**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Fabricação de Microcanais por Moldagem em
Poliéster a partir de Matriz de Silício e pela Utilização
de Toner como Resiste para Corrosão de Vidro**

HERON DOMINGUEZ TORRES DA SILVA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ORIENTADOR: Prof. Dr. CLAUDIMIR LUCIO DO LAGO

SÃO PAULO

10/08/2001

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

S586f Silva, Heron Dominguez Torres da
Fabricação de microcanais por moldagem em poliéster a partir de matriz de silício e pela utilização de toner como resiste para corrosão de vidro / Heron Dominguez Torres da Silva. -- São Paulo, 2001.
1 v. (várias paginações)

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Lago, Claudimir Lucio do

1. Eletroforese : Química analítica I. T. II. Lago, Claudimir Lucio do, orientador.

543.0871 CDD

*"Fabricação de Microcanais por Modelagem
em Poliéster a partir de Matriz de Silício e
pela Utilização de Toner como Resiste para
Corrosão de Vidro"*

**HERON DOMINGUEZ TORRES DA
SILVA**

*Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área:
Química Analítica.*

Aprovado por:

Prof. Dr. CLAUDIMIR LUCIO DO LAGO
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. IVO MILTON RAIMUNDO JUNIOR
IQ - UNICAMP

Prof. Dr. MARCELO BARIATTO ANDRADE FONTES
INCOR

SÃO PAULO
10 DE AGOSTO 2001.

DEDICATÓRIA

Existe um velho ditado que diz que “*os lábios da sabedoria estão fechados, exceto aos ouvidos do entendimento*”. Dedico este trabalho a todos aqueles que estiveram ao meu lado, fisicamente ou não, interagindo com críticas, advertências ou elogios, mas interagindo!

Ao Casal Sagrado que permeia o Todo

Ao meu pai Manoel e minha mãe Noemia

A esposa, companheira e cúmplice Nadia

Ao meu filho Guilherme e minha filha Helena

Para vocês eu posso afirmar que o acaso é simplesmente o nome dado a uma lei não reconhecida, e, sob as aparências do universo, do tempo, do espaço e da mobilidade, está sempre encoberta a realidade substancial, pois:

Nós somos as substâncias de que são feitos os sonhos...

William Shakespeare

Agradecimentos

Dizem que o gênio faz o que deve, o capaz faz o que pode! Meus sinceros agradecimentos ao Claudimir que sempre esteve presente abrindo meus olhos para o que deve ser feito.

Também ao companheirismo e receptividade demonstrados pelos colegas deste laboratório, acolhendo-me e propiciando um ambiente plenamente propício e motivador. São eles: Adriana, Alberto, Alexandre, André, Carlos, Carol, Daniela, Dosil, Eduardo, Fabiano, Fernando, Flávio, Giza, Gutz, Jairo, Lúcia, Lúcio, Márcio, Osmar, Renato, Ricardo, Rodrigo, Socorro, Victor, Zé Geraldo e Zé Maria.

Agradeço a cooperação dedicada pelos colegas do LSI da Poli, em especial ao Furlan, ao Bariatto e ao Victor.

Agradeço ao CNPQ pelo apoio financeiro e a todo o quadro de funcionários do IQ-USP que sempre foi bastante prestativo.

Sou espiritualmente grato à família Vanir, cujos perfis divinos procuro me espelhar, pela força, nobreza e honradez.

Agradeço também ao Ricardo, a Rosana e a Edna pela cumplicidade no trilhar dos tortuosos, porém compensadores, caminhos da Velha Arte.

Abençoados Sejam!

Resumo

A área de microfabricação de dispositivos de interesse em química analítica tem se expandido muito ao longo dos últimos anos. Uma série de produtos e processos tem sido proposta, tendo como base as tecnologias da área de microeletrônica. Muitos destes processos são bastante sofisticados, estando além das necessidades para produção de alguns dispositivos relativamente simples e que são bastante úteis para a química analítica. Este é o caso, por exemplo, dos microcanais para implementação de sistemas eletroforéticos ou micro sistemas em fluxo. Neste contexto, surge a proposta deste trabalho, qual seja desenvolver processos e produtos de interesse nesta área.

Esse objetivo foi alcançado pelo desenvolvimento de dois processos: um para produção de microcanais em resina de poliéster através de moldagem e outro de corrosão de vidro utilizando toner de impressora laser como resiste. O primeiro partiu de fotolito para produção de molde em silício através de processo de corrosão por plasma de SF_6 . Peças de resina de poliéster isoftálica são produzidas por polimerização sobre este molde. Para garantir a desmoldagem não traumática e boa reprodução de detalhes, foi incorporado óleo de silicone durante a preparação da resina. Com este procedimento, foi possível obter canais com $14,0\ \mu\text{m}$ de profundidade e irregularidades superficiais de $1,4\ \mu\text{m}$ para um molde com $15,3\ \mu\text{m}$ de elevação e $0,5\ \mu\text{m}$ de irregularidades superficiais. Com o uso de uma manta flexível de silicone como contraparte, foi possível gerar microcanais cuja altura foi avaliada como sendo da ordem de 5 a $7\ \mu\text{m}$. Esta avaliação foi conseguida através de medida de condutância após o preenchimento do microcanal com solução de KCl.

No segundo processo, toner de impressora laser foi utilizado como resiste para corrosão de vidro. O layout era diretamente impresso sobre papel aditivado com maltodextrina ou papel utilizado como suporte para etiquetas autocolantes através de uma impressora HP LaserJet 6L com resolução de 600 dpi. Após a transferência térmica da imagem para lâminas de vidro alcalino de 1,0 mm de espessura, a corrosão em ácido fluorídrico permitiu obter canais com 7,1 μm de profundidade e irregularidades de 1,0 μm .

Embora este segundo processo apresente desvantagens com relação à resolução tanto no plano da lâmina como na profundidade do canal, quando comparado ao primeiro, deve-se ressaltar a extrema simplicidade, rapidez e baixo custo do processo que deve ser interessante para a produção de protótipos. Já para o primeiro processo, destaca-se a adequação à produção em pequena escala de dispositivos microcanais de baixo custo.

Abstract

Several processes and products have been proposed to build and use microstructures for chemical purposes. Most of these processes were adapted from microelectronic technologies, which resulted in products with excellent resolution and quality. However, there are some devices that could be generated by simpler and rougher processes. In this work, two processes were developed in order to allow producing simple devices based on microchannels.

The first process is a method to produce polyester based devices. A conventional microelectronic process was used to produce a silicon matrix. This matrix was used to produce blocks of isophthalic resin by *in situ* polymerization. The best results were obtained by adding 1 % (w/w) silicone oil during the polyester resin preparation. This additive improves the mold relief and the smoothness of the device surface. Channels 14.0- μm depth and roughness of 1.4 μm were obtained with a mold with structure height of 15.3 μm and roughness of 0.5 μm . A flexible sheet of silicone allows forming enclosed microchannels with depth of 5-7 μm . This dimension was evaluated by conductance measurement after filling the channel with KCl solution.

A process for glass corrosion, using laser printer toner as resist, was proposed. In this method, the layout is printed over a special sheet of paper using a HP LaserJet 6L laser printer. The paper is used to transfer the toner to a soda-lime glass lamina by a thermic process. Hydrofluoric acid solution was used to promote the selective glass corrosion. Channels 7.1- μm depth and roughness of 1.0 μm were obtained. Although this second method does not give the same resolution and aspect ratio as the first one, it is suitable to easy and fast prototyping. On the other hand, the first method is suitable for low-cost production of devices in small scale.

Glossário

Definições e Abreviaturas

BOE	<i>Buffer oxidation etching</i> (Corrosão por oxidação em meio tamponado)
CAD	Programa de desenvolvimento de projetos (desenho)
dpi	Pontos por polegada
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> . (Calorimetria exploratória diferencial)
Fotolito	Filme transparente para impressão fotográfica
GND	Pólo neutro (terra)
HV	Alta tensão
lab-on-a-chip	Laboratório sobre um chip
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVC	Poli cloreto de vinila
Resiste	Polímero fotossensível utilizado em fotolitografia
Spinning	Técnica de deposição de filmes poliméricos que consiste em rotacionar, a alta velocidade, o substrato sobre o qual se despeja uma solução do polímero
TGA	<i>Thermo gravimetric analysis</i> (Termogravimetria)
μTAS	Microssistema de análise total

Índice

Capítulo I – Introdução e Objetivos

Perspectiva Histórica	I.1
A Microeletrônica e Microssistemas	I.4
Fotolitografia	I.7
A Miniaturização	I.10
Miniaturização em Química Analítica	I.12
Materiais para Microfabricação	I.22
Silício	I.22
Resiste	I.24
Vidro	I.25
Objetivos	I.28

Capítulo II – Fabricação de Microcanais em Resina de Poliéster por Moldagem sobre Silício

Introdução	II.1
Fotolito	II.2
Produção do Molde em Silício	II.3
Moldagem em Poliéster	II.5
Utilização de Desmoldante	II.7
Poliéster Aditivado com Óleo de Silicone	II.8
Caracterização dos Microcanais em Poliéster	II.10
Análise Dimensional	II.10
Formação de Microcanais contra Manta de Silicone	II.12
Análise Dimensional por Medidas de Condutância	II.14

Capítulo III – Utilização de Toner como Resiste para Construção de Microcanais sobre Vidro

Introdução	III.1
Caracterização do Toner HP C3906A	III.4
Substratos para a Impressão a Laser	III.10
Processo de Transferência da Imagem	III.12
Corrosão do Vidro	III.15

Capítulo IV – Conclusões e Perspectivas

Produção de Microcanais em Poliéster	IV.1
Toner como Resiste para Corrosão de Vidro	IV.2
Perspectivas	IV.3

Referências Bibliográficas

Anexo 1 - Relatório da Avaliação do Fotolito

Anexo 2 – Programas Utilizados

Anexo 3 – Curriculum Vitae

Capítulo I

Introdução e Objetivos

Perspectiva Histórica

A revolução microeletrônica tem causado um profundo impacto na sociedade tecnológica desde a metade do século XX, influenciando diretamente segmentos como os das indústrias automobilísticas, de informática, de telecomunicações, de medicina, energéticas e de entretenimento. Esta revolução teve como ponto de partida a invenção do transistor na década de quarenta, e a inovação chave que realmente representou o alvorecer da era microeletrônica foi a invenção do circuito integrado monolítico por Jack Kilby e Robert Noyce, da Texas Instruments, em 1958. Esta invenção forneceu um meio para interconexão de muitos dispositivos de estado sólido em um substrato semicondutor para produzir uma unidade de funcionamento capaz de executar complexas funções eletrônicas. Os anos seguintes à invenção do circuito integrado apresentaram um crescimento astronômico na indústria de microeletrônica e tecnologias associadas [1, 2].

A confecção manual de tais circuitos integrados seria incompatível com o enorme potencial para miniaturização apresentado pelo dispositivo. Assim, técnicas como a fotolitografia – que será abordada mais detalhadamente pouco mais à frente –

têm sido utilizadas como estratégia para se obter alta definição, produtividade e reprodutibilidade na confecção de CI's.

O progresso notável no campo da miniaturização de dispositivos eletrônicos após as últimas quatro décadas do século passado promete continuar por muitas décadas. No coração desta revolução está o circuito de integrado de silício (CI) cuja complexidade e desempenho continuam a aumentar, abrindo caminho para inovação e melhoria contínua de microdispositivos. As melhorias em desempenho dos CI's originam-se principalmente de uma habilidade para interconectar interiormente componentes cada vez mais complexos e ativos (como transistores e diodos) em um único chip de silício.

Em 1965, 250 dispositivos podiam ser interconectados em um circuito integrado monolítico, após 1983 mais de 1.000.000 de dispositivos podiam estar conectados em um único dispositivo, e em 1993, 256.000.000 de interconexões de dispositivos eram comuns. Esta melhoria aconteceu especificamente através da diminuição no tamanho dos elementos dos circuitos. O tamanho (área) dos chip's foi lentamente reduzido ao longo dos anos, contrastando com o fato do tamanho de um elemento comum ter diminuído de 20 μm em 1963 para 2 μm em 1983 e 0,5 μm em 1993 [3,4].

Os elementos de circuitos tridimensionais são fabricados por uma série de processos conhecidos como litografia. O padrão é primeiro gerado sobre um filme polimérico em um dispositivo (*chip*) de silício, em seguida este padrão é transferido por meio de uma gravura estabelecida no filme fino subjacente.

Várias interações de semicondutores p e n são usadas para construir microdispositivos eletrônicos em estado sólido. O silício se tornou rapidamente o

material mais utilizado para microfabricação de chip's semicondutores, e a fotolitografia é a técnica mais usual na fabricação de dispositivos planares (o silício, por apresentar condutividade muito baixa à temperatura ambiente, mas que pode ser aumentada por dopagem com outros elementos, e a fotolitografia por ser uma técnica relativamente simples e de custos reduzidos).

