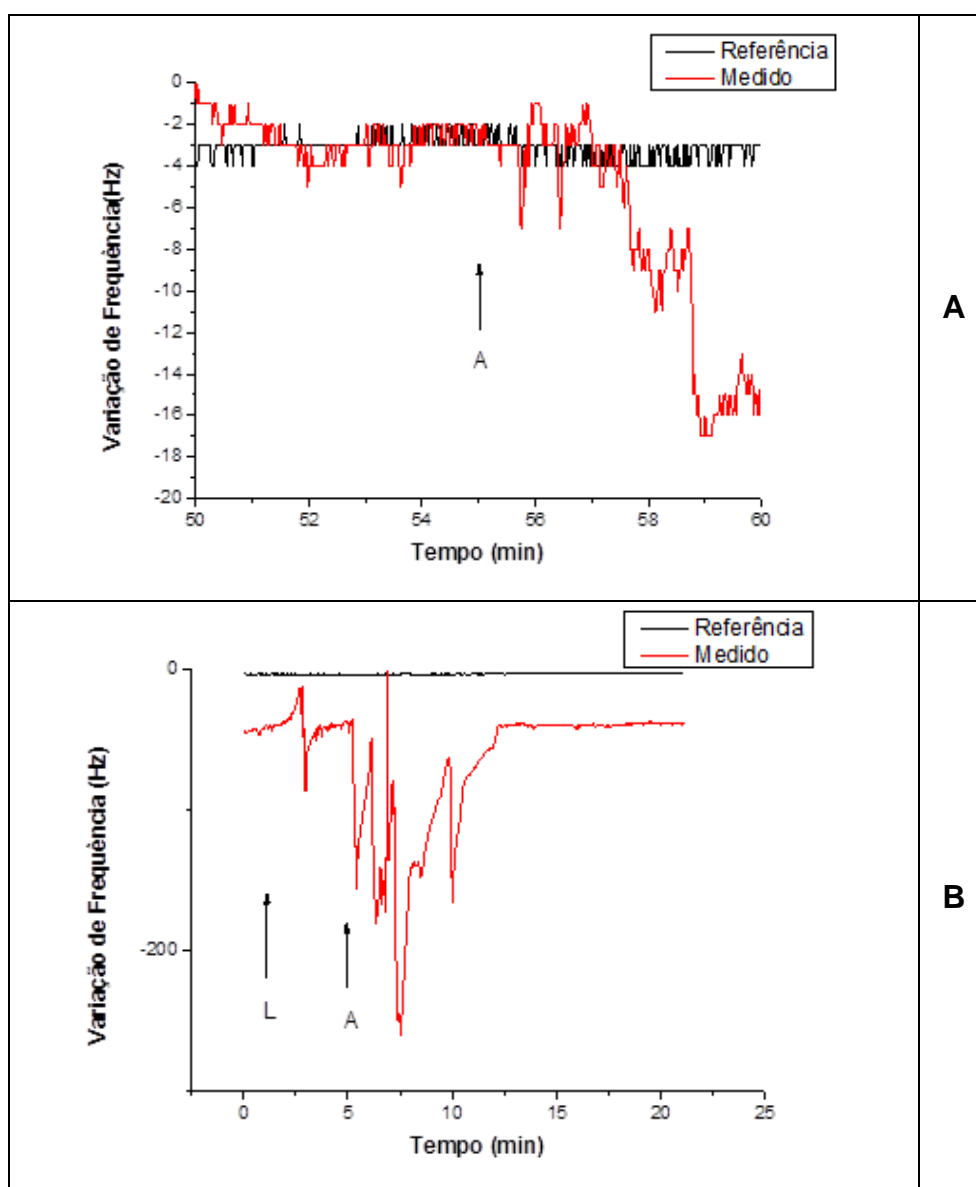


Figura 3.71 - Variação de frequência em função do tempo em cristal coberto por filme a base de HMDS e posicionado à (A) 5 cm ou (B) 3,5 cm da saída da estrutura. As flechas indicam ("A") inserção de 0,1 mL de água para formação de spray ou ("L") uso de jato de ar para limpeza



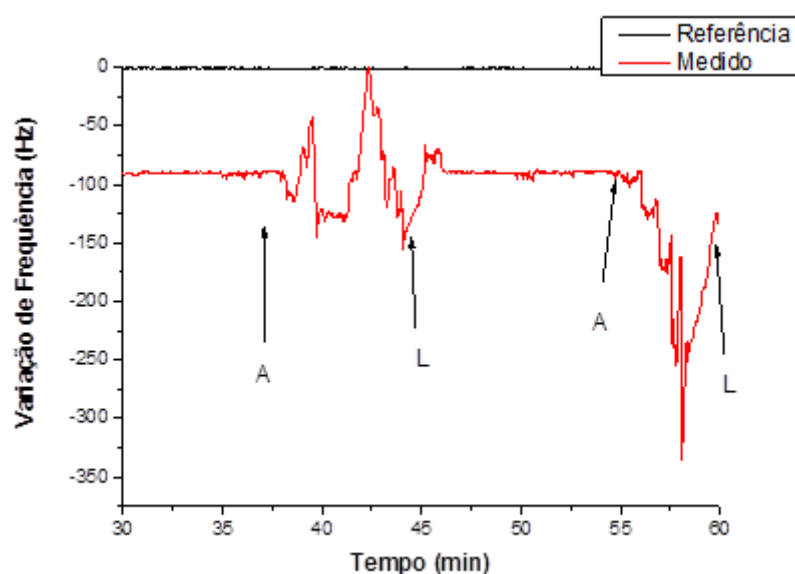


Figura 3.72 - Variação de frequência em função do tempo em cristal coberto por filme a base de HMDS e posicionado à 3,5 cm da saída da estrutura. As flechas indicam (“A”) inserção de 0,1 mL de solução aquosa saturada de n-hexano para formação de spray e inserção de ar para limpeza (“L”).

Apesar de sistemas baseados na mistura e Spray em microcanais 3D já terem sido simulados e testados, não existem informações de como se comporta tais estruturas se forem ligadas diretamente. Assim, a Figura 3.73 mostra os principais resultados de simulação e uso. Como pode ser visto na figura, a alta pressão na saída da estrutura é responsável pela formação de pulverização (Figura 3.73A). Além disso, o perfil de velocidade para a fase dispersa do ar também mostra valores elevados, mas ainda mais importante é a consequente mistura provocada por esses valores e fluxos cruzados (ver detalhe). A alta velocidade permite campo com alta vorticidade na saída (ver detalhe na Figura 3.73B), que é provavelmente o fator mais importante na mistura e a Figura 3.73C e Figura 3.73D mostra os resultados experimentais.

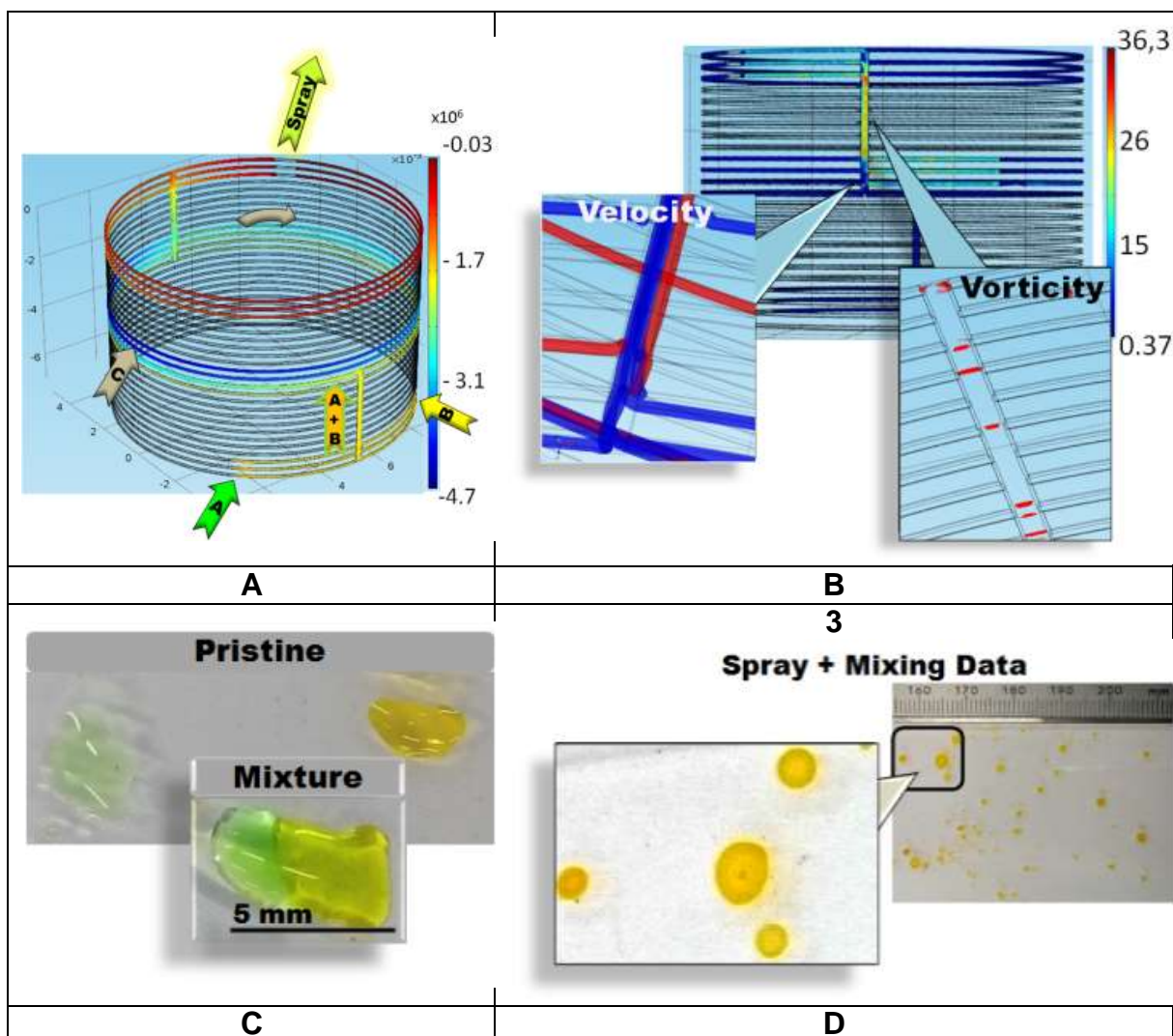


Figura 3.73 - Simulação do Spray: (A) perfil de pressão; (B) perfil de velocidade para o ar fase dispersa com mistura de fluxos e linhas de vorticidade em detalhes. Traçadores: (c) interações entre reagentes, (D) tomada de spray.

### 3.4 Visão geral do equipamento construído.

A Figura 3.74, apresenta fotos do equipamento construído. Na Figura 3.74A, observa-se que o sistema de detecção e de admissão são mantidos instalados em caixa padrão, mas o mesmo não ocorre com o sistema de manipulação, pois este é mantido completamente aberto para garantir versatilidade de uso. Nessa figura o oscilador necessário para a microbalança encontra-se fora da caixa, para permitir visualização. O posicionamento e a fixação dos PQC's são feitos manualmente, nos suportes para manipulação de amostras. São possíveis dois tipos de montagem, uma onde um oscilador alimenta até 2 PQC's e outra montagem onde o oscilador alimenta até 5 PQC's, ambos a uma distância de 200,00 mm, entre circuito oscilador e cristal, independentemente. Com isso consegue-se aquisições de dados em estruturas complexas, como as tridimensionais, ou seja, como os cristais têm flexibilidade independentes entre si, para os cristais, sem perder precisão, é possível ter mobilidade em todas as direções e posições. Nesse arranjo, sugere-se o uso de um cristal encapsulado, como cristal de referência, para monitorar as interferências de temperatura e umidade que o cristal pode sofrer e do circuito eletrônico externo e de oscilação, que trabalham em faixa sensível a ruído. Outra possibilidade é o uso de um segundo cristal como "branco", ou seja, apesar de não estar encapsulado não recebe qualquer tipo de tratamento superficial. Assim, variações ambientais independentes de adsorção ou de quaisquer outros fenômenos que estejam sendo monitorados podem ser notadas. No entanto, esse cristal deve ser trocado rotineiramente devido ao desgaste provocado pelo meio (variação de temperatura e umidade, ou até mesmo de vapores orgânicos, provocando oxidação dos eletrodos, etc.). Observa-se, também, que o arranjo das válvulas necessárias para manipulação de amostras, bem como os rotâmetros para medir os fluxos de ar a serem injetados encontram-se do lado de fora do sistema de admissão (Figura 3.74B), o que diminui o caminho a ser percorrido pelo fluido, evitando volumes mortos e facilitando a manipulação do instrumento. Nesse instrumento, a injeção de amostras é facilitada pelos septos presentes nas válvulas de três vias (Figura 3.74C).