A tecnologia de microeletrônica e microfabricação evoluiu graças à habilidade de gerar padrões em escalas micrométricas e submicrométrica. A necessidade de dimensões tão microscópicas se deve tanto a fatores econômicos como à performance dos dispositivos microeletrônicos. A diminuição nas dimensões dos dispositivos permitiu a produção de mais componentes numa mesma área, barateando a fabricação de cada chip. As reduções nas distâncias percorridas pelos elétrons nos dispositivos permitiram que os tempos de trânsito, e, portanto os ciclos das operações ficassem mais curtos, e os circuitos mais rápidos. A onda atual de aplicações das técnicas de microeletrônica à fabricação de microdispositivos e micromáquinas se deve ao alto grau de automação e reprodutibilidade já demonstrados na indústria microeletrônica [1, 3].

No Brasil, os trabalhos na área de semicondutores e posteriormente microeletrônica vêm desde a década de cinquenta, envolvendo as universidades brasileiras (ITA a partir de 1953 e USP a partir da década de 60). A primeira empresa a instalar uma fábrica de dispositivos semicondutores (transistores e diodos) foi a Philco, em São Paulo no ano de 1964.

Somente em 1970 o primeiro laboratório de microeletrônica entra em operação na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, seguido em 1974 pela Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual de Campinas.

A Microeletrônica e Microssistemas

Microssistemas, também chamados de MEMS (sistemas microeletromecânicos), são basicamente chip's de silício com partes modificadas. Para se ter idéia do impacto social desta tecnologia, a produção comercial destes microssistemas para o ano 2000 previa um montante em torno de dez bilhões de dólares [5].

A microfabricação sempre visou aplicações em microeletrônica, dispositivos discretos e circuitos integrados. Hoje a microfabricação rompe os limites da microeletrônica chegando a explorar diversas áreas tecnológicas, inclusive ao universo da nanotecnologia. Cabe destacar algumas das principais aplicações diretas de dispositivos microfabricados: dispositivos e circuitos integrados eletrônicos, dispositivos e circuitos optoeletrônicos, estruturas e circuitos fotônicos, dispositivos microssensores e microatuadores, estruturas e dispositivos de micromecânica, estruturas para biologia, fabricação e montagem de placas de circuitos impressos e química analítica [2, 4].

O termo microssistemas refere-se ao universo de sistemas microeletrônicos com interface ao mundo não eletrônico. Ou seja, ele inclui circuitos integrados com microssensores e microatuadores. Os microssistemas apresentam uma importância crescente em diversas aplicações, entre elas: saúde, monitoramento ambiental, automação de processos industriais e muitos produtos de consumo [2, 3].

Os sensores são dispositivos que convertem estímulos físico-químicos em outros sinais (geralmente elétrico), já os atuadores fazem a tarefa inversa. Os estímulos podem ser: calor, luz, som, pressão, magnetismo, movimento mecânico, potencial químico, etc. A Figura I.1 ilustra a ação destes dispositivos.

Figura I.1: Ação de um microsistema convertendo sinais físico-químicos em sinais úteis.

A tecnologia dos microsistemas permitiu implantar minúsculos mecanismos numa única pastilha de um circuito integrado convencional. A grande vantagem destes sistemas é integrar a capacidade de interagir com fenômenos físico-químicos da natureza e de comunicar-se com microprocessadores através de sinais eletrônicos devidamente condicionados e, portanto, de fácil processamento [4]. Isto é possível porque os transdutores (como são chamados os sensores e atuadores) processam um sinal e reprocessam o mesmo sinal de forma útil, ou seja o sensor procede a primeira conversão para um sinal elétrico que é processado no microchip e depois convertido em uma outra forma de energia útil (eletroquímica, por exemplo) pelo atuador.

Atualmente, processos específicos para a fabricação de microsistemas permitem a construção de microestruturas inovadoras como: microturbinas, micromotores e também microanalísadores. Estas técnicas permitem ainda a

utilização de outros materiais como polímeros, vidro, metais e cerâmicas na construção dos micromecanismos [3,4, 6].

A tecnologia clássica dos microssistemas originou-se da microeletrônica através de etapas de pré ou pós-processamento que são realizadas nos processos convencionais de manufatura de circuitos integrados que possibilitam a implementação de micromecanismos, extremamente pequenos e precisos, integrados à eletrônica. Este processo era economicamente adequado às necessidades da nova tecnologia e possuía alta flexibilidade. A tecnologia utilizava como matéria-prima dos micromecanismos o silício monocristalino e a técnica de manufatura tradicional era a de corrosão, podendo também ser a deposição de filmes finos sobre o silício, utilizado como substrato dos circuitos integrados [2, 4].

Os microssistemas apresentam uma importância crescente em diversas aplicações diretas, entre elas: saúde, transporte, automação industrial, monitoramento ambiental, agricultura, telecomunicações e vários outros produtos de consumo. Desta forma, evidencia-se o crescente interesse de pesquisadores e industriais nesta área. O desenvolvimento de novas técnicas de fabricação de microestruturas favorece a construção de analisadores para as mais diversas aplicações nas quais tamanho, consumo, flexibilidade de projeto, reprodução, confiabilidade e fabricação em grande escala representam fatores importantes [4].

Normalmente, os microssistemas são obtidos por técnicas de microusinagem do substrato. O material comumente utilizado em microfabricação é o silício, devido à sua ampla utilização em microeletrônica. No entanto, vários materiais (quartzo, vidro e materiais poliméricos) podem ser utilizados. Os materiais comumente

utilizados serão abordados à frente a fim de possibilitar uma visão um pouco mais ampla do universo e possibilidade com a microfabricação.

Fotolitografia

Litografia é o nome genérico utilizado para designar a técnica de definir padrões em um substrato material, seja ele semicondutor, metal, plástico ou outro qualquer. Em microfabricação a litografia consiste basicamente em cobrir um substrato, no qual se deseja fabricar o dispositivo, com um filme fino, e na seqüência produzem-se aberturas no filme, nas regiões em que se deseja alterar ou remover o substrato, dando origem aos relevos representativos da microestrutura desejada. O filme utilizado é chamado resiste e é normalmente sensível a algum tipo de radiação utilizada para produzir o padrão, ou seja, reproduzir a imagem da microestrutura sobre o substrato de silício (polímero fotossensível) [2, 7].

A radiação pode ser fótons (fotolitografia, que faz uso de um sistema óptico), raios-x ou feixe de elétrons e a sensibilização de apenas algumas áreas do substrato coberto com resiste é conseguida utilizando uma máscara para proteger as áreas que não devem ser sensibilizadas [2].

O resiste é, então, submetido a uma etapa de revelação, que pode remover apenas as regiões expostas ou apenas as regiões não expostas do filme. Quando a região exposta é removida dizemos que o processo é positivo, quando a área não exposta é removida dizemos que o processo é negativo.

A velocidade e desempenho dos microssistemas são determinados pela resolução do processo litográfico (tamanho mínimo imprimível). A litografia, que reproduz padrões rapidamente chip a chip, lâmina a lâmina, substrato a substrato,

determina também o processamento e o custo do microssistema. Um sistema litográfico inclui o sistema de exposição, máscara, resiste, bem como todas as etapas do processo para realizar a transferência do padrão de uma máscara para o resiste e em seguida para o dispositivo, como esquematizado na Figura I.2. A litografia óptica simples é a técnica mais utilizada na indústria microeletrônica por causa de seu processamento alto e custo relativamente reduzido[1, 8].

A fotolitografia não é o único processo utilizado em microfabricação, dentre os diversos métodos litográficos destacam-se o *silkscreen* (consiste em forçar um material pastoso a atravessar regiões definidas em uma tela e ser depositado sobre a superfície do substrato), a impressão (consiste em depositar um filme polimérico e imprimir o padrão em relevo previamente formado em um molde utilizado na produção de

EXEMPLO DE ESTÁGIOS DA FOTOLITOGRAFIA:

Figura I.2. Seqüência do processo fotolitográfico convencional.

CDs), holografia (consiste na deposição de um filme de fotorresiste, e da subsequente exposição desse filme a um padrão interferente), varredura de pontos de prova (o silício cristalino é oxidado na presença de umidade com microscópio de varredura por tunelamento ou microscópio de força atômica), feixe de elétrons (os elétrons são acelerados e chocam-se contra a superfície permitindo a obtenção de estruturas). Cabe ressaltar que no caso da fotolitografia, ou litografia óptica, podem ser utilizados radiação ultra-violeta e também raios laser, há também a litografia por raios-X, que utiliza máscaras (placas de quartzo de alta planaridade com aproximadamente 60 nm de cromo depositado em uma das faces) para definir os padrões a serem projetados [5, 7, 9, 10].

Nos processos mais usuais para obtenção de microssistemas fluídicos comuns, parte da estrutura é definida em silício utilizando-se corrosão úmida ou seca. A corrosão úmida pode ser anisotrópica, quando se usam soluções alcalinas ou isotrópicas quando se usam soluções ácidas. Na corrosão isotrópica a taxa de corrosão vertical é igual a taxa de corrosão lateral. Os microcanais resultam, portanto, com um perfil arredondado. A corrosão anisotrópica, em geral realizada com solução de KOH e água, define um perfil trapezoidal ou triangular, dependendo a estrutura cristalina do substrato de silício.

Há ainda outros processos para se definir padrões sobre substratos como a corrosão (seca) por plasma e a deposição de filmes finos por evaporação térmica ou por “sputtering” (deposição anódica), também a moderna tecnologia “LIGA” de microfabricação, formada por etapas sucessivas de litografia, eletroformação e moldagem, cujas iniciais provem das respectivas etapas do idioma alemão (LIGA – “lithographie, galvanik and abformung”) [11].

A Miniaturização

A tecnologia de microssistemas em química analítica explora a interação de microdispositivos de separação, na forma de microcanais, com os microssensores e circuitos integrados. Estas microestruturas são obtidas por microusinagem de substrato (litografia) e demais processos de microfabricação, como plasma, eletrodeposição, dentre outros.

A miniaturização implica a redução de tamanho dos sistemas visando ganhos, que serão abordados a frente. Em química a miniaturização pode envolver a redução parcial ou total de sistemas analíticos, podendo abranger desde o princípio analítico até acessórios complementares do sistema integrado. Normalmente estes sistemas integrados são acondicionados em maletas, que chegam a incorporar, inclusive, o sistema de coleta e tratamento de dados (computador)[12].

Em diversas aplicações a utilização de microestruturas no manuseio (controle) ou na análise de fluidos pode ser uma alternativa bastante atrativa do ponto de vista analítico, principalmente para a área de biomédicas, onde a eletroforese exerce um papel fundamental [13].

Microdispositivos fluídicos apresentam dimensões globais na faixa de dezenas de micrômetros a centímetros e o escoamento de fluido nos mesmos ocorre em microcanais ou microcavidades com larguras típicas de dezenas de micrômetros. Estas dimensões são apropriadas para a manipulação de pequenos volumes, o que pode apresentar-se como uma vantagem, principalmente nos casos onde as amostras encontram-se em quantidades limitadas, ou até mesmo quando o custo de reagentes e a toxicidade apresentam-se como fatores críticos. A miniaturização em Química Analítica não é recente, destacando-se o trabalho pioneiro de Angell e colaboradores,

que em 1974 desenvolveram um microcromatógrafo em chip de silício (para análise de gases). Os resultados verificados abriram caminho para centenas de outros trabalhos, visto que a miniaturização demonstrou resultados mais rápidos que os convencionais macroscópicos com melhor resolução e custo reduzido [1, 10].

Em química e química analítica, especificamente falando, diversas técnicas vêm sendo miniaturizadas, podendo-se destacar a eletroforese, a cromatografia líquida e gasosa, a espectrometria de massa, electrospray, voltametria, PCR – micropolimerase e sofisticados sistemas de mistura e reatores, dentre outras, como será descrito a seguir [14-19].

Análises e sínteses químicas em microchips prometem uma variedade de benefícios potenciais, como os que verificamos no dia-a-dia dos tempos modernos: em mecanismos (acelerômetros) que ativam a inflação de bolsas de ar em automóveis (*Air Bag*); microchips também são usados nas cabeças de impressão de impressoras jato-de-tinta e nos analisadores portáteis de sangue.

A área de microdispositivos e microssistemas vem se desenvolvendo rapidamente, utilizando tecnologias da microeletrônica e outras tecnologias específicas de processos de fabricação de microestruturas. Ainda há muito para se estudar, mesmo o comportamento dos microfluidos ainda não estão totalmente elucidados e o universo de possibilidades de miniaturização é muito grande, além da aplicação de novos materiais e substratos que surgem a cada dia na literatura científica [20].

Miniaturização em Química Analítica

Inserir um laboratório químico convencional sobre uma única lâmina (wafer) de silício ou vidro (microchip) parece um procedimento inviável, mas a miniaturização, hoje, engloba a utilização de materiais, substâncias químicas e processos físico-químicos de microfabricação que, integrados sobre tal lâmina, visando uma aplicação específica, tornou-se uma realidade definitiva.

Miniaturização é uma tendência em química analítica que tem atraído um interesse considerável nos últimos anos. Alguns exemplos de fatores que impulsionam esta tendência são a necessidade do alto processamento de amostras, a pressão para reduzir custos operacionais e a versatilidade e possibilidade de análises de campo, principalmente para a área de análises ambientais e análises clínicas *in loco*.

O desenvolvimento de dispositivos em microescala possibilita a análise com quantidades diminutas (em torno de um picolitro) de amostra e reagentes, automatização, menor desperdício de soluções, sensibilidade e precisão elevadas e redução do volume de descarte. Do ponto de vista químico isto é muito interessante e vem atraindo os esforços de muitos pesquisadores. Esta tendência está apontando como uma verdadeira revolução na química analítica, da mesma forma que os microchips revolucionaram os universos dos computadores e da eletrônica.

Para se ter idéia do potencial mercadológico, os dois principais interessados a Hewlett Packard e a Caliper Technologies, investiram juntas, em 1999 cerca de 20 milhões de dólares em miniaturização em química analítica e projetam investimentos nos quatro anos seguintes da ordem de 80 milhões de dólares. O mercado esperado para os primeiros anos deste século é de um bilhão de dólares, principalmente com os chamados *lab-on-a-chip*.

O poder real da microfabricação está na possibilidade de produzir números vastos de sistemas de análises químicas em um único substrato de forma que se obtenha lucros mais elevados com o processamento dos dispositivos microfabricados. Este desempenho alto vem sendo particularmente valioso para diagnósticos baseados em DNA e mapeamento genético, aplicações farmacêuticas e análises clínicas [21].

As perspectivas tecnológicas vêm demonstrando também que os sistemas em microescala oferecem grande potencial para integrar a química com a mecânica, eletrônica e óptica, e capacidade cada vez maior de integrar vários sistemas analíticos em áreas cada vez menores. Analisadores de bolso e portáteis já podem executar operações múltiplas em paralelo e também em aplicações não-laboratoriais como os ensaios de campo, linhas de fábricas, hospitais, clínicas ou mesmo em casa.

O termo “*lab-on-a-chip*” induz à idéia de que se procura cegamente encolher tudo até um ajuste de escala micrométrico, mas isto não é verdade. A vantagem principal da miniaturização é o acréscimo acentuado ao desempenho dos sistemas analíticos, não importando o tamanho resultante da instrumentação, mas sim os ganhos com sensibilidade, repetitividade e reprodutibilidade, e também no manuseio de substâncias e simplificações na marcha analítica resultando em ganhos de tempo (até cem vezes mais rápido) e redução do custo analítico final, além do ganho de tempo provindo da simplificação de operações unitárias (operações físicas e mecânicas) resultando em elevada produtividade. Portanto, a miniaturização vem de encontro à moderna visão de laboratório como uma “unidade de negócio”.

Existem ainda os chamados μTAS , ou Microssistemas para Análises Totais. Estes transformam periodicamente informações químicas em um sinal elétrico ou

óptico, geralmente englobando os mais diversos passos de uma marcha analítica: introdução de amostra, pré-tratamento, mistura, reações químicas, separação de produto, quantificação e isolamento de produtos.

A diferença entre estes dois sistemas miniaturizados, os *lab-on-a-chip* e o μTAS , é meramente mercadológica. O primeiro visa a miniaturização, em sistemas portáteis, de uma técnica analítica com aplicações específicas de fins comerciais, preferido por empresas e alguns centros tecnológicos; enquanto que o segundo propõe-se a realização de marchas analíticas completas para diversas aplicações, este é preferencialmente utilizado por grupos e centros de pesquisa ligados às universidades.

Ambos os sistemas (frentes de pesquisa) acrescentam valor às técnicas analíticas. O desempenho analítico, em termos das separações e reações, como velocidade e eficiência (a transferência de calor e o transporte de materiais são mais eficientes por conta das dimensões reduzidas), é melhor em micro escala se comparado a correspondente técnica macro. Uma vez que são integrados os passos analíticos em um microchip, é possível automatizar a análise inteira, não existindo nenhuma transferência de amostra manual nem interferência humana, o que torna a análise mais confiável e fácil [12].

O sistema portátil, comercializado desde o final da década de noventa, *lab-on-a-chip* (laboratório em um *chip*) engloba a miniaturização de diversas técnicas e instrumentos, tais como kits de diagnóstico médico (análises clínicas, inclusive *in situ* ou *in vivo*), analisadores químicos, biossensores, *probes* (sondas) para DNA, kits para análises ambientais (Demanda Bioquímica de Oxigênio e metais pesados como Cd^{2+} e Pb^{2+}) e reatores químicos miniaturizados [9,10, 22].

Em eletroforese, técnica que se baseia na migração diferenciada de compostos iônicos ou ionizáveis em um campo elétrico [23, 24], os principais ganhos com a miniaturização são relativos ao tempo de separação e a resolução, além da integração de sistemas como já mencionado.

Os trabalhos pioneiros de Manz e Harrison [14, 25-28], no início da década de 90, abriram as portas da miniaturização para técnicas eletroforéticas. As primeiras estruturas eram confeccionadas em silício, quartzo e vidro, posteriormente apenas em vidro; utilizando fotolitografia convencional e corrosão com ácido fluorídrico e as superfícies das estruturas em lâminas de vidro eram soldadas uma contra a outra por processos térmicos. Verificou-se que em poucos segundos era possível obter separações em estruturas que forneciam um número de pratos teóricos muito elevado (em torno de 160 000), a uma tensão bastante baixa (em torno de 1 kV) [13].

O esquema geral utilizado no projeto de microcanais é apresentado na Figura I.3 e praticamente todos se utilizam deste esquema genérico para confecção de microcanais para eletroforese. Trata-se de um desenho em “cruz”, onde o canal principal ou canal de separação geralmente é o canal central (vertical) de maior comprimento, enquanto que os canais secundários (de detecção e/ou injeção) são mais curtos (horizontais). Para injeção é mantido o potencial nos canais, sendo o terra aplicado em um dos reservatórios do canal secundário de injeção. Invertendo o terra para a extremidade do canal principal, dá-se origem a um *plug* de amostra que percorrerá o canal principal, permitindo o processo de separação das espécies em função da maior ou menor mobilidade dos analitos.

Os projetos de microcanais geralmente utilizados no meio científico – e mesmo comerciais – possuem, em média, comprimento entre 10 e 20 mm (canal principal) e

Figura I.3. Esquema de desenho e funcionamento de microcanais convencionais em cruz, onde a amostra é injetada aplicando-se um campo elétrico no canal menor ou de injeção (horizontal) e a separação se dá no canal maior ou de separação (vertical)

de 100 a 500 μm de largura (distância entre as bordas do canal). Mas muitos trabalhos são publicados com desenhos diferenciados para efeito de testes de desempenho, sendo recomendado, para eletroforese, o sistema em cruz, pela simplicidade de implementação de sistemas de detecção e injeção, além da redução de custo com processos litográficos.

Muitos grupos de pesquisadores passaram a dedicar seu tempo ao estudo de processos de miniaturização em eletroforese. Destacam-se os trabalhos de Jacobson e colaboradores [29-31] que sempre buscaram formas alternativas de microfabricação que nortearassem o desenvolvimento de processos interessantes em termos de custos.

Estes desenvolveram estruturas em lâminas de microscópio seladas contra lamínulas, processo bastante interessante do ponto de vista econômico.

No sentido de otimizar, justificar e demonstrar a versatilidade do uso de sistemas miniaturizados para eletroforese, muitos estudos foram conduzidos visando aplicação de microchips em análises por injeção em fluxo e sequencial (FIA e SIA). Estes trabalhos conduziram a verificação de valores como o consumo de volume em torno de apenas 100 pL por *plug* de amostra [25,32-35].

Eletroforese, em seus diferentes modos de operação, demonstra ser uma técnica de separação satisfatória a ser integrada em um microchip. O uso de técnicas de microfabricação permite formar geometrias de canais das mais diversas no sentido de prover cada vez mais sensibilidade e eficiência de separação o que tem sido demonstrado na prática e por sistemas de simulação computacional. Além das variações na geometria do canal de separação, também se pode variar as geometrias dos sistemas de injeção e detecção [36-43].

O comportamento dos fluidos em microcanais abriu caminho para uma nova frente de estudos científicos: a microfluídica. Em se tratando de eletroforese, diversos trabalhos publicados têm demonstrado o interesse dos pesquisadores em compreender sistematicamente o comportamento dos microfluidos, campo ainda pouco desbravado, como caminho para otimizar ainda mais os processos de separação, bem como formas de atuar sobre este. Esta atuação tem se dado através da geometria dos canais, gradientes de pH, acoplando micro-misturadores, além do desenvolvimento de modelos computacionais para simulação do comportamento dos microfluidos [37-44].

Microchips para eletroforese vêm sendo desenvolvidos para os mais diversos modos de aplicação instrumental. Sistemas multicanais que se alinham na secção de detecção a fim de aumentar o caminho óptico e favorecer este modo de detecção, sistemas de eletroforese com digestão e tratamento ou reator pós-canal, sistemas mistos com microchips acoplados a eletroforese capilar convencional e também sistemas microfabricados de eletroforese acoplados a espectrômetro de massa são exemplos do quão versátil tem se demonstrado ser esta técnica miniaturizada [45-55].

Os sistemas de detecção também estão sendo vastamente estudados. Destaca-se, por exemplo: detecção amperométrica com arranjo de micro-eletrodos em célula de fluxo radial de camada fina e camada espessa, detecção por quimiluminescência, diversos modos de detecção por absorbância e fluorescência inclusive utilizando diodo laser, detecção eletroquímica com eletrodos depositados como filme de ouro e carbono, detecção voltamétrica com microeletrodos de referência (microvoltametria), detecção óptico-acústica com varredura por fluorescência em sistema multicanal, dentre outras. [56-67].

Cabe destacar o trabalho de Rodriguez e colaboradores [68] que demonstraram as vantagens da miniaturização em eletroforese. Comparando a eletroforese em microchip de vidro com canal de 2,8 cm de comprimento com a eletroforese convencional com capilar de 47 cm de comprimento obteve o seguinte resultado: a micro-eletroforese apresentou 49 583 pratos teóricos contra apenas 27 750 no modo convencional; o tempo de migração em microchip foi de 16 segundos enquanto que o modo convencional apresentou um tempo de migração de 2,5 minutos. Como se pode verificar nos resultados apresentados acima, a vantagem do sistema miniaturizado em relação ao modo convencional é evidente.

O fluxo eletroosmótico já foi determinado para os mais diversos tipos de substratos utilizados em microfabricação, este fluxo também já é perfeitamente controlado aplicando-se uma tensão externamente a estrutura [69, 70].

Há uma tendência estabelecida voltada ao desenvolvimento de estruturas em substratos poliméricos. Muitos trabalhos buscam desenvolver processos para microfabricação de canais para eletroforese em materiais plásticos tais como: PDMS (poli-dimetilsiloxano), PMMA (poli-metilmetaacrilato), polipropileno, poliestireno, politetrafluoretileno, poli-etilenotereftalato, dentre outros [71-81]. Os principais processos de fabricação são a partir da fotolitografia de resists orgânicos, que podem vir a ser o próprio substrato da microestrutura [71], e também através da utilização de moldes metálicos ou em silício, construídos por técnicas de litografia, que são utilizados para imprimir, por prensagem, os microcanais nos substratos poliméricos ou ainda utilizando-se arame de níquel-cromo quente [73, 74, 77]. Os principais fatores que conduzem a utilização desse material (substratos poliméricos) são: (1) o material pode ser facilmente usinado, (2) possibilidade de utilização de técnicas fotolitográficas, (3) o material, geralmente, apresenta boa transparência, favorecendo a aplicação de técnicas ópticas, (3) o material geralmente é quimicamente inerte, garantindo a integridade do microssistema, (4) apresenta boas características térmicas e elétricas, resiste a aplicação de elevados potenciais elétricos, pois possuem elevada resistência dielétrica, além de elevada condutividade térmica, o que preserva a eficiência de separação, e (5) a superfície do material é muito mais facilmente modificável, sendo mais fácil imprimir geometrias diversas para construção dos microcanais [71-81].

Uma alternativa recente para o uso de estruturas em silício é a adesão, com auxílio de plasma de trifluorometano (CHF_3), de uma camada organofluorada sobre a superfície da estrutura, conferindo o caráter hidrofóbico ao mesmo, com uma camada antiaderente que favorece o uso do silício como molde para confecção de estruturas em materiais orgânicos como o silicone [82].

O grande desafio quando se trabalha com materiais que não o silício é, sem sombra de dúvidas, o processo de soldagem da estrutura, ver na Figura I.4. o esquema geral de selagem com solda em vidro. A soldagem de vidro em fornos a elevadas temperaturas representa um processo bastante delicado, que deve começar na seleção do vidro e sua planaridade, caso contrário problemas com deformações, falta de uniformidade e trincas após o resfriamento, por conta de tensões oriundas do resfriamento diferenciado em regiões do vidro com composição química diferentes, são bastante comuns. A ativação ou hidrólise da superfície do vidro, ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ 5:1 vol.) ou alcalina ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 2:1:3 vol.), auxilia para maior uniformidade da solda, bem como a programação de uma rampa de aquecimento do forno, a qual depende intimamente do vidro utilizado. O uso de selagem ou solda úmida pode ser uma alternativa viável, mas origina uma camada de interface porosa (membrana) que acaba retendo e aumentando o tempo de migração das espécies

Figura I.4. Esquema de lâmina ou lamínula de vidro contra uma estrutura (padrão) impresso em substrato de vidro.

químicas presentes no meio eletrolítico [88].