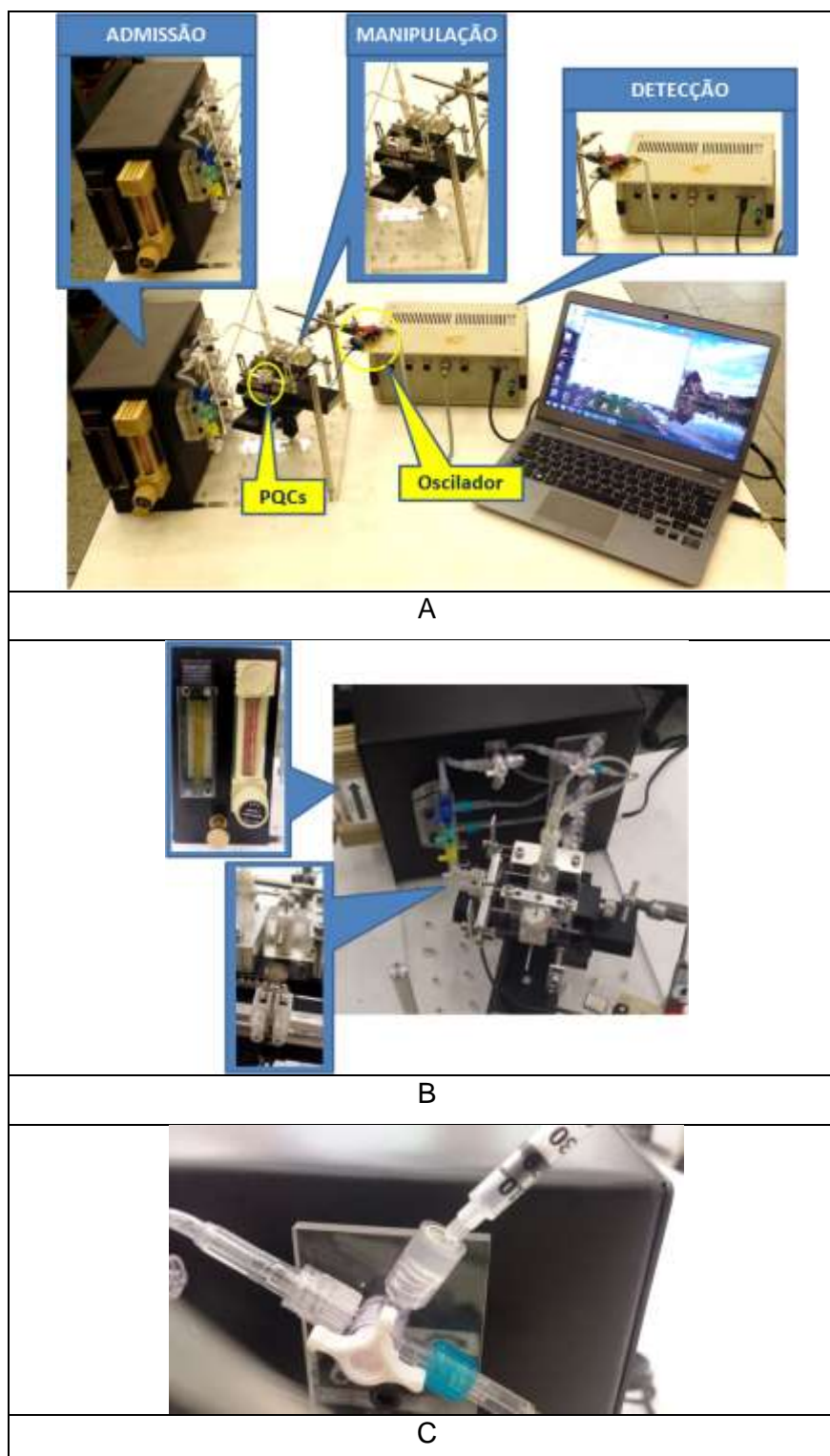


Figura 3.74 - Fotos do equipamento construído. (a) vista geral; (b) detalhes do sistema de admissão, (c) detalhe da injeção.

Para exemplificar o uso do instrumento, acoplaram-se as estruturas previamente analisadas nesse trabalho a um bloco de acrílico, formando um array, e verificou-se a acessibilidade dos PQCs a tal bloco. A Figura 3.75 apresenta como ficaria montado tal conjunto. Observe-se que não há dificuldade de inserir vários

PQCs simultaneamente ao redor do bloco, para monitoração da operação que estiver ocorrendo no momento da aquisição de dados.

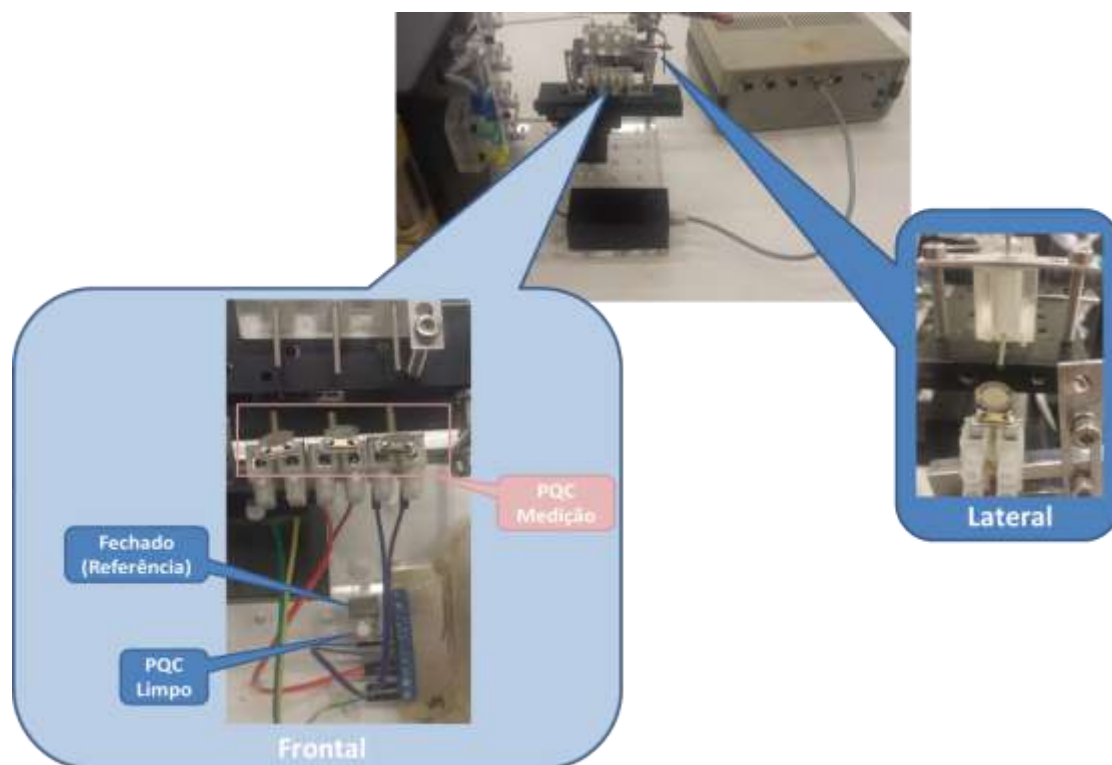


Figura 3.75 - Fotos do equipamento construído com bloco de estruturas e respectivos PQCs para monitoração acoplados. Com possibilidade de 1 a 5 cristais.

O array aqui apresentado (Figura 3.76) supõe uma condição em que o equipamento pode atender tanto testes químicos como operações da Engenharia Química, isso porque possui três grupos diferentes de estrutura, cada uma com duas operações unitárias diferentes ligadas entre si. A ligação entre as operações é direta, ou seja, é realizada sem qualquer interrupção no fluxo. Assim, nos dois primeiros grupos, ciclones podem ser usados para a remoção de partículas ou gotas e inserção de gases em microcanais-3D. Uma possibilidade de uso desses canais é pelo tratamento de superfície, que permitiria a pré-concentração ou a separação de componentes de uma mistura (35,164). A matriz de microcanais-3D no terceiro grupo permite a mistura de dois líquidos diferentes, seguido de formação de spray. As estruturas miniaturizadas e "camisa" (case) foram usinadas em torno convencionais usando acrílico como matéria-prima e a montagem ocorre usando

silicone como adesivo ou vedação tipo epóxi para aplicação em vácuo. Portanto, o array pode ser facilmente desmontado e também avaliado por microscopia óptica, devido à sua transparência. Todas as entradas/saídas são capilares de aço inoxidável e todas as estruturas são tridimensionais, o que é vantajoso devido aos pequenos volumes e de outros efeitos secundários presentes em estruturas curvas (60)

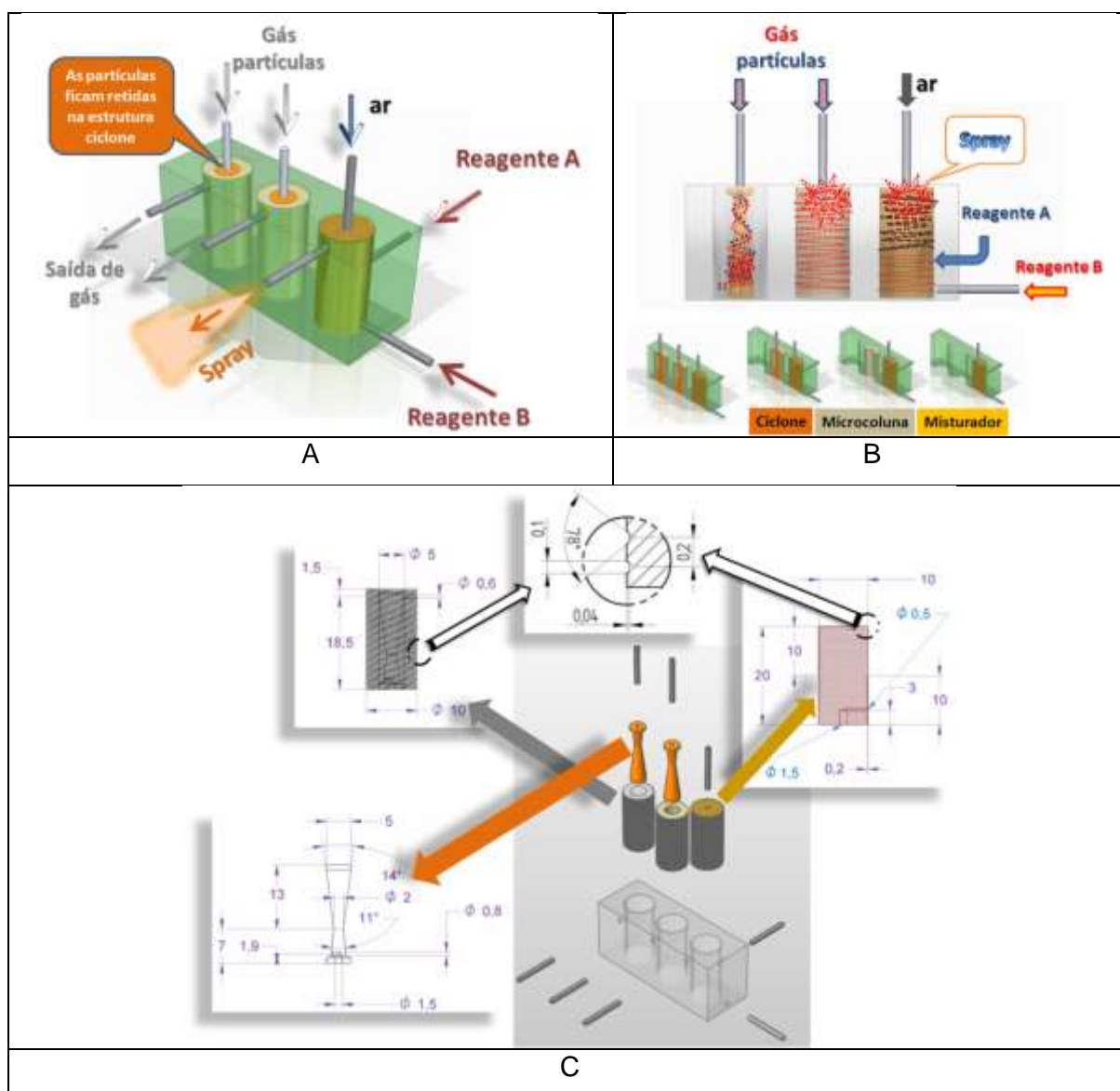


Figura 3.76 - Array de estruturas, útil em testes químicos e em operações da Engenharia Química: A) Estrutura 3D usada no arranjo para testes de conjunto de estruturas, onde, vê-se entradas e saídas dos fluxos; B) O caminho dos fluxos e C) Estrutura construída com dimensões.

### 3.5 Conclusão Parcial

Este capítulo apresentou a construção de um equipamento que pode ser utilizado tanto em testes químicos como que efetue operações comuns na Engenharia Química, usando, para tanto, dispositivos miniaturizados. Assim, o instrumento pode ser categorizado como um mini laboratório, pequeno e de baixo custo. Muito embora existam alguns pequenos laboratórios comerciais, como por exemplo o ThalesNano H-Cube™ X-Cube™<sup>12</sup>, estes em geral são bastante específicos, o que não é o caso deste trabalho. Uma das vantagens do instrumento aqui proposto é o uso de QCM para detecção, já que se trata de método de baixo custo e de fácil implementação técnica. Além disso, a técnica pode ser usada para detecção de compostos, gotas ou partículas, apenas mudando a superfície do sensor (PQC), normalmente por deposição de filme fino.

O instrumento produzido foi testado com estruturas miniaturizadas capazes de efetuar várias operações unitárias, como remoção de partículas, formação de gotas, mistura de líquidos, etc. Essas estruturas – que são miniaturização de operações unitárias - já foram testadas previamente em outros trabalhos (35,164) e, como possuem um fator de redução tal que todos os parâmetros importantes de concepção podem ser escalados diretamente (56), puderem ser facilmente adaptadas em novas concepções, onde duas operações ocorrem simultaneamente, como por exemplo, remoção de partículas previamente a inserção de amostra em microcanal. Do mesmo modo, para as estruturas que necessitaram ser produzidas, para obtenção de leito fluidizado, observou-se coerência entre simulado e medido experimentalmente.

---

<sup>12</sup> [http://thalesnano.com/products/h-cube-series/H-Cube\\_Mini](http://thalesnano.com/products/h-cube-series/H-Cube_Mini)



## 4 Conclusão e trabalhos futuros

Esse trabalho teve como objetivo a produção de um equipamento portátil, de baixo custo, multifuncional e útil para duas áreas de pesquisa/produção: a engenharia química e a química. Para tanto, o trabalho envolveu todas as etapas de desenvolvimento de produto, ou seja, simulação, projeto, testes, otimização e finalização pela integração de todas as partes e peças do equipamento em um conjunto agregado e funcional. O equipamento obtido foi construído com modos convencionais de produção e partes e peças de fácil aquisição no mercado nacional, o que facilita sua reprodução.