Outros pesquisadores têm utilizado selagem com materiais adesivos (cola epóxi) [86], outros procuram variar a pressão sobre as lâminas de vidro no sentido de favorecer a selagem a baixas temperaturas [83-89].

A importância destes microssistemas eletroforéticos fica demonstrada quando verificamos publicações declarando a vastidão do campo de aplicações desta técnica que engloba desde kits de diagnósticos médicos, analisadores químicos diversos, biosensores, sondas de DNA, kits para ensaios de monitoramento ambiental, dentre outras [90-93].

São exemplos de aplicações utilizando microchips para eletroforese [94-119]: sequenciamento de DNA e análise de RNA [95, 98, 100, 103, 105, 114, 118, 119], análise de proteínas em soro humano [111], determinação de aminas biogênicas [117], análise de anfetaminas em urina humana [116], determinação de anticorpos [115], quantificação de espécies neutras por Cromatografia Micelar Eletrocínética (MECC) [113], expedição para detecção de materiais orgânicos em Marte (MOD) [112], análise de esperma humano para avaliação de fertilidade [110], análise simultânea de glucose, ácido úrico, ácido ascórbico e acetoaminofenol em urina [109], determinação de imunoglobina A de secreções humanas [108], separação e detecção de explosivos por MECC e detecção indireta por fluorescência com laser induzido [107], quantificação de H^+ , K^+ , Na^+ e Ca^{2+} em amostras biológicas (utilizando microssistema potenciométrico) [106], separação e identificação de peptídeos, análises de oligonucleotídeos [102, 104], dielectroforese de células vermelhas humanas [101], uso em futuras missões planetárias [99], determinação de aminoácidos com detecção

indireta por fluorimetria [97], imunobanálise em disco [96] e análise de aminoácidos em explorações extraterrestres [94].

Como se pode verificar pela variedade de aplicações desenvolvidas, hoje é relativamente simples a aquisição e desenvolvimento de aplicações para eletroforese em microchip. Um microchip em vidro para eletroforese pode ser adquirido a um custo de dezesseis dólares a unidade (para um pacote de 100 unidades adquirido) junto a universidade de Alberta no Canadá. O chip convencional apresenta canal de separação de 85,0 mm, canal de injeção de 8,0 mm e reservatórios de 2,0 mm de diâmetro, os microcanais apresentam 20 μm de altura e 50 μm de largura, o chip apresenta dimensões de 16 mm de largura, 95 mm de comprimento e 2,2 mm de espessura.

Materiais para Microfabricação

Silício

O silício utilizado em microeletrônica e para microfabricação trata-se de um material purificado, o que é feito por redução do óxido de silício obtendo-se silício com 98% de pureza. Mas como o nível de impurezas deve ser reduzido para cerca de 1 átomo de impureza para cada 10^9 átomos de silício, um processo adicional de purificação faz-se necessário. Utiliza-se, então, a fusão por zona, pois as impurezas são mais solúveis na fase líquida que na fase sólida, portanto, funde-se o silício em um ponto da barra a princípio impuro, desloca-se sequencialmente este ponto fundido às extremidades da barra, repete-se este processo muitas vezes levando (arrastando) as

impurezas a se concentrarem nas extremidades segundo o movimento térmico. As extremidades das barras são desprezadas e o silício, com a pureza desejada é então obtido[1,2,120-122].

O silício purificado é fundido e recristalizado, com o objetivo de obter um cristal com a rede cristalina livre de anomalias. É importante notar que nesta etapa é possível dopar (adicionar impurezas específicas) ao material para obter cristais tipo *p* ou *n*.

Geralmente o processo final leva a obtenção de cilindros ou barras de silício com três polegadas de diâmetro e dez centímetros de comprimento. Lâminas são obtidas por corte com serras anulares de diamante. Na sequência as pastilhas são polidas (por processos mecânicos e químicos) de forma que qualquer imperfeição da superfície seja removida, conforme esquema apresentado na Figura I.5.

Figura I.5. Processo esquemático da produção de um microchip de silício. Desde a matéria-prima ao produto final.

Resiste

Os materiais orgânicos fotossensíveis utilizados em fotolitografia são chamados resists e são especificados para atender aos dois segmentos da fotolitografia, positivo e negativo, conforme a figura I.6.

Em geral os resists podem ser subdivididos em função de sua composição, em um ou dois componentes. Quando o resist é do tipo um componente quer dizer que apresenta apenas um composto polimérico, apresentando dois componentes, ou bi-componente, quando a base polimérica for resultante da mistura de dois polímeros.

O principal e mais utilizado resist é o sistema positivo de um componente a base de poli(metacrilato de metila), largamente conhecido como PMMA. O sistema negativo, de um componente, mais conhecido é chamado COP (copolímero de

Figura I.6. Representação esquemática de um processo fotolitográfico, destacando o uso de resist negativo e positivo.

Figura I.7. Hierarquia de Fotorresistes

glicidil-metacrilato e acrilato de etila), desenvolvido pela Bell Laboratories. Um esquema simplificado dos tipos de fotorresiste é apresentado na Figura I.7.

Já o sistema bi-componente positivo de uso em larga escala consiste de uma matriz de resina fenólica e diazonaftoquinona como composto fotoativo fabricado pela Hoechst da Alemanha e comercializado como sistema de matriz de resina Novolac e diazoquinona como composto fotoativo (D-Novolac). No caso de fotorresiste negativo, o mais usual possui matriz de resina sintética cíclica (poli(cis-isopreno)) e Bis(arilazida) como composto fotoativo, desenvolvido pela Kodak Company com o código KTFR.

Vidro

Os vidros podem ser considerados líquidos super-resfriados, uma vez que não são cristalinos. No entanto, nem todos os líquidos super-resfriados podem formar vidro.

Em elevadas temperaturas o vidro se comporta como líquido verdadeiro, onde as partículas movem-se livres e sem tensões de cisalhamento. Quando este é super-resfriado, há contração térmica causada pelo rearranjo dos átomos no sentido de promover maior empacotamento das partículas. Este processo é normal para os líquidos, mas uma variação um pouco mais brusca resultará em conceituada alteração no coeficiente de expansão térmica dos vidros.

Abaixo de uma determinada temperatura (de transição, de transformação ou fictícia) acabam os rearranjos atômicos, sobressaindo-se apenas a contração resultante de vibrações térmicas fracas. O termo vidro se aplica para os materiais orgânicos ou inorgânicos e são caracterizados pela ordem em pequenas distâncias (e ausência de ordem em grandes distâncias) que tem curva de dilatação térmica como na figura I.8.

Como se pode verificar o vidro é um material amorfo e a estrutura vítrea em geral utilizada é um silicato vítreo, que tem uma estrutura tridimensional contendo ligações covalentes, conseqüentemente é mais rígido (viscoso) que a maioria dos líquidos.

Figura I.8. Variação de volume nos vidros.

Um vidro de sílica é composto de unidades SiO_4 nas quais cada oxigênio é compartilhado por dois tetraedros adjacentes conforme figura I.9. A sílica vítrea pode ser comparada com um polímero tridimensional, já que ambos estão ligados por ligações primárias e nenhum deles tem cristalinidade.

Como podemos verificar a estrutura amorfa de um vidro pode se ajustar facilmente à presença de outros elementos. No vidro alcalino ou soda (preparado por aquecimento de uma mistura de cal viva – óxido de cálcio, soda – carbonato de cálcio e areia – óxido de silício IV), por exemplo, cada átomo de sódio fornece um elétron a um oxigênio, o qual passa a pertencer a apenas um tetraedro. Dessa maneira, a quantidade de ligações iônicas fica maior do que na sílica vítrea pura (utilizada em capilares para eletroforese) e as ligações Si-O ficam menos rígidas. Conseqüentemente, esses vidros são menos viscosos que os de SiO_2 puro e podem ser moldados a baixas temperaturas. Além disso, os vidros contendo elementos básicos (álcalis) são parcialmente despolimerizados, de forma que cristalizam mais

Figura I.9. Representação da sílica cristalina (A), vítrea (B), e vidro alcalino (C) evidenciando ordem a longa distância para a estrutura da sílica cristalina. Obs.

Representação bidimensional.

facilmente (favorecendo o processo de solda).

Vidros de borosilicato (ex.: pirex) são fabricados por incorporação de óxido de boro (B_2O_3). Estes são mais duros e apresentam dilatação mais baixa que o vidro soda e mais resistentes a variações de temperatura.

Objetivos

Devido ao grande avanço conseguido pela área de microeletrônica, várias tecnologias têm sido adaptadas à produção de microestruturas de interesse para a área de química. No entanto, devido ao atual estágio desta nova área, algumas tecnologias mais simples seriam suficientes para a produção de dispositivos para a área de química analítica e em particular o desenvolvimento de microcanais com vistas ao emprego em sistemas de eletroforese. Esta foi a motivação básica deste trabalho que teve como objetivo a busca e o desenvolvimento de processos, totais ou parciais, para fabricação de microcanais e que representassem contribuições no sentido da redução do custo e da complexidade, permitindo que novos grupos pudessem utilizá-los como ponto de partida para suas pesquisas.

Capítulo II

Fabricação de Microcanais em Resina de Poliéster por Moldagem sobre Silício

Introdução

Embora originalmente a construção de microcanais para aplicações em química tenha sido feita em silício, vidro e quartzo, os materiais mais promissores são os polímeros, pois apresentam as seguintes vantagens: (1) grande versatilidade de características químicas e físicas, (2) baixo custo e (3) possibilidade de produção em larga-escala por moldagem. Assim, vários grupos têm se dedicado à pesquisa com estes materiais, sendo que já existem várias propostas registradas na literatura, por exemplo em poli(dimetilsiloxano) (PDMS), poli(metilmeta-acrilato) (PMMA), poli(estirenosulfonato), poliestireno e poli(etileno tereftalato) [123-128]. Este capítulo descreve os estudos que realizamos sobre a produção de microcanais em resinas de poliéster.

Fotolito

O fotolito utilizado para microfabricação possui alta definição de imagem, sendo produzido como uma máscara de cromo sobre quartzo, o que eleva consideravelmente seu custo. No entanto, devido às dimensões dos canais que pretendíamos gerar, esta alta definição era dispensável, o que permitiu a utilização de fotolito utilizado para fins de produção gráfica. Estes fotolitos são produzidos sobre filmes poliméricos, o que reduz bastante o custo.

A Figura II.1 mostra o padrão da imagem gerada em CorelDRAW 7 e utilizada para gerar o fotolito. Como pretendíamos utilizar lâminas circulares de silício de três polegadas de diâmetro e o tamanho padrão do filme era A4, seis imagens com diversas possibilidades de estruturas foram impressas. Outros trabalhos também demonstraram a viabilidade no uso de impressora laser para gerar máscaras com o objetivo de fabricar estruturas em PDMS utilizando CAD como software para produção do padrão de imagem [129].

A idéia básica era gerar três moldes de 22 x 31 mm em cada lâmina de silício. Algumas imagens correspondem ao negativo de outras, o que deveria permitir gerar moldes em mais de uma etapa.

Nos diversos moldes, observam-se pequenos círculos de 4,0 mm de diâmetro projetados para gerarem os reservatórios de soluções. Os canais foram projetados com largura de 200 μm . Os moldes são separados com linhas retas que atingem as laterais da lâmina e permitem a criação de sulcos na lâmina de silício, o que facilita seu corte para individualização dos moldes.

Como esta era a primeira vez que fotolitos produzidos por este tipo de impressora estavam sendo utilizados, foram realizados estudos para a caracterização

dimensional dos mesmos. Estes estudos foram realizados no LSI-USP (Laboratório de Sistemas Integrados da Universidade de São Paulo) por Marcelo Silva Guimarães, sob orientação do Dr. Marcelo Bariatto Andrade Fontes. O anexo I apresenta uma cópia do relatório, onde se conclui que a largura mínima de linha é de 20 μm , o que esta de acordo com a resolução requerida para as estruturas aqui tratadas.

Produção do Molde em Silício

A imagem utilizada para a fotolitografia foi aquela do topo e a esquerda na Figura II.1. Resumidamente, o processo utilizado para a produção do molde em silício é o seguinte.

Uma lâmina de três polegadas de diâmetro e 350 μm de espessura foi oxidada em forno Minibrute (Thermco) a 1150 °C em atmosfera de oxigênio a uma vazão de 2 L/min. A camada de óxido formada serve como uma camada resistente para a corrosão por plasma.

A camada fotossensível de resiste NPR 800 (Tokyo Ohka, Japão) foi formada por *spinning* a 3500 rpm por 20 s. Esta deposição foi precedida por uma camada de HMDS (Hoechst), também gerada por *spinning* nas mesmas condições, cuja finalidade é a promoção da adesão da camada de fotorresiste. A sensibilização foi feita por luz UV em equipamento Electrovision 420 (EUA) e a revelação com revelador HPRD 402/OCG (2:1 em água) por um minuto.

Após a revelação, a camada de óxido de silício foi removida seletivamente por solução BOE – prepara com ácido fluorídrico 49 % (m/v) e fluoreto de amônio 40 % (m/v) na proporção de 1:6 v/v – até a remoção da camada de óxido exposta. A remoção total da camada de fotorresiste foi conseguida por utilização de acetona à

Figura II.1. Imagem utilizada para gerar o fotolito. Escala 1:2.

temperatura ambiente. A corrosão do silício é, então, obtida por plasma de SF₆, 26 sccm, a 100 mTorr e 100 W, com uma taxa de 3 μm/min.

Ao final deste processo, a superfície da lâmina é toda em silício, livre de depósitos poliméricos e óxido de silício, o qual é totalmente consumido durante o processo de corrosão por plasma.

A separação dos três moldes da lâmina foi obtida mecanicamente, sendo que, neste processo, um dos moldes foi danificado.

Devido à fragilidade da lâmina de silício, os moldes foram imobilizados sobre uma base de silicone. Isto foi obtido pela preparação de silicone RTV (Profor, Diadema - SP) com 4 % (m/m) do iniciador A1845. Logo após a mistura dos componentes, o material foi despejado em um reservatório de polietileno com 55 mm de diâmetro, formando uma camada de aproximadamente 15 mm. Imediatamente após, o molde de silício foi cuidadosamente posicionado sobre a superfície do silicone. Devido à rugosidade da face não polida, a lâmina apresenta boa adesão ao silicone após a polimerização, e o conjunto apresenta boa resistência mecânica, uma vez que o silicone é flexível e ajuda a amortecer o impacto.

Moldagem em Poliéster

Várias resinas de poliéster (RP) estão disponíveis no mercado com características variadas com relação a inércia química, flexibilidade, transparência e preço. Escolhemos a resina Centerpol 742 (Resinfiber, Santo André - SP) por ser esta de boa qualidade. Esta resina isoftálica possui densidade entre 1,10 e 1,15 g/mL.

Seguindo recomendações do fabricante, era sempre adicionado 0,5 % (m/m) de solução de octanoato de cobalto como catalisador e 1 % (m/m) de peróxido de metiletilcetona (PMEK) como iniciador de polimerização. Estes dois produtos são fornecidos pelo mesmo fabricante da resina. Com esta composição, o tempo de gel a 25 °C fica entre 9 e 13 min e após 2 h o produto sólido e com boa transparência pode ser manuseado. A Figura II.2 ilustra as etapas do processo de fabricação de microcanais em resina de poliéster, destacando as etapas básicas do procedimento de microfabricação desenvolvido: (A) desenvolvimento do projeto (desenho) em programa de tratamento de imagem (CorelDRAW); (B) impressão do fotolito, esta

etapa dura em média um dia, o tempo necessário para confecção do fotolito por empresas de fototipagem; (C) reprodução do padrão utilizando o fotolito como máscara para fotodegração com radiação ultra-violeta do filme fino de resiste depositado em substrato de silício previamente oxidado; (D) remoção da camada de óxido de silício, resiste e corrosão do silício por plasma; (E) o molde obtido é fixado sobre uma superfície plana de silicone RTV o que possibilita o manuseio seguro do molde obtido; (F) verte-se sobre o molde devidamente acondicionado em um suporte, uma carga de resina de poliéster que terá, após secagem, reproduzida em sua superfície o padrão de imagem do molde; (G) desmolda-se a microestrutura confeccionada em resina; (H) obtêm-se os microcanais prontos para selagem e posterior utilização.

Figura II.2. Etapas do processo de fabricação de microcanais em resina de poliéster destacando desde a produção da imagem em software “A”, impressão do fotolito “B”, reprodução do padrão “C”, remoção do resiste e corrosão do silício “D”, obtenção do molde em silício “E”, carga “F” e desmoldagem “G” da microestrutura em poliéster “H”.

Utilização de Desmoldante

Inicialmente, era empregada uma camada de desmoldante Desmold R110 (Resinfiber, Santo André - SP) a base de PVA. O desmoldante era despejado sobre o molde e o excesso era imediatamente removido. Após secagem ao ar, uma fina camada de PVA era formada. No entanto, esta camada era ainda muito espessa considerando-se as dimensões envolvidas na produção de microcanais. Assim, para gerar camadas mais finas, o desmoldante passou a ser diluído, após bateria de testes, na base de 1 parte para 4 partes de água e 10 partes de etanol.

Embora este procedimento garantisse uma completa desmoldagem, ele foi abandonado por apresentar três desvantagens: (1) perda da definição e razão de aspecto (Figura II.3), (2) formação de superfícies irregulares e (3) representar uma etapa adicional de processamento. A primeira desvantagem ocorre devido à tendência do líquido em ocupar a região mais baixa do molde e à sua viscosidade. A segunda, é causada pela baixa molhabilidade da solução de PVA sobre a superfície hidrófoba do

Figura II.3. Ilustração da irregularidade provocada pelo uso de desmoldante a base de PVA

silício. Assim, a utilização do desmoldante foi abandonada como etapa do processo de microfabricação.

Poliéster Aditivado com Óleo de Silicone

Foram realizados testes qualitativos de adesão entre poliéster e silício, que indicaram que seria possível utilizar o molde sem qualquer preparação da superfície, pois a desmoldagem ocorre. No entanto, notou-se que o processo era traumático, principalmente para as regiões contendo degraus.

Alguns dispositivos foram gerados pela moldagem direta, produzidos com espessura máxima de 5 mm, o que permitia uma desmoldagem segura.

Para diminuir a adesão, foram realizados testes nos quais uma fina camada de óleo de silicone era previamente aplicada ao molde. De fato, o óleo de silicone reduziu drasticamente o esforço mecânico para a desmoldagem. No entanto, a aplicação da camada de silicone provocava características indesejáveis semelhantes às daquelas da utilização do desmoldante a base de PVA.

A alternativa mais viável foi a incorporação do óleo de silicone à base de 1 % (m/m) durante a preparação da resina de poliéster. Embora o óleo e a resina fossem transparentes, a mistura tornava-se leitosa, devido à formação de uma emulsão. Apesar desta imiscibilidade, não havia separação de fases durante o processo de cura. O produto final era um material sólido, translúcido e róseo (devido ao catalisador à base de cobalto).

Apesar da perda de transparência, o que inviabiliza aplicações ópticas, a morfologia era bastante adequada à aplicação e o processo ficou simplificado. Um

esquema do uso de moldes para construção de microcanais em resina de poliéster pode ser verificado na Figura II.4.

Figura II.4. Seqüência esquemática simplificada da preparação de microcanais em poliéster e silicone, sendo (A) preparação de molde em silício, (B) transferência do padrão para resina de poliéster, (C) desmoldagem da estrutura impressa em poliéster, (D) utilização da estrutura em poliéster como molde de transferência da imagem para silicone RTV, (E) microcanal obtido em substrato de resina de poliéster e (F) microcanais obtidos em substrato de silicone RTV.

Caracterização dos Microcanais em Poliéster

Análise Dimensional

A análise perfilométrica (medida realizada eletromecanicamente a partir do movimento da amostra sob uma sonda mecânica com ponta de tungstênio) foi realizada em um equipamento modelo Dektak 3030 (Sloan, EUA) do LSI-USP. Foram avaliadas a altura do degrau e a regularidade das superfícies. Os resultados para o molde em silício e os dispositivos em poliéster são apresentados na Tabela II.1.

O molde de silício apresentou irregularidades nas regiões planas da ordem de $0,5\ \mu\text{m}$ e, portanto, seria esta a menor irregularidade que seria de se esperar para os dispositivos gerados a partir deste molde. Pode se observar que o material que apresentou o melhor resultado foi o poliéster modificado com óleo de silicone.

As profundidades dos canais reproduziram aquela do molde. Curiosamente, o dispositivo gerado com o uso de desmoldante apresenta a maior medida de profundidade. No entanto, deve se notar que este resultado é apenas aparente, já que

Tabela II.1. Análise dimensional por perfilometria em microcanais

Material	Altura do	Rugosidade
	Canal / μm	/ μm
Silício	15,3	0,5
RP	12,9	4,0
RP com óleo silicone	14,0	1,4
RP e uso de desmoldante	15,0	5,0

a irregularidade é bastante elevada, o que prejudicou a leitura realizada. Embora, não tenha sido feita uma quantificação, a inspeção visual (observável visualmente e sem o auxílio de microscopia) revelou também que o número de irregularidades é maior no caso dos dispositivos gerados pelo uso de desmoldante.

Estas irregularidades foram avaliadas em uma pequena região (100 a 200 μm). Quando considera uma região de vários milímetros, nota-se visualmente imperfeições de longo alcance. Isto pode ser constatado pela deformação das imagens refletidas pela superfície do dispositivo. Neste caso, as maiores irregularidades foram também observadas no caso do uso do desmoldante.

O fato de a desmoldagem direta necessitar que os dispositivos tivessem no máximo 5 mm de espessura levou também à formação de dispositivos de baixa planaridade. Assim, embora o canal estivesse relativamente bem definido e a superfície lisa, o uso de RP sem desmoldante dá origem a dispositivos abaulados, conforme a Figura II.5.

Figura II.5. Deformação da superfície da microestrutura obtida por desmoldagem direta do molde de silício.

Formação de Microcanais contra Manta de Silicone

Para verificar se os microcanais formados poderiam ser utilizados para as aplicações pretendidas, seria necessário complementar o dispositivo pela adição de uma camada de vedação dos canais para que líquidos pudessem ser introduzidos.

Figura II.6. Esquema do posicionamento da manta de silicone, estabelecendo o canal e os reservatórios.

Figura II.7. Imagem de uma manta em silicone RTV.

A estratégia utilizada foi produzir uma manta em silicone de forma completar a montagem dos microcanais, conforme esquema da Figura II.6. A Figura II.7 apresenta uma imagem de um exemplo de manta de silicone RTV confeccionada.

Para se conseguir um posicionamento adequado, foi necessária a construção de um suporte em acrílico que prensa de forma regular e reprodutível a peça de poliéster

contra a manta de silicone. A Figura II.8 mostra o suporte confeccionado. A manta de silicone com 5 mm de espessura foi produzida com silicone RTV pelo mesmo procedimento daquele utilizado para produzir a base do molde.

Figura II.8. Suporte para estruturas com manta de silicone RTV.

O esquema apresentado na Figura II.9. apresenta a montagem da estrutura no suporte a fim de garantir a formação dos reservatórios de amostra e tampão. A figura II.10 esquematiza o uso de espaçadores para garantir uma deformação homogênea da manta de silicone.

Figura II.9. Visão explodida de uma microestrutura em suporte.

Figura II.10. Esquema do suporte confeccionado para

Análise Dimensional por Medidas de Condutância

O ensaio consiste em monitorar a corrente que flui através do microcanal preenchido por um eletrólito de condutividade conhecida (para KCl 10 mmol/L a 25 °C a condutividade é de $1,4088 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), por meio de dois eletrodos de platina alocados nos reservatórios próximo as aberturas dos canais. Para tanto se aplica um elevado potencial elétrico entre dois reservatórios (500 V). O instrumental utilizado vem descrito nas Figuras II.11 e II.12 que mostram o diagrama de bloco do sistema utilizado e o esquema instrumental. Uma fonte alta tensão AR-30 (Bertan, New York, EUA) AT de 30 kV bipolar foi utilizada.

A saída analógica (DA) foi utilizada no controle do potencial aplicado pelas fontes de alta tensão. As entradas analógicas (AD) serviram no monitoramento dos

Figura II.11. Diagrama de blocos do instrumental utilizado.

sinais de potencial e corrente fornecidos pela fonte de alta tensão e de temperatura. O controle digital da polaridade da fonte AR-30 foi efetuado com o auxílio das saídas digitais. Para o desenvolvimento deste estudo foi utilizado o instrumental empregado anteriormente em outros trabalhos em eletroforese. Maiores informações sobre a fonte de alimentação, fonte de alta tensão, controle de temperatura e esquemas eletrônicos podem ser obtidas da tese de doutorado de Fracassi da Silva [130].

Em seguida, monitora-se a corrente por meio de um conversor analógico/digital de 12 bits de uma placa de aquisição de dados PCL 711-S (Advantech, Taiwan) com oito canais de entrada de conversão AD e um canal de saída DA com 32 bits de saída e entrada digital e com programas de controle e aquisição de dados que foram desenvolvidos em Turbo Pascal 5.5, sob plataforma DOS 5.0. Os programas de controle e aquisição de dados estão listados no anexo II.

A área de secção de corte do canal, α , é estimada pela equação:

$$\alpha = \frac{\rho \times l}{R} \quad (1)$$

onde R é a resistência elétrica obtida através das leituras de potencial e corrente, ρ é a resistividade da solução e l é o comprimento do canal.

Figura II.12. Esquema do instrumental utilizado.

Foram realizadas medidas com os canais obtidos com e sem a incorporação de óleo de silicone e com e sem o uso de desmoldante de PVA. A Figura II.13 mostra o comportamento da corrente em função do tempo para os quatro ensaios realizados. Como há uma variação significativa da corrente no início das medidas, esta região foi desprezada no cálculo da corrente média.