O desempenho do equipamento produzido foi dentro do esperado; assim, o arranjo de 5 PQC's para medidas simultâneas demonstrou ser versátil e adaptável para uma série de medidas, desde VOC's no estado gasoso até partículas enquanto a manipulação de amostras permite que dispositivos complicados, com várias regiões de entrada e saída de fluidos sejam monitorados pelos PQC's. Por fim, a admissão de amostras é simples, muito embora seja completamente manual.

A partir desse protótipo inicial uma série de trabalhos futuros pode ser proposto. O manifold desenhado e preliminarmente testado para distribuição de fluidos sobre o conjunto de PQC's funciona de modo similar a vários narizes eletrônicos descritos na literatura científica, como revisto no capítulo de aspectos teóricos. Assim, testar tal arranjo com novos filmes é uma possível nova etapa. Considerando a importância atual da nanotecnologia, o uso de materiais nanoestruturados, e principalmente nanofibras, não pode ser descartado.

Das várias estruturas miniaturizadas produzidas para esse trabalho, algumas foram propostas especialmente para esse equipamento (leito fluidizado, ciclone) enquanto outras foram adaptadas para apresentar duas operações unitárias diferentes em uma mesma região (ciclone e microcanal, misturador e spray). Assim, seria bastante interessante testar melhorias nesses novos arranjos ou aprofundar a simulação das novas estruturas, para verificar se não há possíveis usos que não foram imaginados quando do projeto. Igualmente interessante seria a modificação da superfície dessas estruturas pela deposição de filmes finos e testes do novo comportamento obtido.



Para testes do equipamento para atender as áreas de Química e Engenharia Química, as estruturas, que perfazem três conjuntos distintos, foram alocadas em um bloco único de acrílico. Como o bloco em questão é facilmente usinado, uma ideia que pode significar uma mudança significativa no comportamento dos fluidos e nos usos para esses conjuntos de estruturas é permitir que os três conjuntos possam se interconectar. Como as regiões podem ser facilmente ligadas e sem a necessidade de conexões capilares, pode-se obter um dispositivo passivo que executa várias ações. Isto pode ser realizado simplesmente fazendo-se canais no bloco de acrílico que contém as estruturas. Portanto, até mesmo o dispositivo proposto para testes da manipulação das amostras é bastante versátil.

Outro viés possível é o uso do equipamento para ensino, tanto voltado para análise química como para o ensino de engenharia, ou seja, o equipamento pode ter outros usos aqui não testados. Considerando que o ensino nos dias atuais procura, cada vez mais, fundir as três áreas, exatas, humanas e biológicas em conteúdos afins, com o objetivo de aumentar a interdisciplinaridade, esse equipamento poderia ser uma auxiliar desta busca.

## **4.1 Publicações que o estudo deste trabalho gerou**

### **4.1.1 Resumos expandidos publicados em anais de congressos**

- 1) Alisson R. Leite, Roberto R. Lima, Eliphaz W. Simões and Maria Lúcia P. Silva, Array of Miniaturized Structures Applied to Small-Labs Development. SBMicro2015 - 30th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, August 31 to September 4, 2015, Salvador, Bahia, Brazil, Publisher: IEEE. DOI: 10.1109/SBMicro.2015.7298115
- 2) Leite, A. R ; Hernandez, L.F. ; Fachini, E. R. ; Lima, R.R. ; SILVA, Maria Lúcia Pereira da. Advantages of using clusters formation and UVC exposition for obtaining new sensing material. In: 15th International Meeting on Chemical Sensors, 2014, Buenos Aires. CD/ROM
- 3) AR Leite, E Tenório, RR Lima, MLP Silva, Simple miniaturized structure for simultaneous multiple detections, XXXVI CBRAVIC e I WTMS, 2015, CD/ROM

#### **4.1.2 Artigos completos publicados em periódicos**

- 4) HERNANDEZ, L F ; LIMA, R R ; LEITE, A R ; FACHINI, E R ; SILVA, M L P .  
Composites in small and simple devices to increase mixing on detector surfaces. Journal of Physics. Conference Series (Online), v. 421, p. 012003, 2013.

## 5 Bibliografia

- 1 JUMA, C.; YEE-CHEONG. **D. I. L. Interim Report of Task Force 10 on Science.**  
D. I. L. Interim Report of Task Force 10 on Science. [S.l.], p. 180. 2004.
- 2 AMPUERO, S.; BOSSET, J. O. The electronic nose applied to dairy products: a review. **Sensors and Actuators B: Chemical** , v. 94, n. 1, p. 1-12, 2003. ISSN  
ISSN: 0925-4005 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00321-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00321-6).  
Disponivel em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400503003216>>.
- 3 SOHN, Y.-S. et al. A microbead array chemical sensor using capillary-based sample introduction: toward the development of an "electronic tongue". **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, n. 2, p. 303-312, 2005. ISSN  
ISSN: 0956-5663 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2004.08.050>. Disponivel em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566304004865>>.
- 4 JENSEN, K. F. Microreaction engineering - is small better? **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 2, p. 293-303, 2001. ISSN  
ISSN: 0009-2509 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00230-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00230-X). Disponivel em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000925090000230X>>. 16th  
International Conference on Chemical Reactor Engineering.
- 5 MELLO, A. FOCUS On-chip chromatography: the last twenty years. **Lab Chip**, v. 2,  
p. 48N-54N, 2002. ISSN DOI: 10.1039/B207266C. Disponivel em:  
<<http://dx.doi.org/10.1039/B207266C>>.
- 6 DE LA IGLESIA, O. et al. Preparation of Pt/ZSM-5 films on stainless steel microreactors. **Catalysis Today**, v. 125, n. 1-2, p. 2-10, July 2007. ISSN  
DOI: doi:10.1016/j.cattod.2007.03.015. Disponivel em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586107001642>>.

- 7 STEFANESCUA, A. et al. Wall coating optimization for microchannel reactors. **Catalysis Today**, v. 125, n. 1-2, p. 16-23, July 2007. ISSN DOI: doi:10.1016/j.cattod.2007.01.074. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586107001496>>.
- 8 LIU, W.-H. Determinants of the semiconductor industry cycles. **Journal of Policy Modeling**, v. 27, n. 7, p. 853-866, 2005. ISSN ISSN: 0161-8938 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpolmod.2005.05.009>. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0161893805000852>>.
- 9 MACHER, J. T.; MOWERY, D. C. "Managingâ" Learning by Doing: An Empirical Study in Semiconductor Manufacturing. **Journal of Product Innovation Management**, v. 20, n. 5, p. 391-410, 2003. ISSN ISSN: 1540-5885 DOI: 10.1111/1540-5885.00036. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1111/1540-5885.00036>>.
- 10 GARCÍ-SERNA, J.; PÉREZ-BARRIGÓN, L.; COCERO, M. J. New trends for design towards sustainability in chemical engineering: Green engineering. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, n. 1-3, p. 7-30, 2007. ISSN : 1385-8947 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2007.02.028>. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894707001192>>.
- 11 HASEBE, S. Design and operation of micro-chemical plants-bridging the gap between nano, micro and macro technologies. **Computers & Chemical Engineering**, v. 29, n. 1, p. 57-64, 2004. ISSN ISSN: 0098-1354 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2004.07.020>. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135404002030>>.
- 12 YASHIN, Y. I.; YASHIN, A. Y. Miniaturization of Gas-Chromatographic Instruments. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 794-805. ISSN ISSN: 1608-3199 DOI: 10.1023/A:1016795926329. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1023/A:1016795926329>>.

- 13 RODA, A. et al. A 3D-printed device for a smartphone-based chemiluminescence biosensor for lactate in oral fluid and sweat., Laboratory of Analytical and Bioanalytical Chemistry, Department of Chemistry "G. Ciamician", Alma Mater Studiorum - University of Bologna, Via Selmi 2, Bologna, 40126, Italy. aldo.roda@unibo.it. FAU - Guardigli, Massimo, n. 0003-2654 (Linking), 2014. ISSN DOI: doi: 10.1039/c4an01612b. Disponivel em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25343380>>.
- 14 CLIPPARD, C. M. et al. Construction and Characterization of a Compact, Portable, Low-Cost Colorimeter for the Chemistry Lab. **Journal of Chemical Education**, 2016. ISSN DOI: 10.1021/acs.jchemed.5b00729. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00729>>.
- 15 ZOLOTOV, Y. A. M. A. Kumakhov's X-Ray Optics. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 63, n. 3, p. 207-208, 2011. ISSN ISSN: 1608-3199 DOI: 10.1134/S1061934808030015. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1134/S1061934808030015>>.
- 16 DEKKER, M. **Ewing's Analytical Instrumentation Handbook**. 3. ed. NY: CRC Press, 2005.
- 17 CHOVÁN, T.; GUTTMAN, A. Microfabricated devices in biotechnology and biochemical processing. **Trends in Biotechnology** , v. 20, n. 3, p. 116-122, 2002. ISSN ISSN: 0167-7799 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-7799\(02\)01905-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-7799(02)01905-4). Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167779902019054>>.
- 18 RANGASAMY, M. Nano technology: A review. **Journal of Applied Pharmaceutical Science**, v. 1, n. 02, p. 8-16, 2011.
- 19 PONCE-ORTEGA, J. M.; AL-THUBAITI, M. M.; EL-HALWAGI, M. M. Process intensification: New understanding and systematic approach. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 53, p. 63-75, 2012.

ISSN ISSN: 0255-2701 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2011.12.010>.  
Disponível em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270111002923>>.

20 CHARPENTIER, J.-C. Process Intensification by Miniaturization. **Chemical Engineering & Technology**, v. 28, n. 3, p. 255-258, 2005. ISSN ISSN: 1521-4125 DOI: 10.1002/ceat.200407026. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ceat.200407026>>.

21 SILVA, L. et al. A Proposal of Portable Equipment for Pretreatment in Chemical Analysis. **International Review of Chemical Engineering-Rapid Communications**, v. 2, n. 1, p. 134-141, 2010.

22 PICHI JUNIOR, W. **Construção de Protótipo Para Ensino na Área Tecnológica: Cromatografia como estudo de caso**. CEETEPS. São Paulo, p. 140. 2011.

23 CUI, D.; GAO, H. Advance and Prospect of Bionanomaterials. **Biotechnology Progress**, v. 19, n. 3, p. 683-683, 2003. ISSN ISSN: 1520-6033 DOI: 10.1021/bp025791i. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/bp025791i>>.

24 MORIARTY, P. Nanostructured materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 64, n. 3, p. 297, March 2001. ISSN DOI: doi:10.1088/0034-4885/64/3/201. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0034-4885/64/i=3/a=201>>.

25 HUEI CHIN, Y. 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, n. 1 - 2, p. 47-52, 2005. ISSN ISSN: 0920-5861 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.09.007>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058610500619X>>. Catalytic Microstructured Reactors Catalytic Microstructured Reactors.

- 26 BAIETTO, M.; WILSON, A. D. Electronic-Nose Applications for Fruit Identification, Ripeness and Quality Grading. **Sensors**, v. 15, n. 1, p. 899-931, 2015. ISSN DOI: doi:10.3390/s150100899.
- 27 KIANI, S.; MINAEI, S.; GHASEMI-VARNAMKHASTI, M. Application of electronic nose systems for assessing quality of medicinal and aromatic plant products: A review. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants** , v. 3, n. 1, p. 1-9, 2016. ISSN ISSN: 2214-7861 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jarmap.2015.12.002>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214786115300206>>.
- 28 SHEN, H.-H. et al. EWOD microfluidic systems for biomedical applications. **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 16, n. 5, p. 965-987, 2014. ISSN ISSN: 1613-4990 DOI: 10.1007/s10404-014-1386-y. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10404-014-1386-y>>.
- 29 LEE, H.-R.; JAE KIM, D.; LEE, K.-H. Anti-reflective coating for the deep coloring of PET fabrics using an atmospheric pressure plasma technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 142-144, n. 0, p. 468-473, 2001. ISSN ISSN: 0257-8972 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01137-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01137-9). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897201011379>>. Proceedings of the 7th International Conference on Plasma Surface Engineering.
- 30 HERNANDEZ, L. F. **Produção de filmes compósitos a partir de tetraetilortossilicato para aplicação em estruturas miniaturizadas e em detecção de VOCs/UMIDADE**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2012.
- 31 NASCIMENTO FILHO, A. P. **Produção de Novos filmes para detecção de poluentes**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2002.

- 32 LIMA, R. R. **Construção de equipamento de plasma para obtenção de filmes finos e compósitos úteis na fabricação de sensores**. Escola Politécnica. São Paulo. 2009.
- 33 LIMA, R. R. et al. Single step process for particles surface modification or thin film composite production. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 137, n. 1, p. 170-179, 2009. ISSN ISSN: 0925-4005 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2008.11.040>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540050800806X>.
- 34 LIMA, R. D. R. **Construção de equipamento de plasma para obtenção de filmes finos e compósitos úteis na fabricação de sensores**. Escola Politécnica. São Paulo. 2009.
- 35 MARQUES SILVA, L. **Conjunto de estruturas miniaturizadas para manipulação de misturas**. Escola Politécnica. São Paulo. 2010.
- 36 SILVA, M.; FURLAN, R.; RAMOS, I. **Development of miniaturized structures and setups for research and teaching of new concepts in engineering**. Proceedings of the 9th International Conference on Engineering Education, San Juan, Pr, Session M3g. [S.l.]: 9th International Conference on Engineering Education. July 2006. p. 23-28.
- 37 STANKIEWICZ, A. I.; MOULIJN, J. A.; OTHERS. Process intensification: transforming chemical engineering. **Chemical Engineering Progress**, v. 96, n. 1, p. 22-34, 2000.
- 38 BEJ, S. K. Performance Evaluation of Hydroprocessing CatalystsA Review of Experimental Techniques. **Energy & Fuels**, v. 16, n. 3, p. 774-784, 2002. ISSN DOI: 10.1021/ef010254l. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ef010254l> <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef010254l>.



- 39 CURCIO, E.; DRIOLI, E. Membrane Distillation and Related Operations - A Review. **Separation & Purification Reviews**, v. 34, n. 1, p. 35-86, 2005. ISSN DOI: 10.1081/SPM-200054951. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1081/SPM-200054951> <http://www.tandfonline.com/doi/citedby/10.1081/SPM-200054951>>.
- 40 CHARPENTIER, J.-C. In the frame of globalization and sustainability, process intensification, a path to the future of chemical and process engineering (molecules into money). **Chemical Engineering Journal**, v. 134, n. 1-3, p. 84-92, november 2007. ISSN DOI: doi:10.1016/j.cej.2007.03.084. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894707002100>>.
- 41 FREUND, H.; SUNDMACHER, K. Towards a methodology for the systematic analysis and design of efficient chemical processes: Part 1. From unit operations to elementary process functions. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 12, p. 2051-2060, 2008. ISSN ISSN: 0255-2701 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2008.07.011>. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270108001669>>.
- 42 CHARPENTIER, J.-C. Among the trends for a modern chemical engineering, the third paradigm: The time and length multiscale approach as an efficient tool for process intensification and product design and engineering. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, n. 3, p. 248-254, 2010. ISSN : 0263-8762 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2009.03.008>. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876209000732>>. Special Issue in Honour of Professor Klaas Roelof Westerterp on the occasion of his 80th birthday.
- 43 NIKAČEVIĆ, N. M. A. H. A. E. M. A. D. H. P. M. J. V. A. S. A. I. Opportunities and challenges for process control in process intensification. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 52, p. 1-15, Feb 2012. ISSN DOI: doi:10.1016/j.cep.2011.11.006. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270111002509>>.

- 44 KITAMORI, T. **Micro and Extended-Nano Fluidics on Microchip for Chemistry and Biomedical Applications**. ASME/JSME 2011 8th Thermal Engineering Joint Conference. [S.l.]: [s.n.]. 2011. p. T40006--T40006.
- 45 FORNELL, A. et al. Controlled Lateral Positioning of Microparticles Inside Droplets Using Acoustophoresis. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 20, p. 10521-10526, 2015. ISSN DOI: 10.1021/acs.analchem.5b02746. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02746>  
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.analchem.5b02746>>. PMID: 26422760.
- 46 VAN MERKERK, R. O.; ROBINSON, D. K. Characterizing the emergence of a technological field: Expectations, agendas and networks in Lab-on-a-chip technologies. **Technology Analysis & Strategic Management**, v. 18, n. 3-4, p. 411-428, 2006. ISSN DOI: DOI:10.1080/09537320600777184. Disponivel em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09537320600777184#>>.
- 47 MARC, M. et al. Current air quality analytics and monitoring: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 853, p. 116-126, 2015. ISSN 0003-2670 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2014.10.018>. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267014012513>>.
- 48 CHEN, C.-C. et al. A multilayer concentric filter device to diminish clogging for separation of particles and microalgae based on size. **Lab Chip**, v. 14, p. 1459-1468, 2014. ISSN DOI: 10.1039/C3LC51345A. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3LC51345A>>.
- 49 LIMA, R. R. et al. Comparison of adsorbent films obtained by plasma polymerization of oxygenated organic compounds. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 130, n. 1, p. 110-119, 2008. ISSN ISSN: 0925-4005 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.135>. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400507005850>>. Proceedings of the Eleventh International Meeting on Chemical Sensors IMCS-11IMCS 2006IMCS 11.

- 50 LIMA, R. R. et al. Corrosion resistant and adsorbent plasma polymerized thin film. **Sensors and Actuators B: Chemical** , v. 141, n. 2, p. 349-360, 2009. ISSN ISSN: 0925-4005 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2009.07.003>. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400509005450>>.
- 51 LIMA, R. R. et al. Adsorbent new materials and composites produced in a single step. **Sensors and Actuators B: Chemical** , v. 137, n. 1, p. 185-194, 2009. ISSN ISSN: 0925-4005 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2008.10.062>. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400508007387>>.
- 52 FUKAO, N. et al. Automatic Spray-LBL Machine Based on in-Situ QCM Monitoring. **Macromolecules**, v. 44, n. 8, p. 2964-2969, 2011. ISSN DOI: 10.1021/ma200024w. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ma200024w>>.
- 53 ZHAO, J. et al. Airborne particulate matter classification and concentration detection based on 3D printed virtual impactor and quartz crystal microbalance sensor. **Sensors and Actuators A: Physical** , v. 238, p. 379-388, 2016. ISSN ISSN: 0924-4247 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2015.12.029>. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424715302788>>.
- 54 ADAMSON, J. et al. Real-time assessment of cigarette smoke particle deposition in vitro. **Chemistry Central Journal**, v. 6, n. 1, p. 1-11, 2012. ISSN ISSN: 1752-153X DOI: 10.1186/1752-153X-6-98. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1186/1752-153X-6-98>>.
- 55 KOVÁŘ, D.; FARKA, Z.; SKLÁDAL, P. Detection of Aerosolized Biological Agents Using the Piezoelectric Immunosensor. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 17, p. 8680-8686, 2014. ISSN DOI: 10.1021/ac501623m. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ac501623m>>. PMID: 25088715.
- 56 JANASEK, D.; FRANZKE, J.; MANZ, A. Scaling and the design of miniaturized chemical-analysis systems. **Nature**, v. 442, n. 7101, p. 374-380, July 2006.

ISSN : 0028-0836 DOI: 10.1038/nature05059. Disponível em:  
<<http://dx.doi.org/10.1038/nature05059>>.

- 57 LIMA, R. R. et al. 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, n. 1-2, p. 435-444, 2005. ISSN: 0925-4005 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2004.11.023>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400504007683>>. Proceedings of the Tenth International Meeting on Chemical Sensors IMCS - 10 2004.
- 58 MARQUES SILVA, L. et al. Low Cost Microstructures for Preconcentration of Polar and Non-Polar Organic Compounds. **Materials Science Forum**, May 2006. 1250-1254. Disponível em: <<http://www.scientific.net/MSF.514-516.1250>>.
- 59 CARVALHO, R. A. M. et al. TEOS plasma polymerized thin films as a stationary phase in micro precolumns used for retention of organic and inorganic compounds. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 28, 2009. ISSN DOI: <http://dx.doi.org/10.17563/rbav.v28i3-4.490>. Disponível em: <<http://www.sbvacu.org.br/rbav/index.php/rbav/article/view/490>>.
- 60 LIMA, R. R. et al. The use of microchannels for separation and preconcentration: comparison between three-dimensional and planar configurations. **Revista Brasileira de Aplicações em Vácuo**, v. 30, n. 1-2, p. 1-13, 2011. ISSN DOI: <http://dx.doi.org/10.17563/rbav.v30i1-2.536>. Disponível em: <<http://www.sbvacu.org.br/rbav/index.php/rbav/article/view/536/910>>.
- 61 MARQUES SILVA, L. et al. Miniaturized spray injection systems. **Revista Brasileira de Aplicações de Vacuo**, v. 31, n. 1-2, p. 1-10, 2012. ISSN DOI: <http://dx.doi.org/10.17563/rbav.v31i1-2.538>. Disponível em: <<http://www.sbvacu.org.br/rbav/index.php/rbav/article/view/538>>.

- 62 PINTO, L. F.; LIMA, R. D. R.; SILVA, M. L. P. Avaliação de uso, no ensino de engenharia, de estruturas miniaturizadas úteis para a obtenção de misturas líquidas. **Revista Brasileira de Ensino de Engenharia**, v. 34, n. 1, p. 61-72, 2015.
- 63 IVANCHENKO, M. I. et al. Studies on polymer solutions, gels and grafted layers using the quartz crystal microbalance technique. **Analytica Chimica Acta**, v. 314, n. 1-2, p. 23-31, 1995. ISSN ISSN: 0003-2670 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00262-X](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670(95)00262-X). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000326709500262X>>.
- 64 VARELA, H. A. M. M. A. T. R. M. Técnicas IN SITU de Baixo Custo em Eletroquímica: A Microbalança a Cristal de Quartzo. **Química Nova**, v. 23, p. 664-679, out. 2000. ISSN ISSN: 0100-4042 DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422000000500016>. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422000000500016&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000500016&nrm=iso)>.
- 65 JESUS, D. P. **Cristais piezelétricos de quartzo com eletrodos separados e superfície modificada como sensores em fase líquida**. Instituto de Química - Universidade de São Paulo. [S.I.]. 1999.
- 66 CHIA-JUNG, L.; JENG-SHONG, S. Detection of polar organic vapours with piezoelectric crystals coated with crown ethers. **Analytica Chimica Acta**, v. 306, n. 1, p. 129-137, 1995. ISSN ISSN: 0003-2670 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00676-D](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670(94)00676-D). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000326709400676D>>.
- 67 WILSON, A. D.; BAIETTO, M. Advances in electronic-nose technologies developed for biomedical applications. **Sensors**, v. 11, n. 1, p. 1105-1176, 2011. ISSN DOI: doi:10.3390/s110101105. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1424-8220/11/1/1105/htm>>.

- 68 SNOPOK, B. A.; KRUGLENKO, I. V. Multisensor systems for chemical analysis: state-of-the-art in Electronic Nose technology and new trends in machine olfaction. **Thin Solid Films**, v. 418, n. 1, p. 21-41, 2002. ISSN ISSN: 0040-6090 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00581-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00581-3). Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609002005813>>. Proceedings from the International School on Gas Sensors in conjunction with the 3rd European School of the NOSE Network.
- 69 ROCK, F.; BARSAN, N.; WEIMAR, U. Electronic nose: current status and future trends. **Chemical reviews**, v. 108, n. 2, p. 705-725, 2008. Disponivel em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr068121q>>.
- 70 GU, Y.; LI, Q. **Designing of a new polymer quartz piezoelectric crystal air sensitive sensor system for rapidly detecting Chinese spirits**. Information Science, Electronics and Electrical Engineering (ISEEE), 2014 International Conference on. [S.l.]: [s.n.]. April 2014. p. 1864-1867.
- 71 JAMES, D. et al. Chemical Sensors for Electronic Nose Systems. **Microchimica Acta**, v. 149, n. 1-2, p. 1-17, 2005. ISSN ISSN: 0026-3672 DOI: 10.1007/s00604-004-0291-6. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00604-004-0291-6>>.
- 72 ARSHAK, K. et al. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. **Sensor Review**, v. 24, n. 2, p. 181-198, 2004. ISSN DOI: 10.1108/02602280410525977. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1108/02602280410525977>>.
- 73 QUERALTO, N. et al. Detecting cancer by breath volatile organic compound analysis: a review of array-based sensors. **Journal of Breath Research**, v. 8, n. 2, p. 027112, 2014. Disponivel em: <<http://stacks.iop.org/1752-7163/8/i=2/a=027112>>.

- 74 BOGUE, R. Nanomaterials for gas sensing: a review of recent research. **Sensor Review**, v. 34, n. 1, p. 1-8, 2014. ISSN DOI: 10.1108/SR-03-2013-637. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1108/SR-03-2013-637>>.
- 75 LEZZAR, O. C. et al. Improvement in Gas Selectivity of Plasma Coated Quartz Crystal Microbalance Sensors. **Sensor Letters**, v. 13, n. 3, p. 259-266, mar. 2015. ISSN DOI: doi:10.1166/sl.2015.3427. Disponivel em: <<http://www.ingentaconnect.com/content/asp/senlet/2015/00000013/00000003/art00012>>.
- 76 LOPEZ CASIQUE, A. et al. **Gas sensors based on quartz crystal microbalance for classification of volatile organic compounds**. Sensors (IBERSENSOR), 2014 IEEE 9th Ibero-American Congress on. [S.l.]: [s.n.]. Oct 2014. p. 1-3.
- 77 VASHIST, S. K.; VASHIST, P. Recent Advances in Quartz Crystal Microbalance-Based Sensors. **Journal of Sensors**, v. 2011, n. ID 571405, p. 13, June 2011. ISSN DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2011/571405>. Disponivel em: <<http://www.hindawi.com/journals/js/2011/571405/>>.
- 78 HORTON, K. D.; BALL, M. H. E.; MITCHELL, J. P. The calibration of a California measurements PC-2 Quartz Crystal cascade impactor (QCM). **Journal of Aerosol Science**, v. 23, n. 5, p. 505-524, 1992. ISSN ISSN: 0021-8502 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-8502\(92\)90020-V](http://dx.doi.org/10.1016/0021-8502(92)90020-V). Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002185029290020V>>.
- 79 EXCELERA. Excelera, 2015. Disponivel em: <[www.excelera.io](http://www.excelera.io)>. Acesso em: 23 mar. 2015.
- 80 Q-SENSE, 2015. Disponivel em: <<http://www.biolinscientific.com/q-sense/>>. Acesso em: 23 mar. 2015.