Tabela II.2. Análise dimensional por condutividade da solução de KCl

Material	Corrente	Altura do
	Medida / μA	Canal / μm
RP	4,6	4,9
RP e uso de desmoldante	5,5	5,9
RP com óleo silicone (amostra 1)	5,1	5,5
RP com óleo silicone (amostra 2)	6,8	7,2

A Tabela II.2 resume os valores obtidos. A partir da área da secção de corte, a altura do canal foi estimada, considerando a largura do canal como sendo 200 μm . De um modo geral, os valores obtidos são aproximadamente metade daquele obtido por

perfilometria com o canal ainda aberto. Dois motivos podem explicar esta aparente discordância: (1) a medida de corrente é muito dependente de variações de composição devido à eletrólise e da temperatura e (2) com a aplicação da manta de silicone, os canais devem naturalmente ser deformados, conforme ilustra a Figura II.14.

Figura II.13. Corrente em função do tempo para os microcanais preenchidos com solução KCl 10 mmol/L: A - resina de poliéster sem desmoldante, B - resina de poliéster com desmoldante de PVA, C e D - resina de poliéster com óleo de silicone incorporado (amostras 1 e 2, respectivamente).

O processo proposto neste capítulo permitiu gerar canais com dimensões comparáveis àsquelas de outros trabalhos que propõem sistemas simplificados de fabricação. Este é o caso, por exemplo, do trabalho de Deng e colaboradores [129]

para produção de microcanais em PDMS por moldagem em matriz de silício gerada por fotolitografia de contato. Neste caso, estruturas de 15 μm com irregularidades de 1,5 μm foram produzidas, o que é bastante próximo do resultado obtido neste presente trabalho.

Figura II.14. Representação da secção de corte de um canal formado entre a manta de silicone (A) e a base de poliéster (B).

Capítulo III

Utilização de Toner como Resiste para Construção de Microcanais sobre Vidro

Introdução

Uma das idéias desenvolvidas neste trabalho com o intuito de propor processos de microfabricação alternativos foi a utilização de toner de impressoras a laser como resiste de corrosão. Baseado nas observações de que é possível transferir uma imagem impressa com toner de seu substrato inicial (geralmente papel) para outra superfície, foi imaginado um processo no qual esta imagem transferida serviria como uma camada resistente ao ataque químico utilizado para produção de microcanais em vidro.

A impressora laser produz a imagem enviada pelo computador através de uma série de pontos. Assim sua resolução geralmente é dada em dpi (*dots per inch* – pontos por polegada). Como usa um feixe de raio laser de poucos micrometros, os pontos são bem pequenos e a qualidade de impressão é muito boa.

Quando o raio laser varre um cilindro especial (Figura III.1) que está eletrostaticamente carregado, por meio de um espelho giratório de várias faces, provoca a descarga seletiva deste cilindro, deixando um padrão correspondente à

Figura III.1. Esquema do princípio operacional de uma impressora laser, destacando carregadores de carga.

imagem a ser impressa. As regiões eletrostaticamente carregadas atraem o toner que passa posteriormente para uma folha de papel, reproduzindo a imagem.

A impressora laser funciona com um carregador (uma barra de alta voltagem que carrega o cilindro com eletricidade estática) que fornece ao cilindro uma carga estática negativa e ao papel, positiva. O raio laser, ativado ou não, conforme o padrão a ser impresso, descarrega áreas específicas do cilindro. O cilindro atrai o toner nas regiões carregadas. O papel positivamente carregado, pressionado contra o cilindro, atrai as partículas de toner para sua superfície e forma-se a imagem.

Como o toner é na verdade um pó bastante fino, o papel e o toner são aquecidos de modo a fundir este último e provocar a adesão de ambos. A Figura III.2 mostra o aspecto das partículas de toner antes (toner polimerizado) e depois da fusão (toner pulverizado).

O toner é uma mistura de polímeros e cargas especiais cuja composição é otimizada para fins de impressão gráfica. Ele é um dos produtos mais complexos em

Figura III.2. Partícula de toner antes (A) e depois do aquecimento na impressora (B) (Nippon Zeon).

termos de manufatura devido ao grande impacto deste material no desempenho da impressão. É bastante complexo para se desenvolver o produto adequado aos mais diversos recursos de impressão, bem como para aperfeiçoar e manter critérios de produção e qualidade constante.

O toner é formulado com muitos componentes, inclusive diversos polímeros, carbono, óxido metálico, e aditivos como sílica, agentes ligantes, carga e outros aditivos específicos.

Para uma nova impressora ser introduzida no mercado, o processo de desenvolvimento começa testando o novo sistema para determinar seus parâmetros de desempenho exato. As propriedades físicas dos componentes de aperfeiçoamento ou substituição são determinadas, inclusive substâncias químicas e características elétricas. No caso do toner, testes são aplicados para se determinar propriedades como tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula e ponto de fusão.

O processo de desenvolvimento também inclui o desenvolvimento de resinas de poliéster que mantenham o pigmento em excelente estado de molhabilidade,

adesão ao papel, viscosidade facilmente controlável e que seja conveniente ao processo eletrofotográfico para copiadoras e impressoras. Os polímeros mais usuais são o copolímero de estireno-acrilato e também o poliéster bisfenol-fumarato (impressão colorida), enquanto poliésteres ramificados são preferidos para aplicativos de impressora de alta velocidade. Os poliésteres lineares têm uso geral para sistemas simples e de custo reduzido.

Caracterização do Toner HP C3906A

O modelo da impressora utilizada para os testes foi HP LaserJet 6L, a qual utiliza toner modelo HP C3906A (ambos da Hewlett Packard). A Tabela III.1 apresenta algumas características físico-químicas fornecidas pelo fabricante [131], segundo o qual, a composição seria de 45 a 55 % de copolímero estireno-acrilato e de 45 a 55 % de óxido de ferro. No entanto, sabe-se que a composição é mais complexa, pois não foram contabilizados o negro de fumo e outros aditivos.

Para caracterizar melhor o material, realizamos algumas análises, dentre as quais

Tabela III.1. Propriedades Físico-Químicas do toner HP C3906A [131].

Propriedade	Valor	Unidade
Ponto de amolecimento	100-150	°C
Densidade	1,4 – 1,8	g/mL
Solubilidade em água	desprezível	-
Solubilidade em solventes orgânicos	parcialmente solúvel em tolueno e xileno	-

a determinação do teor de ferro pelo método espectrofotométrico, baseado na formação do complexo com tiocianato [132] e por ICP-AES no laboratório do Centro de Pesquisas Químicas do Instituto de Pesquisas e Estudos Industriais da Fundação de Ciências Aplicadas (São Bernardo do Campo - SP). Os resultados obtidos foram, respectivamente, 42,2 e 44,7 % (m/m) em Fe_2O_3 , o que é compatível com a informação dada pelo fabricante.

A análise elementar, realizada na Central Analítica do IQ-USP, apontou a composição $\text{C}_{44,8\%}\text{H}_{4,1\%}\text{N}_{0,1\%}$. O teor de oxigênio não foi determinado, mas esta composição da parte orgânica é compatível com aquela informada pelo fabricante que seria basicamente copolímero estireno-acrilato. Certamente, aí está também incluso o negro de fumo.

Estudos de análise térmica, como o apresentado na Figura III.3, foram realizados no Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito (IQ-USP) pelo

Figura III.3. Registro de DSC do toner HP C3906A.

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos. O registro de DSC (Figura III.3) mostra dois eventos endotérmicos em 69,6 e 106,0 °C, os quais devem estar associados ao processo de fusão de dois polímeros distintos utilizados na composição do toner. Este resultado contrasta com a informação de que a base seria um copolímero. No entanto, isto pode ser explicado de duas maneiras: (1) talvez o termo copolímero utilizado na descrição dada pelo fabricante seja impróprio, isto é, foi utilizado para designar genericamente um material preparado a partir de dois polímeros; (2) o material seria um copolímero de bloco com longas seqüências de cada um dos monômeros.

O registro de TGA (Figura III.4) mostra a decomposição da amostra em aproximadamente 400 °C com perda de 49,8 % da massa. A perda total de massa até 900 °C é de 52,0 %. O resíduo após a decomposição da amostra é um pó vermelho, atribuído basicamente ao óxido de ferro(III).

Figura III.4. Registro de TGA do toner HP C3906A.

As Figuras III.5, III.6, III.7, III.8 e III.9 apresentam diversas imagens obtidas por microscopia de varredura eletrônica (geração de imagens através de um feixe eletrônico focalizado), realizada no LSI-USP, de um filme de poliéster impresso com toner utilizando a impressora HP LaserJet 6L. O substrato é mais liso que o papel, o que ressalta o aspecto da camada de toner.

As Figuras III.5 e III.6 destacam a secção de cruzamento dos canais principal e

Figura III.5. Microscopia de varredura eletrônica de filme de poliéster após impressão a laser. A região apresentada é um cruzamento entre canais.

secundário. Nota-se que não é formada uma camada uniforme, principalmente nas bordas dos canais, o que fica evidente através da análise das figuras III.7 e III.8, e que há a deposição aleatória de pequenas partículas na região que deveria estar limpa. No entanto, considerando as dimensões dos canais pretendidos estas imperfeições não

devem ser tão significativas pois as bordas representam apenas uma pequena fração do perímetro da secção de corte do canal e as partículas depositadas no centro não devem se manter por muito tempo durante o processo de corrosão isotrópica. A Figura III.9 destaca a feição da superfície após o decalque, irregularidades do tipo vales e picos podem ser verificados. A presença destes vales podem representar fator comprometedor no tempo de resistência da película decalcada ao ataque ácido; a otimização de processos de laminação podem reduzir estas irregularidades aumentando o tempo de resistência.

Figura III.6. Microscopia de varredura eletrônica de filme de poliéster após impressão a laser. Destaca o canal principal e o encontro com os respectivos reservatórios.

Figura III.7. Microscopia de varredura eletrônica de filme de poliéster após impressão a laser. Destacando aspecto irregular da borda do canal.

Figura III.8. Microscopia de varredura eletrônica de filme de poliéster após impressão a laser. Destacando irregularidades nas bordas do canal.

Figura III.9. Microscopia de varredura eletrônica de filme de poliéster após impressão a laser. Esta figura destaca o aspecto da superfície.

Substratos para a Impressão a Laser

No processo proposto, a imagem gerada em toner é decalcada sobre o substrato para posterior corrosão. Assim, como o processo de decalque utilizando impressão a laser não se constitui propriamente em aplicação originalmente prevista pelo fabricante, fizemos alguns estudos sobre o material mais adequado para servir como substrato do decalque. A Figura III.10. exemplifica o esquema de decalque:

O primeiro material utilizado foi uma folha de papel impregnada com maltodextrina, fabricada pela DynaArt Designs (Clearwater, EUA). Este produto destina-se à fabricação de protótipos de placas de circuito impresso por um processo análogo ao proposto. As diferenças básicas são (1) o substrato sobre o qual é aplicado o decalque, que neste caso é o cobre, e (2) o processo de corrosão baseada na

utilização de agentes oxidante, como ferro(III) ou persulfato, ao invés de ácido fluorídrico.

Figura III.10. Esquema de decalque sobre lâmina de microscópio.

Esta folha de papel impregnada com maltodextrina é utilizada em um processo convencional de impressão a laser. Após o recorte da região de interesse, o papel é posicionado com a face impressa voltada para o novo substrato e, pelo uso de pressão e aquecimento, a imagem em toner é refundida, aderindo ao substrato. Ao fim desta etapa, o toner está aderido às duas superfícies. O conjunto é então imerso em água e deixado em repouso por alguns minutos. Devido à alta solubilidade da maltodextrina, o papel torna-se rapidamente umedecido e o toner, que havia aderido a uma camada rica em maltodextrina, perde completamente a adesão. O papel, já livre do toner, é então removido e o substrato com o toner é lavado para remoção de vestígios de fibras e materiais gelatinosos. Após este tratamento, o substrato está pronto para a etapa de corrosão.

Vários outros tipos de papéis foram testados, sendo que o que apresentou o melhor resultado foi o papel base para etiquetas autocolantes para impressão a laser

ou jato de tinta¹. Etiquetas autocolantes produzidas por diversos fabricantes são suportadas em um papel com uma das faces lisas com aparência de ser parafinada. Esta superfície reúne a característica de manter imóvel a etiqueta com a face adesiva protegida durante o processo de impressão e armazenagem, sem, no entanto, dificultar sua remoção posterior.

Para a utilização com substrato para gerar o decalque, todas as etiquetas e regiões adjacentes são removidas, deixando a superfície lisa disponível para a impressão a laser em condições normais. O principal cuidado que deve ser tomado é evitar o manuseio excessivo após a impressão, pois o toner pode descolar espontaneamente.

Ao contrário do papel com maltodextrina, a base de etiqueta não requer a imersão em água após a refusão do toner, pois o decalque é feito a seco.

Processo de Transferência da Imagem

O processo básico de transferência de imagem foi descrito no item anterior, sendo necessário se estabelecer uma série de detalhes sobre a melhor maneira de realizar tal processo.

Como o processo de transferência de imagem está baseado na refusão do toner, as condições empregadas para a o vidro são bastante semelhantes àquelas da placa de circuito impresso. Inicialmente, o vidro é limpo pela utilização de tolueno por 30 min, álcool etílico por 30 min, solução piranha (H_2SO_4 e H_2O_2) por 30 min e

¹ Sugestão do Prof. Dr. Ivano G.R. Gutz

posterior lavagem com água destilada. Esta seqüência foi a que apresentou os melhores resultados.