- 81 ELCHEMA. **Electrochemical Quartz Crystal Nanobalances**, 2015. Disponível em: <<http://www.elchema.com/EQCN.htm>>. Acesso em: 23 mar. 2015.
- 82 INFICON, 2015. Disponível em: <<http://products.inficon.com/en-us/nav-products/Category/>>. Acesso em: 23 mar. 2015.
- 83 ELBATECH, 2015. Disponível em: <<http://www.elbatech.com/>>. Acesso em: 23 mar. 2015.
- 84 STANFORD RESEARCH SYSTEMS, 2015. Disponível em: <<http://www.thinksrs.com/products/QCM200.htm#>>. Acesso em: 23 mar. 2015.
- 85 INTERNATIONAL CRYSTAL MANUFACTURING, 2015. Disponível em: <<http://www.icmfg.com/quartzmicrobalance.html#applications>>. Acesso em: 23 mar. 2015.
- 86 QCM RESEARCH, 2015. Disponível em: <<http://www.qcmresearch.com/home.html>>. Acesso em: 23 mar. 2015.
- 87 QCM LAB AB, 2015. Disponível em: <<http://www.qcmlab.com/index.htm>>. Acesso em: 23 mar. 2015.
- 88 CH INSTRUMENTS, INC., 2015. Disponível em: <<http://www.chinstruments.com/products.shtml>>. Acesso em: 23 mar. 2015.
- 89 LAPTECH, 2015. Disponível em: <<http://www.laptech.com/index.php>>. Acesso em: 23 mar. 2015.
- 90 SIERRA SENSORS, 2015. Disponível em: <<http://www.sierrasensors.com/>>. Acesso em: 23 mar. 2015.



- 91 ECO CHEMIE , 2015. Disponível em: <<http://www.ecochemie.nl/?pag=13/#EQCM>>. Acesso em: 23 mar. 2015.
- 92 SUJATHA, G. et al. Advances In Electronic - Nose Technologies. **International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)**, v. 2, p. 1541-1546, July- August 2012. Disponível em: <[http://www.ijera.com/papers/Vol2\\_issue4/IU2415411546.pdf](http://www.ijera.com/papers/Vol2_issue4/IU2415411546.pdf)>.
- 93 CHEN, D. S.; WANG, Y.; CHOI, S. Applications and Technology of Electronic Nose for Clinical. **Open Journal of Applied Biosensor**, v. 2, p. 39-50, March 2013. ISSN DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/ojab.2013.22005>. Disponível em: <<http://www.jourlib.org/paper/2986557#.VRCDuPnF9rM>>.
- 94 ZOHORA, S.; KHAN, A. M.; HUNDEWALE, N. Chemical Sensors Employed in Electronic Noses: A Review. In: MEGHANATHAN, N.; NAGAMALAI, D.; CHAKI, N. **Advances in Computing and Information Technology**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, v. 178, 2013. p. 177-184. ISBN ISBN: 978-3-642-31599-2 DOI: 10.1007/978-3-642-31600-5\_18. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-31600-5\\_18](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-31600-5_18)>.
- 95 MEN, H. et al. Optimization of Electronic Nose Sensor Array and its Application in the Classification of Vinegar. **Advaced Materials Research**, v. 121-122, p. 27-32, June 2010. ISSN DOI: <doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.121-122.27>. Disponível em: <<http://www.scientific.net/AMR.121-122.27>>.
- 96 ZHANG, G. L. et al. Development of Portable Electronic Nose for VOC Detection. **Applied Mechanics and Materials**, v. 568-570, p. 420-423, June 2014. ISSN DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.568-570.420. Disponível em: <<http://www.scientific.net/AMM.568-570.420>>.
- 97 LI, S. **Overview of Odor Detection Instrumentation and the Potential for Human Odor Detection in Air Matrices**. MITRE Nanosystems Group. [S.l.]. 2009.

- 98 KIMURA, M. et al. Detection of volatile organic compounds by analyses of polymer-coated quartz crystal microbalance sensor arrays. **Sensors and Materials**, v. 23, n. 7, p. 359-368, 2011. Disponivel em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-81355133999&partnerID=40&md5=2de597335a186271359af24b406c70ce>>. cited By 4.
- 99 ALSTRØM, T. S. et al. Data-driven modeling of nano-nose gas sensor arrays. **Proc. SPIE**, v. 7697, p. 76970U-76970U-12, 2010. ISSN DOI: 10.1117/12.850314. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1117/12.850314>>.
- 100 YUWONO, A.; LAMMERS, P. S. Performance Test of a Sensor Array - Based Odor Detection Instrument". **CIGR E-Journal**, v. 6, May 2004. ISSN ISSN 1682-1130. Disponivel em: <<http://hdl.handle.net/1813/10370>>.
- 101 BACHAR, N. et al. Sensor Arrays Based on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemiresistors versus Quartz-Crystal Microbalance. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 22, p. 11641-11653, 2013. ISSN DOI: 10.1021/am403067t. Disponivel em: < <http://dx.doi.org/10.1021/am403067t> >. PMID: 24147727.
- 102 JARUWONGRUNGSEE, K. et al. **High-sensitivity humidity sensor utilizing PEDOT/PSS printed quartz crystal microbalance**. Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON), 2011 8th International Conference on. [S.l.]: [s.n.]. May 2011. p. 66-69.
- 103 SCHNEIDER, T. W. et al. **Quartz Crystal Microbalance (QCM) Arrays for Solution Analysis**. SANDIA REPORT. [S.l.]. 1997.
- 104 DICKERT, F. L. et al. QCM array for on-line-monitoring of composting procedures. **Analyst**, v. 129, p. 432-437, 2004. ISSN DOI: 10.1039/B315356H. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B315356H>>.

- 105 ESCUDEROS, M. E.; SÁNCHEZ, S.; JIMÉNEZ, A. Application of a Quartz Crystal Microbalance (QCM) System Coated with Chromatographic Adsorbents for the Detection of Olive Oil Volatile Compounds. **Scientific Research**, v. 1, n. 1, March 2011. ISSN DOI: 10.4236/jst.2011.11001. Disponivel em: <[http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=4329#.VRCtD\\_nF9rM](http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=4329#.VRCtD_nF9rM)>.
- 106 LOPEZ CASIQUE, A. et al. **Gas sensors based on quartz crystal microbalance for classification of volatile organic compounds**. Sensors (IBERSENSOR), 2014 IEEE 9th Ibero-American Congress on. [S.l.]: [s.n.]. Oct 2014. p. 1-3.
- 107 TONG, F. et al. Multichannel Series Piezoelectric Quartz Crystal Cell Sensor for Real Time and Quantitative Monitoring of the Living Cell and Assessment of Cytotoxicity. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 20, p. 10415-10421, 2014. ISSN DOI: 10.1021/ac502926k. Disponivel em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ac502926k> >. PMID: 25257343.
- 108 LIN, Y. **Quantitative determination of bacterial spore association with particles in cleanroom environment**. Aerospace Conference, 2012 IEEE. [S.l.]: [s.n.]. March 2012. p. 1-7.
- 109 GIECHASKIEL, B. et al. Review of motor vehicle particulate emissions sampling and measurement: From smoke and filter mass to particle number. **Journal of Aerosol Science** , v. 67, n. 0, p. 48-86, 2014. ISSN ISSN: 0021-8502 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2013.09.003>. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850213001961>>.
- 110 ADAMSON, J. et al. Assessment of cigarette smoke particle deposition within the Vitrocell(R) exposure module using quartz crystal microbalances. **Chemistry Central Journal**, v. 7, n. 1, p. 50, 2013. ISSN ISSN: 1752-153X DOI: 10.1186/1752-153X-7-50. Disponivel em: <<http://journal.chemistrycentral.com/content/7/1/50>>.

- 111 WEIGL, B. H.; BARDELL, R. L.; CABRERA, C. R. Lab-on-a-chip for drug development. **Advanced Drug Delivery Reviews** , v. 55, n. 3, p. 349-377, 2003. ISSN ISSN: 0169-409X DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-409X\(02\)00223-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-409X(02)00223-5). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X02002235>>. Biomedical Micro- and Nano-technology.
- 112 GRAYSON, A. C. R. et al. A BioMEMS review: MEMS technology for physiologically integrated devices. **Proceedings of the IEEE**, v. 92, n. 1, p. 6-21, Jan 2004. ISSN ISSN: 0018-9219 DOI: 10.1109/JPROC.2003.820534.
- 113 O'SULLIVAN, C. K.; GUILBAULT, G. G. Commercial quartz crystal microbalances " theory and applications. **Biosensors and Bioelectronics** , v. 14, n. 8-9, p. 663-670, 1999. ISSN ISSN: 0956-5663 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0956-5663\(99\)00040-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0956-5663(99)00040-8). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566399000408>>.
- 114 JESUS, A. A. **Modificação de filmes finos adsorventes visando a melhoria da detecção de compostos orgânicos voláteis/umidade**. Escola Politécnica da Universidade São Paulo. São Paulo. 2013.
- 115 KUROSAWA, S. et al. Gas sorption to plasma-polymerized copper phthalocyanine film formed on a piezoelectric crystal. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 4, p. 353-359, 1990. ISSN DOI: 10.1021/ac00203a009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ac00203a009> >.
- 116 MAGGIONI, G. et al. Deposition of copper phthalocyanine films by glow discharge-induced sublimation for gas sensing applications. **Surface and Coatings Technology** , v. 200, n. 1-4, p. 476-480, 2005. ISSN ISSN: 0257-8972 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.052>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897205002641>>. PSE 2004 Plasma Surface Engineering (PSE 2004).

- 117 CARVALHO, R. A. M. et al. Plasma polymerized TEOS films for nanochannels formation and sensor development. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 108, n. 1-2, p. 955-963, 2005. ISSN ISSN: 0925-4005 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.117>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400505001292>. Proceedings of the Tenth International Meeting on Chemical Sensors \
- 118 GUERMAT, N. et al. Electrical and structural characterisation of plasma-polymerized TEOS thin films as humidity sensors. **Moroccan Journal of Condensed Matter**, v. 12, n. 3, p. 208-212, December 2011. Disponível em: <http://revues.imist.ma/?journal=MJCM&page=article&op=view&path%5B%5D=276>.
- 119 CARVALHO, R. A. M. **Avaliação do Uso De Filmes Obtidos Pela Polimerização Por Plasma De Tetraetilortossilicato Na Fabricação De Dispositivos Miniaturizados**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2009.
- 120 BOUGHAROUAT, A. et al. Plasma polymerization of TEOS for QCM-based VOC vapor sensing. **The European Physical Journal - Applied Physics**, v. 56, nov. 2011. ISSN ISSN: 1286-0050 DOI: 10.1051/epjap/20111110144. Disponível em: [http://www.epjap.org/action/article\\_S1286004211201447](http://www.epjap.org/action/article_S1286004211201447).
- 121 TAN, I. H.; DA SILVA, M. L. P.; DEMARQUETTE, N. R. Paper surface modification by plasma deposition of double layers of organic silicon compounds. **J. Mater. Chem.**, v. 11, p. 1019-1025, 2001. ISSN DOI: 10.1039/B008050K. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/B008050K>.
- 122 CARVALHO, A. T. et al. Hydrophobic plasma polymerized hexamethyldisilazane thin films: characterization and uses. **Materials Research**, v. 9, p. 9-13, mar. 2006. ISSN ISSN: 1516-1439. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392006000100003&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392006000100003&nrm=iso).

- 123 HERNANDEZ, L. F. et al. Composite Thin Film Obtained Using Tetraethoxysilane and Aimed at VOCs Detection. **Materials Science Forum**, 730-732, Nov. 2012a. 185-190.
- 124 HERNANDEZ, L. F. et al. Tetraethylortossilicate plasma thin film with hydrophilic and hydrophobic characteristics: use on passive mixers. **Materials Science Forum**, 730-732, November 2012b. 245-250.
- 125 MONTMEAT, P. et al. Physico-chemical contribution of gold metallic particles to the action of oxygen on tin dioxide sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical** , v. 95, n. 1-3, p. 83-89, 2003. ISSN ISSN: 0925-4005 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00410-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00410-6). Disponivel em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400503004106>>. Selected Papers from Eurosensors \
- 126 YAMAZOE, N. Toward innovations of gas sensor technology. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 108, n. 1-2, p. 2-14, 2005. ISSN : 0925-4005 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.075>. Disponivel em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400505000286>>. Proceedings of the Tenth International Meeting on Chemical Sensors IMCS- 10 2004.
- 127 NOVOTNY, Z.; BIEDERMAN, H. Some properties of plasma-polymerized hexamethyldisilazane. **Vacuum**, v. 39, n. 1, p. 17-18, 1989. ISSN ISSN: 0042-207X DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0042-207X\(89\)90087-0](http://dx.doi.org/10.1016/0042-207X(89)90087-0). Disponivel em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0042207X89900870>>. Special Issue Polymer Physics.
- 128 MEX, L. et al. Plasmapolymerized hexamethyldisilasane for the passivation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub> devices. **Superconductor Science and Technology**, 11, April 1998. 426-432.

- 129 LIM, S. C. et al. Surface-treatment effects on organic thin-film transistors. **Synthetic Metals** , v. 148, n. 1, p. 75-79, 2005. ISSN ISSN: 0379-6779 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.08.034>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677904003406>.
- 130 NASCIMENTO FILHO, A. P. D. **Fabricação de sistemas para retenção de compostos orgânicos presentes em fase gasosa ou líquida**. Escola Politécnica. São Paulo. 2005.
- 131 SIARKOWSKI, A. et al. Optical chemical sensors based on hydrophobic hexamethyldisilazane (HMDS) films. **Tech. Digest, in: 11th Int. Meet. Chem. Sens., Brescia, Italy**, 2006.
- 132 CARICATO, A.; LUCHES, A. Applications of the matrix-assisted pulsed laser evaporation method for the deposition of organic, biological and nanoparticle thin films: a review. **Applied Physics A**, v. 105, n. 3, p. 565-582, 2011. ISSN ISSN: 0947-8396 DOI: 10.1007/s00339-011-6600-0. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-011-6600-0>.
- 133 NAKAYA, M.; AONO, M.; NAKAYAMA, T. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of electron-irradiated thin films of C60 molecules. **Carbon**, v. 49, n. 6, p. 1829-1833, 2011. ISSN ISSN: 0008-6223 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.01.004>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622311000200>.
- 134 TRINDADE, G. F. **Modificação superficiais em polímeros por feixes iônicos para estudo de biocompatibilidade**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 134. 2013.
- 135 HOROWITZ, G. Organic Semiconductors for new electronic devices. **Advanced Materials**, v. 2, n. 6-7, p. 287-292, 1990. ISSN ISSN: 1521-4095 DOI: 10.1002/adma.19900020604. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.19900020604>.