O principal inconveniente do vidro é sua fragilidade quando comparada à placa de circuito impresso, já que uma lâmina de microscópio possui espessura aproximada de 1 mm. Assim, o sistema de pressionamento do decalque sobre o substrato deve ser uniforme.

Três processos foram utilizados. O mais simples deles consiste na utilização de um ferro de passar roupas com temperatura ajustável. Seguindo sugestão do próprio fabricante do papel com maltodextrina, o termostato é ajustado para roupas de linho. Nesta posição, garante-se que a fusão deve ocorrer, qualquer que seja o modelo de toner empregado.

Esta estratégia tem, no entanto, alguns inconvenientes: (1) falta de controle da pressão e temperatura utilizadas; (2) distribuição não uniforme da pressão; (3) possível deslocamento lateral, comprometendo o processo de decalque.

Em função destes inconvenientes, que comprometem a reprodutibilidade, foram estabelecidos dois outros sistemas baseados na utilização de uma prensa aquecida para *hot stamp* (Nogui, São Paulo), apresentada na Figura III.11.

Na primeira versão, a lâmina de vidro era posicionada, juntamente com o decalque, entre um bloco de PVC e uma pequena placa de circuito impresso. A prensa aquecia, através da placa de circuito impresso, o decalque durante um período de tempo no qual uma pressão constante era aplicada. Este processo, embora relativamente prático, não permite uma distribuição uniforme da pressão, gerando áreas de baixa aderência do toner ou, ao contrário, com deformação das bordas dos canais pela pressão excessiva.

A solução encontrada foi adaptar um dispositivo que permitisse uma melhor distribuição da pressão. Isso foi conseguido construindo o arranjo mostrado na Figura III.12. A prensa térmica pressiona a lâmina de vidro contra o decalque e uma base inferior composta por um bloco de PVC recoberto por uma manta de látex e um anel o-ring separador (anel de vedação de neoprene). O bloco de PVC é perfurado, permitindo criar uma pressão positiva sobre a manta de látex que, em conjunto com o aquecimento, permite decalcar com boa reprodutibilidade.

Figura III.11. Prensa utilizada

Figura III.12. Dispositivo para selagem com pressão distribuída.

Bons resultados foram obtidos em várias condições, tendo sido adotado posteriormente pressão de 2 bar e temperatura de 100 °C por 5 min para os testes realizados com as lâminas de vidro.

Corrosão do Vidro

Uma vez decalcado, o vidro é exposto à corrosão com ácido fluorídrico. Para os testes realizados, foram empregadas lâminas para microscópio em vidro alcalino Caroslide no. 72 (Carolina Biological Supply, Burlington, EUA) de 25 x 75 cm e espessura de 1,0 mm.

A solução para corrosão foi preparada com ácido fluorídrico 40 % (Merck, Rio de Janeiro) na base de 10 % (v/v). A Figura III.13 mostra a montagem utilizada para a corrosão, a qual consiste basicamente de um béquer Nalgene de 250 mL sobre um agitador magnético e um suporte para dependurar a lâmina na posição vertical. Os melhores resultados foram obtidos sob forte agitação da solução.

Para avaliar a taxa de corrosão, quatro medidas de espessura foram realizadas com micrômetro (resolução de 0,005 mm) aleatoriamente na lâmina antes e depois do processo de corrosão. A Tabela III.2 apresenta os resultados obtidos em duas lâminas expostas por 5 e 10 min, respectivamente identificadas como A e B. A corrosão foi de 20 e 40 μm para 5 e 10 min, respectivamente, o que indica uma taxa de corrosão de 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ por face corroída.

Apesar do teste de corrosão ter sido feito com tempo de até 10 min, o toner suporta no máximo uma exposição de 5 min à corrosão. Após este tempo, inicia-se o desprendimento gradual do toner. O material desprendido vai lentamente perdendo a coloração. Este comportamento pode ser parcialmente explicado já que a base polimérica é incolor, o óxido de ferro deve solubilizar e os íons Fe^{3+} complexar com fluoreto. No entanto, não se observa o resíduo de negro de fumo, o que indica que mesmo este material deve sofrer alguma alteração química.

Não foi observado comportamento diferenciado, quanto ao processo de corrosão, com relação ao substrato do decalque. Aparentemente nenhum resíduo de

Tabela III.2. Espessura das lâminas de vidro antes e depois da corrosão*

Lâmina A antes	Lâmina A depois	Lâmina B antes	Lâmina B depois
1,025 mm	1,000 mm	0,980 mm	0,920 mm
1,015 mm	1,000 mm	0,970 mm	0,935 mm
1,020 mm	1,050 mm	0,975 mm	0,940 mm
1,020 mm	0,950 mm	0,970 mm	0,945 mm
$\bar{X} = 1,020 \text{ mm}$	$\bar{X} = 1,000 \text{ mm}$	$\bar{X} = 0,975 \text{ mm}$	$\bar{X} = 0,935 \text{ mm}$

* resolução de 0,005 mm

maltodextrina ou do papel para base de etiqueta permanece sobre a lâmina ou na solução.

A avaliação microcanais por perfilometria revela que a profundidade média do canal foi de 7,1 μm para 5 min de corrosão nas condições apresentadas acima. A irregularidade observada na superfície é da ordem de 1,0 μm .

A inspeção visual da superfície revelou que o processo com o papel com maltodextrina apresentou melhores resultados com relação ao número de fissuras do decalque, porém este favorece a ocorrência de *pits*, isto é, pequenos orifícios na camada de toner que favorecem a corrosão localizada.

Em resumo, foi possível estabelecer um procedimento para corrosão de lâminas de vidro utilizando-se o toner como resiste ao ataque químico. Embora este processo seja muito inferior aos processos convencionais, o custo é bastante reduzido.

Figura III.13. Esquema da aparelhagem utilizada para corrosão em lâmina de vidro.

Capítulo IV

Conclusões e Perspectivas

Considerando a proposta original deste trabalho, podemos concluir que os objetivos foram alcançados através do desenvolvimento de dois processos que permitem a produção, a baixo custo, de estruturas em resina de poliéster e a corrosão de vidro protegido seletivamente com toner.

Como consideração geral, deve-se notar a precariedade das condições ambientais normalmente utilizadas no desenvolvimento destes processos. Com exceção do molde em silício, os demais experimentos não foram realizados em sala limpa. Ainda assim, os resultados são promissores.

As seções seguintes resumem os resultados obtidos para os processos e lança algumas perspectivas.

Produção de Microcanais em Poliéster

Devido às dimensões envolvidas na fabricação de microcanais, o uso de máscaras específicas para microeletrônica é opcional, já que o fotolito utilizado para fins gráficos atende as atuais necessidades. Vale lembrar que, devido aos novos processos de produção destes fotolitos, não há necessidade de que o projetista disponha de recursos gráficos avançados: basta projetar a máscara em programas para

CAD e enviar o arquivo direto para empresas de produção gráfica, que retornam o fotolito em muito pouco tempo (no mesmo dia ou no seguinte).

A produção da lâmina de silício com os moldes dos microcanais é ainda uma etapa dependente de laboratórios específicos para esta finalidade. Porém, no presente trabalho, foi utilizado um processo relativamente simples e que poderia, em casos realmente necessários, ser adaptado a laboratórios mais modestos.

A produção de peças em resina de poliéster isoftálica é uma estratégia de baixo custo e algo diferente de outras estratégias encontradas na literatura. Ao passo que, no presente processo, uma peça rígida de poliéster é prensada contra uma manta flexível de silicone, outros autores propõem a construção de peças com maior ou menor flexibilidade que se contrapõem a placas rígidas e lisas. A flexibilidade das partes apresenta a vantagem de facilitar a vedação dos microcanais; por outro lado, pode comprometer a reprodutibilidade dimensional, caso as condições mecânicas de posicionamento das partes sejam alteradas. Este problema foi, no presente trabalho, parcialmente compensado pelo uso de um dispositivo simples e sem parte móveis para ajustes.

O problema da desmoldagem foi melhor resolvido pela incorporação de um agente desmoldante (óleo de silicone) diretamente na composição da resina. A principal desvantagem desta estratégia foi a perda de transparência da resina.

Toner como Resiste para Corrosão de Vidro

Embora a construção de microcanais em vidro necessite ainda de uma etapa não abordada no presente trabalho que é a soldagem vidro-vidro, o processo

proposto representa uma alternativa muito atraente, haja vista a rapidez e simplicidade com que o projeto em CAD é transformado em lâmina corroída.

Nossos resultados mostram que, embora o toner utilizado para impressora LaserJet 6L não tenha sido projetado para a finalidade dada, a película gerada suporta o processo de corrosão por ácido fluorídrico em extensão comparável à de fotoresistes específicos.

Vale lembrar que a resolução obtida por este processo é naturalmente inferior àquela utilizando molde em silício ou máscaras em metal. Em nossa visão, esta estratégia poderá ser bastante útil no desenvolvimento de protótipos e produção em pequena escala de dispositivos microcanais simples e que não requeiram alta definição.

Perspectivas

Devido à exigüidade de tempo, não foi ainda possível completar todo o processo de produção e utilização de microcanais pelos processos propostos. Para tanto, seria necessário o desenvolvimento de projetos específicos como sistemas para eletroforese capilar, ou outra técnica, o que envolveria também a criação de sistemas de controle e detecção.

Devido à baixa transparência dos materiais utilizados na produção de microcanais em poliéster, estes dispositivos devem ser mais apropriados para estratégias não ópticas de detecção, como eletroquímica ou espectrometria de massas. Nosso grupo de pesquisa tem atuado nestas duas últimas áreas e poderia se valer dos processos desenvolvidos.

Outra possibilidade a ser estudada no futuro é a aplicação de uma camada fina de poli(tetrafluoro etileno) à superfície de silício no intuito de diminuir a adesão conferindo o caráter hidrofóbico necessário a superfície [82].

Outro aspecto que poderia ser explorado seria o processo de soldagem vidro-vidro. Realizamos alguns testes iniciais que sugerem ser possível obter esta soldagem com o uso de silicato de etila (TEOS) à temperatura ambiente por um processo sol-gel. No entanto, devido ao estágio ainda imaturo desta tecnologia, esta parte do trabalho não foi incluída na presente dissertação.

Da mesma forma, um outro processo bastante interessante de fabricação de microestruturas desenvolvido durante o período não foi relatado. Isto se deve à perspectiva de obtenção de patente, a qual está no presente momento sendo financiada pela FAPESP (processo n° 2001/00881-0).

É importante observar que o relativo sucesso alcançado pelas propostas de simplificação e redução de custos que nortearam este projeto não implica afirmar que os processos normalmente utilizados em microeletrônica sejam supérfluos e desnecessariamente caros. Em nosso modo de ver, o sucesso alcançado por este trabalho se deve, em parte, ao relativo atraso da área de microfabricação para dispositivos de interesse químico, quando comparado ao estágio atual da microeletrônica. Em outras palavras, além da grande diferença nas dimensões físicas necessárias em cada área, hoje, a simples construção de microcanais em um único tipo de material já é o suficiente para atender as necessidades de desenvolvimento de novos métodos analíticos.

Obviamente, com o passar do tempo, o desenvolvimento da área de microfluídica e a necessidade de integração de múltiplos dispositivos – incluindo

circuitos eletrônicos de controle e detecção – deve elevar os requisitos para que novos processos de fabricação sejam realmente inovadores e úteis para a área de química, assim como já ocorre para a microeletrônica.

Referências Bibliográficas

1. Madou, M.; *Fundamentals of Microfabrication*; CRC Press; Florida, EUA (1997).
2. Lang, W.; *Material Science and Engineering*, **R17** (1996) 1.
3. Fluitman, J.; *Sensors and Actuators*; **A56** (1996) 151.
4. Ohlckers, C.; Jakobsen, H.; *Microelectronics Journal*, **29** (1998) 587.
5. Maboudian, R.; *Surface Science Reports*; **30** (1998) 207.
6. Zhang, X.; Jiang, X.N.; Sun, C.; *Sensors and Actuators*; **77** (1999) 149.
7. Fintschenko, Y.; Berg, A.; *Journal of Chromatography*, **891** (1998) 3.
8. Lochel, B.; Maciossek, ^a; Quenzer, H.J.; Wagner, B.; *J. Electrochem. Soc.*; **143** (1996) 237.
9. Romankiw, L.T.; *Electrochimica Acta*; **42** (1997) 2985.
10. Terry, S.C.; Angell, J.B.; Jerman, J.H.; *IEEE*; **26** (1979) 1880.
11. Richter, K.; Orfert, M.; Howitz, S.; Thierbach, S.; *Surface and Coatings Technology*; **116-119** (1999) 461.
12. Blankenstein, G.; Larsen, U.D.; *Biosensors & Bioelectronics*; **13** (1998) 427.
13. Manz, A.; *Chimia*; **50** (1996) 140.
14. Harrison, J.D.; Manz, A.; Fan, Z.; Ludi, H.; Widmer, H.M.; *Anal. Chem.*; **64** (1992) 1926.
15. Harrison, J.D.; Manz, A.; Fan, Z.; Effenhauser, C.S.; *Science*; **261** (1993) 895.
16. Petersen, K.; *Sensors and Actuators*; **A56** (1996) 143.
17. Figeys, D.; Ocata, M.D.S.; Pinto, D.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 330A.
18. Kolesar, E.S.; *IEEE*; **21** (1998) 324.