- 136 FINK, D. et al. New ways of polymeric ion track characterization. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms** , v. 156, n. 1-4, p. 170-176, 1999. ISSN ISSN: 0168-583X DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00246-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00246-3). Disponivel em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X99002463>.
- 137 TRIPATHY, S. P. et al. Proton dose-dependent modification in track etching response in some polymers. **Radiation Measurements** , v. 36, n. 1-6, p. 107-110, 2003. ISSN ISSN: 1350-4487 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4487\(03\)00104-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4487(03)00104-5). Disponivel em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350448703001045>.  
Proceedings of the 21st International Conference on Nuclear Tracks in Solids.
- 138 MENEZES, G. R. **DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE DETECÇÃO DE BAIXO CUSTO PARA TESTES DE ESTRUTURAS MINIATURIZADAS E FILMES FINOS**. FATEC-SP. São Paulo. 2007.
- 139 NATIONAL INSTRUMENTS. Medições de frequência: Guia prático, 2014. Disponivel em: <http://www.ni.com/tutorial/71111/pt/>. Acesso em: 19 mar. 2016.
- 140 BEELEY, J. M. et al. All-digital interface ASIC for a QCM-based electronic nose. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 103, n. 1-2, p. 31-36, 2004. ISSN ISSN: 0925-4005 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2004.02.059>. Disponivel em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400504001212>.  
The 17th European Conference on Solid-State Transducers, University of Minho, Guimares, Portugal, September 21-24, 2003.
- 141 SAKTI, S. Dual Channel High Precision 26 Bit Frequency Counter Using CPLD XC95108XL for QCM Sensor System. **IJIEE: International Journal of Information and Electronics Engineering**, v. 4, n. 3, 2014. ISSN DOI: 10.7763/IJIEE. Disponivel em:



<<http://www.ijjee.org/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=45&id=473>>.

- 142 SILVA, M. L. P.; FURLAN, R.; RAMOS, I. Development of Miniaturized Structures and Setups. **9th International Conference on Engineering Education**, San Juan, PR, PR M3G-1, 23-28 July 2006. Disponível em: <<http://ineer.org/Events/ICEE2006/papers/3059.pdf>>.
- 143 BLIKSTEIN, P. Digital Fabrication and 'Making' in Education: The Democratization of Invention. [S.l.]: [s.n.], 2013. Disponível em: <<https://tltl.stanford.edu/publications/papers-or-book-chapters/digital-fabrication-and-making-democratization-invention>>.
- 144 DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, v. 27, p. 970-979, dez. 2004. ISSN ISSN: 0100-4042. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422004000600023&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000600023&nrm=iso)>.
- 145 PERRY, G. T. **Proposta de uma metodologia participativa para o desenvolvimento de software educacional**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. Porto Alegre, RS. 2005.
- 146 DEKATEK. **"Installation, Operation and Maintenance" Surface profile measuring system**. [S.l.]. 1990.
- 147 SILVERSTEIN, R. M. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. [S.l.]: LTC, 2006. ISBN ISBN: 9788521615217. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=ygp9PQAACAAJ>>.
- 148 CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. **Química Nova**, v. 26, p. 913-

921, dez. 2003. ISSN ISSN: 0100-4042 DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422003000600022>. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422003000600022&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000600022&nrm=iso).

- 149 MIYADAIRA, A. N. **Microcontroladores PIC18: Aprenda e Programa em Linguagem C**. 4. ed. São Paulo: Érica, 2013.
- 150 OLIVEIRA, K. V. Construindo um dispositivo USB com PIC18F. **PICTRONICS Desenvolvendo o futuro**, 2014. Disponível em: <http://www.pictronics.com.br/component/content/article/40-pics/59-construindo-um-dispositivo-usb-pic.html>. Acesso em: 19 abr. 2015.
- 151 ERDOGAN, B. **Implementation of a USB based PIC-to-PC**, 2014. Disponível em: [http://www.eee.metu.edu.tr/~design/lib/exe/fetch.php?media=lecture\\_notes:tutorial\\_1\\_-\\_implementation\\_of\\_a\\_usb\\_based\\_pic-to-pc\\_communication.pdf](http://www.eee.metu.edu.tr/~design/lib/exe/fetch.php?media=lecture_notes:tutorial_1_-_implementation_of_a_usb_based_pic-to-pc_communication.pdf). Acesso em: 19 abr. 2015.
- 152 MICROCONTROLANDOS. **Microcontrolandos**, 2012. Disponível em: <http://microcontrolandos.blogspot.com.br/2012/10/simulacao-de-porta-serial-no-proteus.html>. Acesso em: 17 abr. 2015.
- 153 BETANCOURT, A., 14 abr. 2012. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=o183dhOIWfk>. Acesso em: 2015.
- 154 ALVES, L. Comunicação USB usando o PIC18F4550. **engleandroalves**, 2012. Disponível em: <https://engleandroalves.wordpress.com/2012/06/24/comunicacao-usb-usando-o-pic18f4550/>. Acesso em: 14 abr. 2015.
- 155 NATIONAL INSTRUMENTS, 2014. Disponível em: <http://www.ni.com/product-documentation/14604/en/>. Acesso em: 19 mar. 2015.

- 156 NATIONAL INSTRUMENTS, 2015. Disponível em: <<http://www.ni.com/pdf/manuals/376047a.pdf>>. Acesso em: 19 mar. 2015.
- 157 NATIONAL INSTRUMENTS. User guide and specifications MyRio, 2013. Disponível em: <<http://www.ni.com/pdf/manuals/376047a.pdf>>. Acesso em: 29 fev. 2016.
- 158 SANTOS, L. C. et al. Desenvolvimento de Testes Semi-Automatizados de Miniestruturas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, 25 n.2, 2006. 75-81.
- 159 GEBARA, D. **Desempenho de um reator aeróbioco de leito fluidizado no tratamento de esgoto sanitário**. Escola Politécnica. [S.l.]. 2006.
- 160 CHEN, K. Modelagem e Simulação Numérica da Síntese de Biodiesel em Microrreatores. **UFRJ/COPPE**, Rio de Janeiro, v. XXII, p. 135, 2015.
- 161 SANTOS, L. C. et al. Miniaturized structures for removal or selection of particles from liquid flow. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 130, n. 1, p. 310-319, 2008. ISSN: 0925-4005 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2007.08.014>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400507006351>>. Proceedings of the Eleventh International Meeting on Chemical Sensors IMCS-11 \ 2006 \ 11.
- 162 BERALDO, F. P. et al. REMOVAL OF PARTICLES AND ORGANIC COMPOUNDS ON MINIATURIZED IMPACTORS. **Revista Brasileira de aplicações de vácuo**, 2010. ISSN <http://dx.doi.org/10.17563/rbav.v29i1-2.492>. disponível em: <http://www.sbvacu.org.br/rbav/index.php/rbav/article/view/492>.
- 163 KOTSUKA DA SILVA, M. **Estudo de Modelagem Numérica Tridimensional de Ciclones do Tipo Lapple para Separação Gás-Sólido**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - S.C. 2006.

- 164 LIMA, R. R. **Polimerização por plasma de éter e ésteres orgânicos: caracterização e possíveis usos em microeletrônica.** Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2004.
- 165 HERNANDEZ, L. F. **Uso de filme fino adsorvente para o desenvolvimento de sistemas de retenção de compostos orgânicos.** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. [S.l.]. 2006.
- 166 NUN, E. et al. **Process for molding hydrophobic polymers to produce surfaces with stable water-and oil-repellent properties,** Jun 2002. Disponível em: <<http://www.google.st/patents/CA2364834A1?cl=en>>. CA Patent App. CA 2,364,834.

### Anexo 1 - Tabela das condições de deposições com HMDS.

Amostra	Injeção			Concentração		Pressão (mTorr)	Polarização			Deposição		Tratamento	Observações
	Princ.	Aux.	Part.	%Princ.	%Aux.		Princ. (Vdc)	Aux	Subs.	Qualidade	nm		
01	H	H		50	50	100	400	FLU	ATE	B	1100		
02	H	H		50	50	100	400	FLU	ATE	B	1100	Ar	Com eletrodo interdigitado e cristal, mas faiscou muito
03	H	H		50	50	100	400	FLU	ATE	B	1100	U + Ar	
04	H	H		50	50	100	400	FLU	ATE	B	1100	U + Ar	
05	H	H		50	50	100	400	FLU	ATE	B	1100	He	
06	H	H		50	50	100	400	FLU	ATE	B	1100	U + He	
07	H	X		100	0	100	500	FLU	ATE	R	#		
08	H	X		100	0	100	500	FLU	ATE	R	#	U	Com 400V não teve filme logo foi usado a mesma amostra p/ 500V
09	H	H		50	50	100	400	FLU	ATE	B	#		
10	X	H		0	100	100	400	FLU	ATE	B	#		filme azul
11	H	H	A	50	50	100	400	FLU	ATE	R	#		3mm de espaço, inserido 10ml amido depois de 2 min
12	H	X	A	100	0	100	500	FLU	ATE	R	#		3mm de espaço, inserido 10ml amido depois de 2 min
13	H	X	A	100	0	100	500	FLU	ATE	R	*	Ar	3mm de espaço, inserido 10ml amido depois de 2 min
14	H	X	A	100	0	100	500	FLU	ATE	R	*	Ar	3mm de espaço, inserido 10ml amido depois de 2 min
15	H	X	A	100	0	100	500	FLU	ATE	R	*	U + Ar	3mm de espaço, inserido 10ml amido depois de 2 min
16	H	X	A	100	0	100	500	FLU	ATE	R	*	He	3mm de espaço, inserido 10ml amido depois de 2 min
17	H	X	A	100	0	100	500	FLU	ATE	R	*	U + He	3mm de espaço, inserido 10ml amido depois de 2 min
18	H	X	A	100	0	100	500	FLU	ATE	R	#		3mm de espaço, inserido 10ml amido depois de 2 min
19	X	H	A	0	100	100	400	FLU	ATE	R	#		3mm de espaço, inserido 5ml amido depois de 2 min
20	X	H	A	0	100	100	400	FLU	ATE	R	#		amido residual da deposição anterior, 3mm de espaço
21	X	H		0	100	100	400	FLU	ATE	R	#		depois da limpeza dos vidros, 3mm de espaço
22	X	H		0	100	100	500	FLU	ATE	R	#		
23	H	H		50	50	100	400	FLU	ATE	R	#		aparentou não ter depositado
24	H	X		100	0	100	490	FLU	ATE	R	#		poucas faiscas

25	H	X		100	0	100	430	FLU	ATE	R	#		
26	H	X		100	0	100	440	FLU	ATE	R	#		
27	H	X		100	0	100	400	FLU	ATE	P	#		
28	X	H		0	100	100	400	FLU	ATE	P	#		depois desta amostra foi ajustado para 140mm
29	X	H		0	100	100	400	FLU	ATE	P	#		depositou pouco
30	X	H		0	100	100	400	FLU	ATE	P	#		
31	X	H		0	100	100	400	FLU	ATE	P	#		
32	X	H		0	100	100	450	FLU	ATE	P	#		
33	H	X	A	100	0	100	450	FLU	ATE	P	#		filme muito fino incolor
34	H	H		50	50	100	530	FLU	ATE	B	#		IRREGULAR MAS BASTANE FILME
35	H	H		50	50	100	550	FLU	ATE	B	#		
36	H	H		50	50	100	530	FLU	ATE	O	#		OTIMA DEPOSIÇÃO MAS A LÂMINA FICOU TORTA
37	X	H		50	50	100	450	FLU	ATE	R	#		
38	X	H		0	100	100	450	FLU	ATE	R	#		
39	H	H		50	50	105	450	FLU	ATE	O	1300		cor do filme - Roxo / azul metálico
40	H	H		50	50	110	450	FLU	ATE	P	#		
41	H	H		50	50	100	500	FLU	ATE	P	#		
42	H	H		50	50	100	490	FLU	ATE	O	2000		Cor amarelo e borda azul
43	H	H		50	50	100	490	FLU	ATE	B	#		Cor azul
44	H	H		50	50	100	490	FLU	ATE	B	#		Cor amarelo e azul
45	H	H		50	50	100	480	FLU	ATE	I	3000		amarelo,azul,roxo,azul - COM CRISTAIS FINAIS lado 1
46	H	H		50	50	100	480	FLU	ATE	I	3000	U	amarelo,azul,roxo,azul - COM CRISTAIS FINAIS lado 1
47	H	H		50	50	100	490	FLU	ATE	B	1500		amarelo,azul - COM CRISTAIS FINAIS lado 2
48	H	H		50	50	100	490	FLU	ATE	B	1500	U	amarelo,azul - COM CRISTAIS FINAIS lado 2
49	H	H		50	50	100	450	FLU	ATE	P	#		
50	H	H	A	50	50	100	500	FLU	ATE	P	#		
51	H	H	A	50	50	100	500	FLU	ATE	B	+		
52	H	H	A	50	50	100	500	FLU	ATE	O	+		azul escuro

53	H	H	A	50	50	100	480	FLU	ATE	B	#		
54	H	H	A	50	50	100	480	FLU	ATE	B	#		COM CRISTAIS FINAIS - lado 1
55	H	H	A	50	50	100	480	FLU	ATE	B	#	U	COM CRISTAIS FINAIS - lado 1
56	H	H	A	50	50	100	480	FLU	ATE	B	#	He*	lado 1, somente lâmina de Si
57	H	H	A	50	50	100	490	FLU	ATE	B	#		COM CRISTAIS FINAIS - lado 2
58	H	H	A	50	50	100	490	FLU	ATE	B	#	U	COM CRISTAIS FINAIS - lado 2
59	H	H		50	50	100	500	FLU	ATE	P	#		
60	H	H		50	50	100	510	FLU	ATE	P	#		
61	H	H		50	50	100	520	FLU	ATE	P	#		
62	H	H		50	50	100	500	FLU	ATE	P	#		
63	H	H		50	50	100	480	FLU	ATE	P	#		
64	H	H		50	50	100	500	FLU	ATE	P	#		
65	H	H		50	50	100	450	FLU	ATE	B	#		
66	H	H		50	50	120	490	FLU	ATE	B	#		
67	H	H		50	50	120	490	FLU	ATE	B	#		
68	H	H		50	50	120	510	FLU	ATE	B	#		

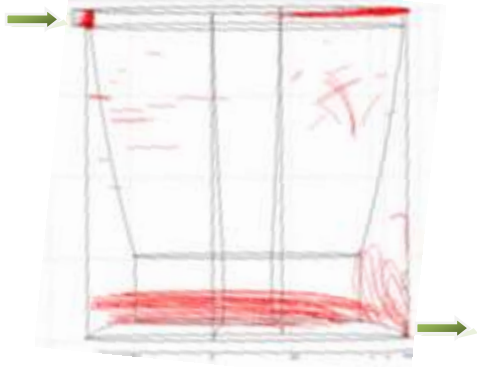
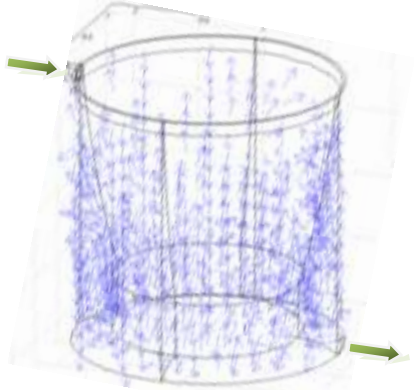
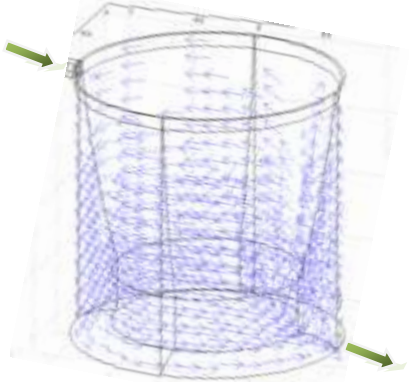
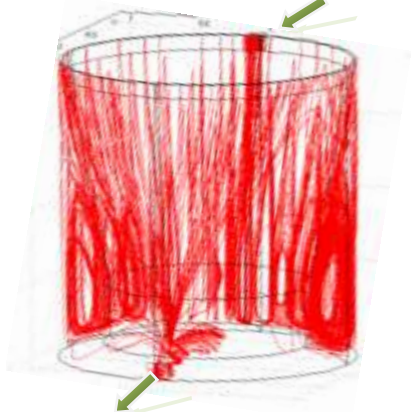
### Legenda

H - HMDS	FLU - Flutuante	B – Deposição Boa	# - Não foi medido
X - Sistema fechado	ATE - Aterrado	R – Deposição Ruim	+ - Teste de reprodução
A - Amido		P – Deposição Péssima	* - Não Obteve Medida
		O – Deposição Ótima	U - UVC
		I - Irregular	

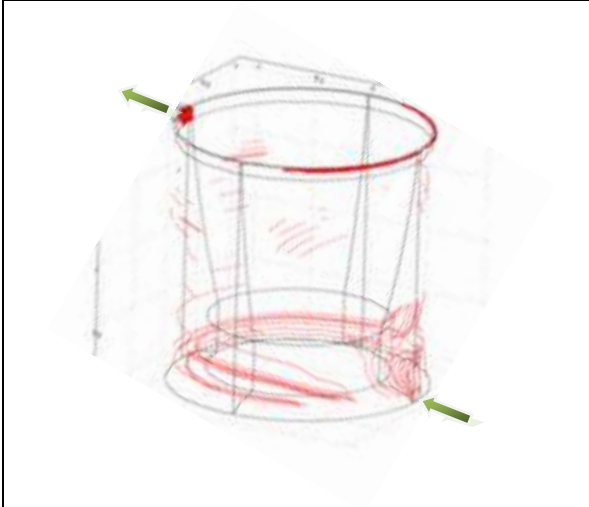
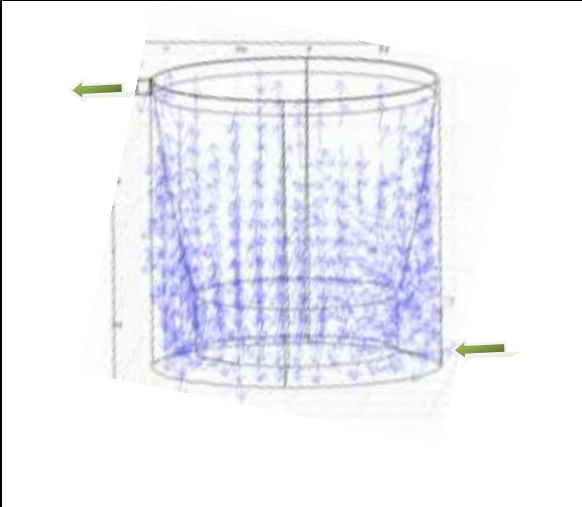
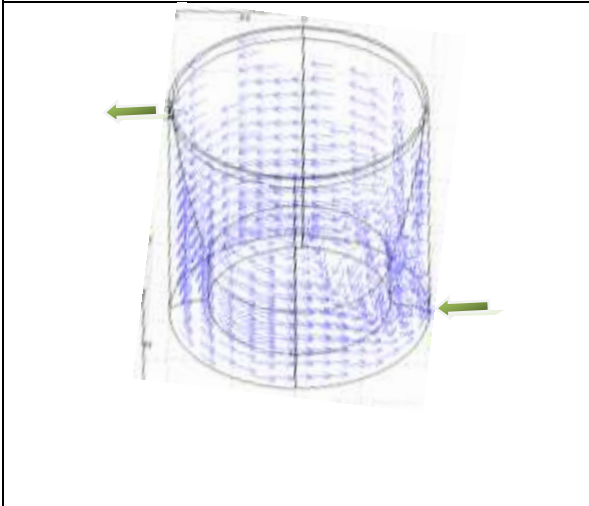

## Anexo 2 - Simulação

### Simulação de ciclone (estrutura "taça"):

Variação de parâmetros dimensionais para procura de melhor condição de operação, de acordo com as medidas de vorticidade: linhas de velocidade e vorticidade. Os resultados otimizados das dimensões do ciclone, de acordo com o aumento de vorticidade. Velocidade 5 sccm, fluido ar.

Condição de utilização	
Admissão	
Linhas de velocidade	Setas de vorticidade
	
Setas de velocidade	Linhas de vorticidade
	



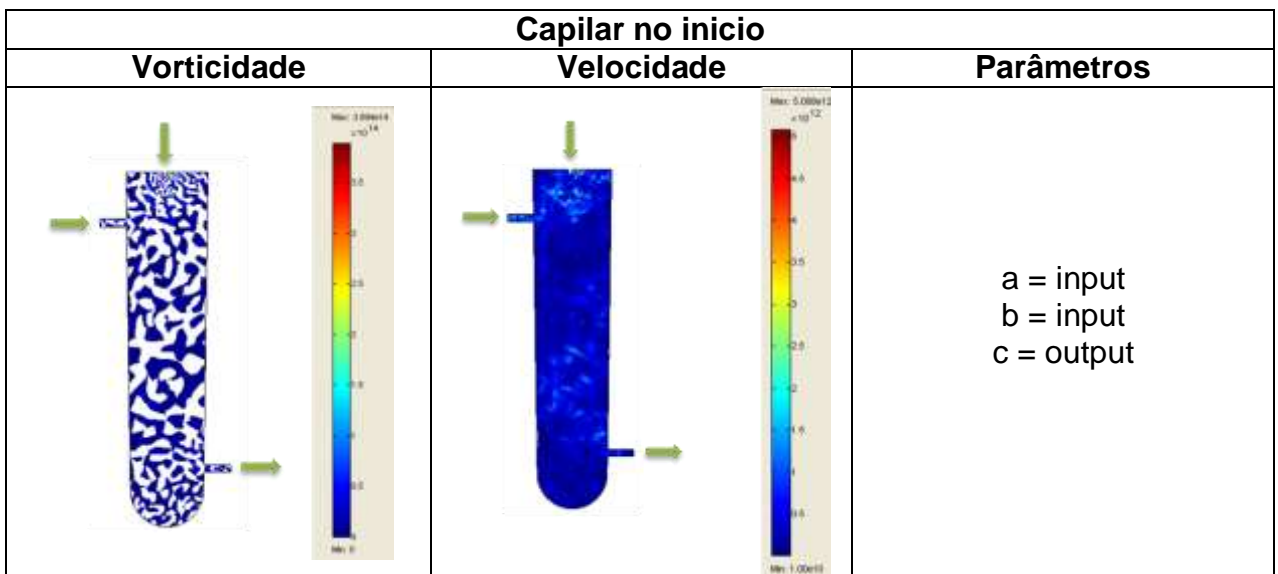
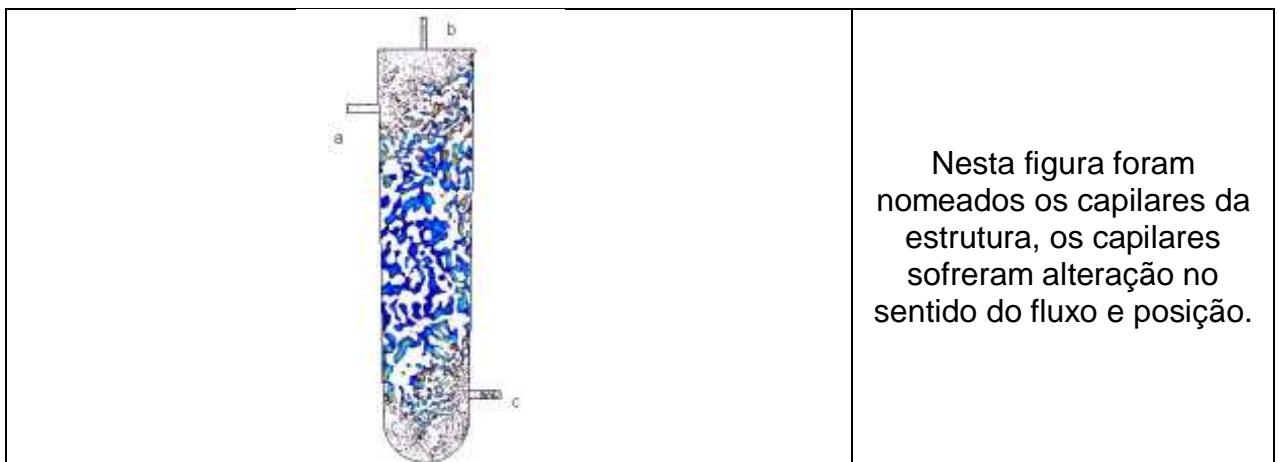
Remoção	
Linhas de velocidades	Setas de vorticidade
	
Setas de velocidade	Linhas de vorticidade
	

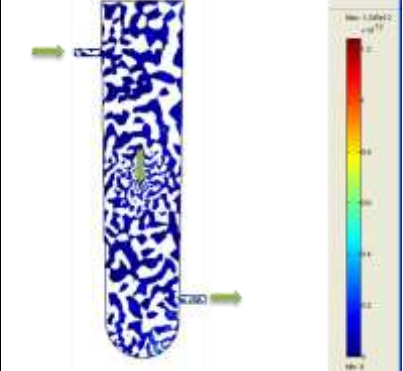
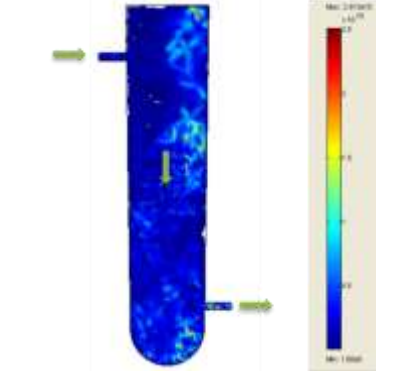
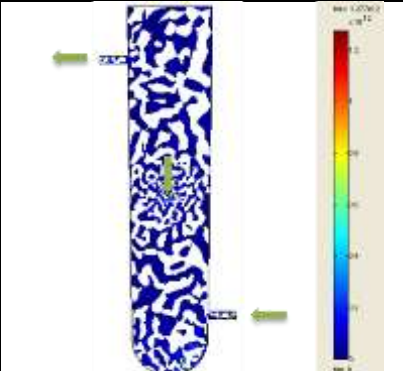
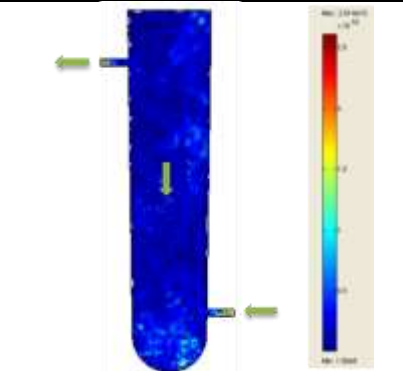
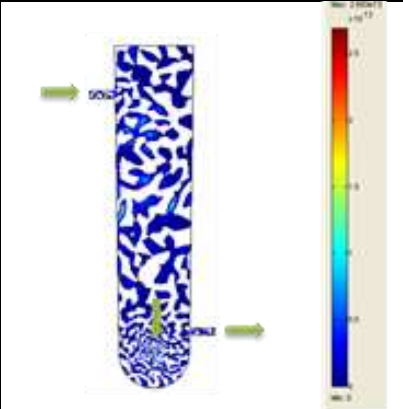
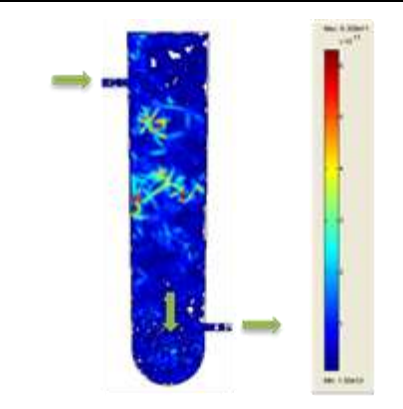
### Simulação do leito fluidizado:

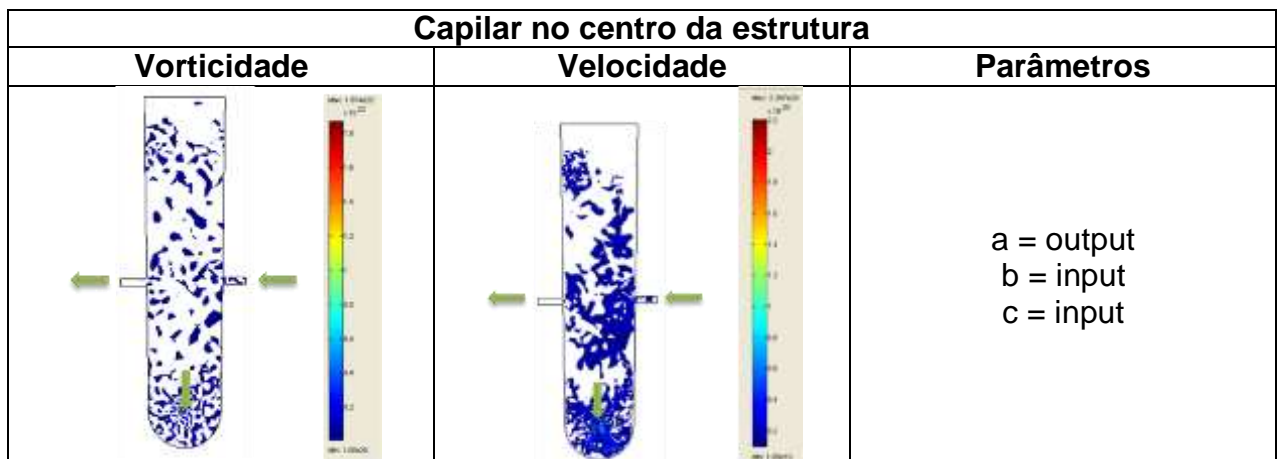
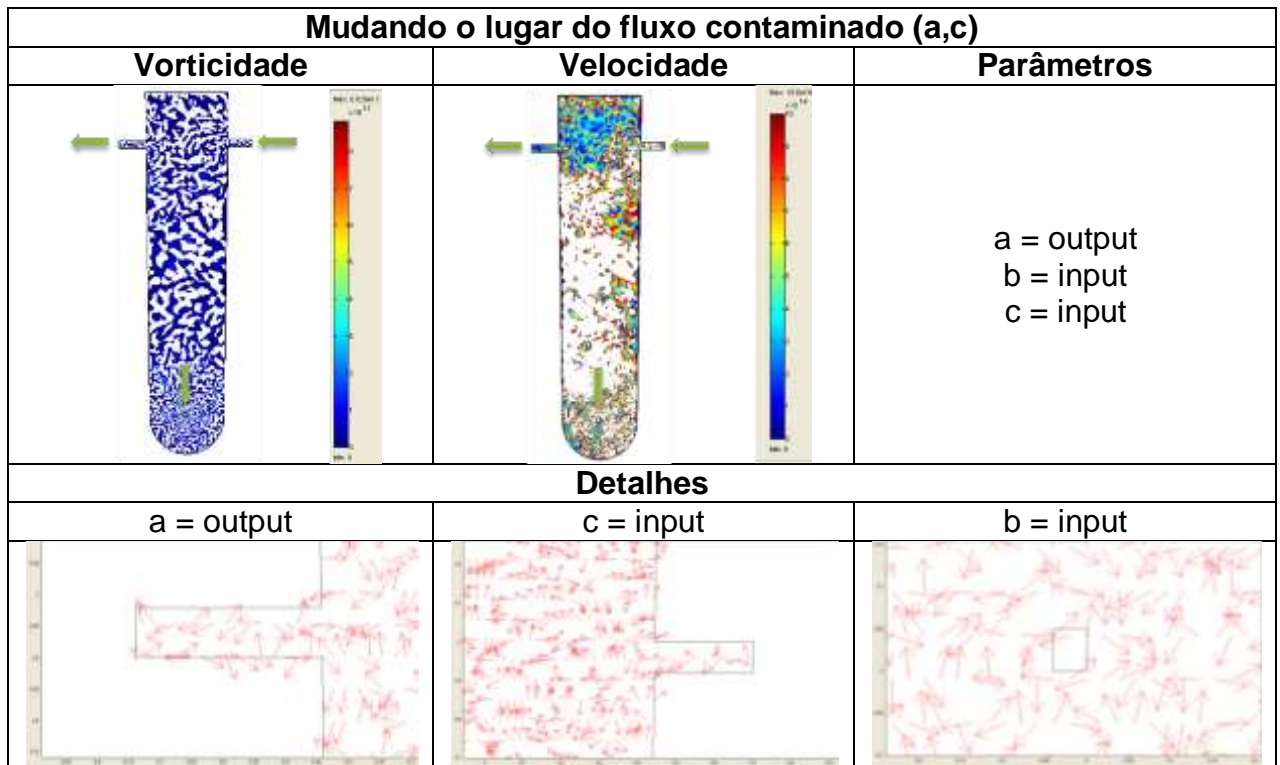
Simulação para obtenção de melhores condições de uso de recipiente com partículas.

Vazão – 5 ml/min e 4 l/min

Velocidade – 16,6 cm/s e 13266 cm/s (1,36 e4) cm/s



Capilar no meio		
<b>Vorticidade</b>	<b>Velocidade</b>	
		a = input b = input c = output
Alterando a saída		
<b>Vorticidade</b>	<b>Velocidade</b>	<b>Parâmetros</b>
		a = output b = input c = input
Capilar no fim		
<b>Vorticidade</b>	<b>Velocidade</b>	<b>Parâmetros</b>
		a = input b = input c = output



### Anexo 3 - Descrição dos pinos do PIC18F4550

Nome do Pino	Número do Pino	I/O/ P	Tipo	Descrição
$V_{SS}$	12/31	P	-	GND
$V_{DD}$	11/32	P	-	Alimentação positiva PORTA(I/Os digitais bidirecionais e sistemas analógicos)
RA0/AN0	2	I/O	TTL	RA0: I/O digital ou entrada analógica AN0
RA1/AN1	3	I/O	TTL	RA1: I/O digital ou entrada analógica AN1
RA1/AN2/ $V_{REF-}/CV_{REF}$	4	I/O	TTL	RA2: I/O digital ou entrada analógica AN2 ou referência analógica negativa
RA3/AN3/ $V_{REF+}$	5	I/O	TTL	RA3: I/O digital ou entrada analógica AN3 ou referência analógica positiva
RA4/T0CKI/ C1OUT	6	I/O	TTL	RA4: I/O digital ou entrada externa do contador TMR0 ou saída do comparador 1.
RA5/SS/ HHVDIN/ AN4/C2OUT	7	I/O	TTL	RA5: I/O digital ou entrada analógica AN4 ou habilitação externa (slave select) para comunicação SPI ou tensão de referência para o módulo HLVD ou saída do comparador 2 Saída para cristal. Oscristais ou

OSC2/CLKO/ RA6	14	I/O	TTL	<p>ressonadores devem ser ligados aos pinos OSC1 e OSC2</p> <p>Saída com onda quadrada em <math>\frac{1}{4}</math> da frequência imposta em OSC1 quando em modo RC. Essa frequência equivale aos ciclos de máquina internos.</p> <p>RA6: I/O digital</p>
OSC1/ CLKIN/ RA7	13	I/O	CMOS	<p>Entrada para cristal</p> <p>Entrada para osciladores externos (híbridos ou RC)</p> <p>RA7: I/O digital</p> <p>PORTB(I/O digitais bidirecionais). Pinos com pull-up interno programado por software</p>
RB0/INT0/ FLT0 AN12	33	I/O	TTL/ ST <sup>(1)</sup>	<p>RB0: I/O digital com interrupção externa ou entrada analógica AN12</p>
RB1/INT1/ AN10	34	I/O	TTL/ ST <sup>(1)</sup>	<p>RB1: I/O digital com interrupção externa ou entrada analógica AN10</p>
RB2/INT2/ AN8	35	I/O	TTL/ ST <sup>(1)</sup>	<p>RB2: I/O digital com interrupção externa ou entrada analógica AN8</p>
RB3/AN9/ CCP2	36	I/O	TTL/ ST <sup>(1)</sup>	<p>RB3: I/O digital ou entrada analógica AN9 ou entrada do Capture2 ou saída para Compare2/PWM2</p>
RB4/KBI0/	37	I/O	TTL	<p>RB4: I/O digital com</p>

AN11				interrupção por mudança de estado
RB5/KBI2/ PGM	38	I/O	TTL	RB5: I/O digital com interrupção por mudança de estado ou entrada para programação em baixa tensão
RB6/KBI2/ PGC	39	I/O	TTL/ ST <sup>(2)</sup>	RB6: I/O digital com interrupção por mudança de estado ou clock da programação serial ou pino de in-circuit debugger
RB7/KBI3/ PGD	40	I/O	TTL/ ST <sup>(2)</sup>	RB7: I/O digital com interrupção por mudança de estado ou data para programação serial ou pino de in-circuit debugger PORTC(I/Os digitais bidirecionais)
RC0/T1OSO/ T1CKI	15	I/O	ST	RC0: I/O digital ou saída do oscilador externo para TMR1 ou entrada de incremento para TMR1
RC1/T1OSI/ CCP2	16	I/O	ST	RC1: I/O digital ou entrada do oscilador externo para TMR1 ou entrada do Capture2 ou saídas para Compare2/PWM2
RC2/CCP1/ P1A	17	I/O	ST	RC2: I/O digital ou entrada do Capture1 ou saída para Compare1/PWM1 ou saída do ECCP, canal A
RC3/SCK/	18	I/O	ST	RC3: I/O digital ou

SCL				entrada/saída de clock para comunicação SPI/I <sup>2</sup> C
RC4/SDI/ SDA	23	I/O	ST	RC4: I/O digital ou entrada de dados para SPI via de dados (entrada/saída) para I <sup>2</sup> C
RC5/SDO	24	I/O	ST	RC5: I/O digital ou saída de dados para SPI
RC6/TX/ CK	25	I/O	ST	RC6: I/O digital ou TX(transmissão) para comunicação USART assíncrona ou clock para comunicação síncrona PORTD(I/Os digitais bidirecionais) ou porta de comunicação paralela
RD0/PSP0	19	I/O	TTL/ ST <sup>(3)</sup>	RD0: I/O digital ou dado 0 (comunicação paralela)
RD1/PSP1	20	I/O	TTL/ ST <sup>(3)</sup>	RD1: I/O digital ou dado 1 (comunicação paralela)
RD2/PSP2	21	I/O	TTL/ ST <sup>(3)</sup>	RD2: I/O digital ou dado 2 (comunicação paralela)
RD3/PSP3	22	I/O	TTL/ ST <sup>(3)</sup>	RD3: I/O digital ou dado 3 (comunicação paralela)
RD4/PSP4	27	I/O	TTL/ ST <sup>(3)</sup>	RD4: I/O digital ou dado 4 (comunicação paralela)
RD5/PSP5/ P1B	28	I/O	TTL/ ST <sup>(3)</sup>	RD5: I/O digital ou dado 5 (comunicação paralela) ou saída do ECCP, canal B
RD6/PSP6/ P1C	29	I/O	TTL/ ST <sup>(3)</sup>	RD6: I/O digital ou dado 6 (comunicação paralela) ou saída do ECCP, canal C
RD7/PSP7/	30	I/O	TTL/	RD7: I/O digital ou dado 7



P1D			ST <sup>(3)</sup>	(comunicação paralela) ou saída do ECCP, canal D
				PORTE(I/Os digitais bidirecionais e sistema analógico)
RE0/RD/ AN5	8	I/O	TTL/ ST <sup>(3)</sup>	RE0: I/O digital ou controle de leitura da porta paralela ou entrada analógica AN5
RE1/WR/ AN6	9	I/O	TTL/ ST <sup>(3)</sup>	RE1: I/O digital ou controle de escrita da porta paralela ou entrada analógica AN6
RE2/CS/ AN7	10	I/O	TTL/ ST <sup>(3)</sup>	RE1: I/O digital ou habilitação da porta paralela ou entrada analógica AN7
MCLR/V <sub>PP</sub> / RE3	1	I/P	TTL/ ST <sup>(3)</sup>	Master Clear(reset) externo. Entrada para tensão de programação (13V) RE3: Entrada digital

---

Legenda:

I=Input(entrada)

O=Output(saída)

P=Power(alimentação)

- = Não Utilizado

TTL = Entrada TTL

ST = Entrada Schmitt Trigger

Observações:

1 = Esta entrada é ST, somente quando configurado como interrupção externa.

2 = Esta entrada é ST, somente durante o modo de programação serial.

3 = Esta entrada é ST, quando configurado como I/O de uso geral e TTL quando usado modo de porta paralela.

4 = Esta entrada é ST quando modo RC e CMOS nos demais casos.