19. Loew, H.; Ehrfeld, W.; *Electrochimica Acta*, **44** (1999) 3679.
20. Deng, T.; Arias, F.; Ismagilov, R.F.; Kenis, P.J.A.; Whitesides, G.M.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 645.
21. Nicolau, D.E.; Phillimore, J.; Cross, R.; Nicolau, D.V.; *Microelectronic Journal*; **31** (2000) 611.
22. Suzuki, H.; *Materials Science and Engineering*; **12** (2000) 55.
23. Tavares, M. F.; *Química Nova*; **19** (1996) 173.
24. Tagliaro, F.; Manetto, G.; Crivellente, F.; Smith, F. P.; *Forensic Science International*; **92** (1998) 75.
25. Effenhauser, S.C.; Manz, A.; Widmer, H.M.; *Anal. Chem.*; **65** (1993) 2637.
26. Seiler, K.; Harrison, D.J.; Manz, A.; *Anal. Chem.*; **65** (1993) 1481.
27. Manz, A.; Graber, N.; Widmer, H.M.; *Sensors and Actuators*; **B1** (1990) 224.
28. Manz, A.; Fettingner, J.C.; Verpoorte, E.; Ludi, H.; Widmer, H.M.; Harrison, D.J.; *Trends Anal. Chem.*; **10** (1991) 144.
29. Jacobson, S.C.; Hergenroder, R.; Koutny, L.B.; Ramsey, M.J.; *Anal. Chem.*; **66** (1994) 2369.
30. Jacobson, S.C.; Ramsey, J.M.; *Anal. Chem.*; **69** (1997) 3212.
31. Jacobson, S.C.; Hergenroder R.; Koutny, L.B.; Ramsey, J.M.; *Anal. Chem.*; **66** (1994) 1114.
32. Carlsson, K.; Jacobsen, H.S.; Jensen, A. L.; Stentrom, T.; Karlberg, B.; *Analytica Chimica Acta*; **354** (1997) 35.
33. Fang, Q.; Wang, F.R.; Wang, S.L.; Liu, S.S.; Xu, S.K.; Fang, Z.L.; *Analytica Chimica Acta*; **390** (1999) 27.
34. Fu, C.G.; Fang, Z.L.; *Analytica Chimica Acta*; **422** (2000) 71.

35. Andreev, V.P.; Kamenev, A.G.; Popov, N.S.; *Talanta*, **43** (1996) 909.
36. Jacobson, S.C.; Hergenroder, R.; Koutny, L.B.; Warmack, R.J.; Ramsey, J.M.; *Anal. Chem.*; **66** (1994) 1107.
37. Paegel, B.M.; Hutt, L.D.; Simpson, P.C.; Mathies, R.A. ; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 3030.
38. Lockyear, L.L.S.; Colyer, C.L.; Fan, Z.H.; Roy, K.I.; Harrison, D.J.; *Electrophoresis*; **20** (1999) 529.
39. Macounová, K.; Cabrera, C.R.; Holl, M.R.; Yager, P.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 3745.
40. Papautsky, I.; Brazzle, J.; Ameer, T.; Frazier, A. B.; *Sensors and Actuators*; **73** (1999) 101.
41. Jacobson, S.C.; Mcknight, T.E.; Ramsey, J.M.; *Anal. Chem.*; **71** (1999) A1.
42. Gosch, M.; Blom, H.; Holm, J.; Heino, T.; Rigler, R.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 3260.
43. Ermakov, S.V.; Jacobson, S.C.; Ramsey, J.M.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 3512.
44. Bianchi, F.; Ferrigno, R.; Girault, H.H.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 1987.
45. Zhang, B.; Liu, H.; Karger, B.L.; Forest, F.; *Anal. Chem.*; **71** (1999) A1./
Kaniansky, D.; Masar, M.; Bieliková, J.; Iványi, F.; Eisenbeiss, F.; Stanislawski, B.; Grass, B.; Neyer, A.; Johnck, M.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 3596.
46. Fluri, K.; Fitzpatrick, G.; Chiem, N.; Harrison, D.J.; *Anal. Chem.*; **68** (1996) 4285.
47. Liu, Y.; Foote, R.S.; Jacobson, S.C.; Ramsey, R.S.; Ramsey, J.M.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 4608.
48. Gottschlich, N.; Culbertson, C.T.; Mcknight, T.E.; Jacobson, S.C.; Ramsey, J.M.; *Journal of Chromatography*; **745** (2000) 243.
49. Bao, J.J.; *Journal of Chromatography*; **B699** (1997) 463.

50. Mazereeuw, M.; Best, C.M.; Tjaden, U.R.; Irth, H.; Greef, J.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 3881.
51. Ramsey, R.S.; Ramsey, J.M.; *Anal. Chem.*; **69** (1997) 1174.
52. Xue, Q.; Foret, F.; Dunayevskiy, P.M.; McGruer, N.E.; Karger, B.L.; *Anal. Chem.*; **69** (1997) 426.
53. Licklider, L.; Wang, X.Q.; Desai, A.; Tai, Y.C.; Lee, T.D.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 367.
54. Lazar, J.M.; Ramsey, R.S.; Jacobson, S.C.; Foote, R.S.; Ramsey, J.M.; *Journal of Chromatography*; **892** (2000) 195.
55. Jacobson, S.C.; Ramsey, J.M.; *Journal of Chromatography*; **745** (2000) 243.
56. Huang, Z.; Munro, N.; Huhmer, A.F.R.; Landers, J.P.; *Anal. Chem.*; **71** (1999) 5309.
57. Mangru, S.D.; Harrison, D.J.; *Electrophoresis*; **19** (1998) 2301.
58. Liang, Z.; Chiem, N.; Ocvirk, G.; Tang, T.; Fluri, K.; Harrison, D.J.; *Anal. Chem.*; **68** (1996) 1040.
59. Wang, J.; Tian, B.; Sahlin, E.; *Anal. Chem.*; **71** (1999) A1. / Keller, O.C.; Buffle, J.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 936.
60. Lapos, J.A.; Ewing, A.G.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 4598.
61. Hilmi, A.; Luong, J.H.T.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 4677.
62. Liu, Z.; Niwa, O.; Kurita, R.; Horiuchi, T.; *Journal of Chromatography*; **891** (2000) 149.
63. Wang, J.; Chatrathi, M.P.; Tian, B.; *Analytica Chimica Acta*; **416** (2000) 9.
64. Jiang, G.; Attiya, S.; Ocvirk, G.; Lee, W.E.; Harrison, D.J.; *Biosensors & Bioelectronics*; **14** (2000) 861.

65. Hashimoto, M.; Tsukagoshi, K.; Nakajima, R.; Kondo, K.; Arai, A.; *Journal of Chromatography*; **867** (2000) 271.
66. Wolley, A.T.; Lao, K.; Glazer, A.N.; Mathies, R.A.; *Anal. Chem.*; **70** (1998) 684.
67. Ball, J.C.; Scott, D.L.; Lumpp, J.K.; Daunert, S.; Wang, J.; Bachas, L.G.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 497.
68. Rodriguez, I.; Zhang, Y.; Lee, H.K.; Li, S.F.Y.; *Journal of Chromatography*; **781** (1997) 287.
69. Polson, N. A.; Hayes, M. A.; *Anal. Chem.*; **71** (1999) A1.
70. Locascio, L.E.; Perso, C.E.; Lee, C.S.; *Journal of Chromatography*; **857** (1999) 275.
71. Soper, S.A.; Ford, S.M.; Qi, S.; MacCarley, R.L.; Kelly, K.; Murphy, M.C.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 643.
72. Rossier, J.S.; Roberts, M.A.; Ferrigno, R.; Giraut, H.H.; *Anal. Chem.*; **71** (1999) 4294.
73. Wang, S.C.; Morris, M.D.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 1448.
74. Barker, S.L.R.; Tarlov, M.J.; Canavan, H.; Hickman, J.J.; Locascio, L.E.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 4899.
75. Sassi, A.P.; Paulus, A.; Cruzado, I.D.; Bjornson, T.; Hooper, H.H.; *Journal of Chromatography*; **894** (2000) 203.
76. Erickson, B.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 320.
77. Becker, H.; Heim, U.; *Sensors and Actuators*; **83** (2000) 130.
78. Effenhauser, C.S.; Bruin, G.J.M.; Paulus, A.; Ehrat, M.; *Anal. Chem.*; **69** (1997) 3451.
79. Chan, H.J.; Timperman, A.T.; Qin, D.; Aebersold, R.; *Anal. Chem.*; **71** (1999) 4437.

80. Chen, Y.H.; Wang, W.C.; Young, K.C.; Chang, T.T.; Chen, S.H.; *Clinical Chemistry*; **45:11** (1999) 1938.
81. Hosokawa, K.; Fujii, T.; Endo, I.; *Anal. Chem.*; **71** (1999) 4781.
82. Smith, B.K.; Sniegowski, J.J.; LaVigne, G.; Brown, C.; *Sensors and Actuators*; **70** (1998) 159.
83. Guérin, L.; Schaer, M.A.; Sachot, R.; Dutoit, M.; *Sensors and Actuators*; **52** (1996) 156.
84. Buckley, A.M.; Greenblatt, M.; *Journal of Chemical Education*; **71** (1994) 599.
85. Gosele, U.; Tong, Q.Y.; Shumacher, A.; Krauter, G.; Reiche, M.; Plóßl, A.; Kopperschmidt, P.; Lee, T.H.; Kim, W.J.; *Sensors and Actuators*; **74** (1999) 161.
86. Sayah, A.; Cueni, D.S.T.; Gijs, M.A.M.; *Sensors and Actuators*; **84** (2000) 103.
87. Wang, H.Y.; Foote, R.S.; Jacobson, S.C.; Scneibel, J.H.; Ramsey, J.M.; *Sensors and Actuators*; **45** (1997) 199.
88. Khandurina, J.; Jacobson, S.C.; Waters, L.C.; Foote, R.S.; Ramsey, J.M.; *Anal. Chem.*; **71** (1999) 1815.
89. Chiem, N.; Shultz, L.L.; Andersson, P.; Skinner, C.; Harrison, D.J.; *Sensors and Actuators*; **63** (2000) 147.
90. Bradley, D.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 2.
91. Kutter, J.; *Trends in Analytical Chemistry*; **19** (2000) 352.
92. Figeys, D.; Ocata, M.D.S.; Pinto, D.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 350.
93. Rossier, J.S.; Schwarz, A.; Reymond, F.; Ferrigno, R.; Bianchi, F.; Girault, H.H.; *Electrophoresis*; **20** (1999) 727.
94. Hutt, L.D.; Glavin, D.P.; Bada, J.L.; Mathies, R.A.; *Anal. Chem.*; **71** (1999) 4000.

95. Ueda, M.; Nakanishi, H.; Tabata, O.; Baba, Y.; *Material Science and Engineering*, **12** (2000) 33.
96. Kido, H.; Maquieira, A.; Hammock, B.D.; *Analytica Chimica Acta*, **411** (2000) 1.
97. Munro, N.J.; Huang, Z.; Finegold, D.N.; Landers, J.P.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 2765.
98. Solano, O.S.; Schmalzing, D.; Kountny, L.; Buonocore, S.; Adourian, A.; Matsudaira, P.; Ehrlich, D.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 3129.
99. Gershman, R.; Wallace, R.A.; *Acta Astronautica*, **45** (1999) 329.
100. Sanders, G.H.W.; Manz, A.; *Trends in Analytical Chemistry*, **19** (2000) 364.
101. Xu, C.; Wang, Y.; Cao, M.; Lu, Z.; *Electrophoresis*, **20** (1999) 1829.
102. Soper, S.A.; Ford, S.M.; Xu, Y.; Qi, S.; Mcwhorter, S.; Lassiter, S.; Patterson, D.; Bruch, R.C.; *Journal of Chromatography*, **853** (1999) 107.
103. Koutny, L.; Schmalzing, D.; Solano, O.S.; Difrawy, S.E.; Adourian, A.; Buonocore, S.; Abbey, K.; McEwan, P.; Matsudaira, P.; Ehrlich, D.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 3388.
104. Li, J.; Kelly, J.F.; Chermushevich, I.; Harrison, D.J.; Thibault, P.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 599.
105. Gutens, G.; Cauwenberghe, K.V.; De Boeck, G.; Maes, R.; Tjaden, U.R.; Greef, J.; Highley, M.; Oosterom, A.T.; Bruijin, E.A.; *Journal of Chromatography*, **739** (2000) 139.
106. Lindner, E.; Buck, R.P.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 336 A.
107. Wallenborg, S.R.; Bailey, C.G.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 1872.
108. Sato, K.; Tokeshi, M.; Odake, T.; Kimura, H.; Ooi, T.; Nakao, M.; Kitamori, T.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 144.

109. Wang, J.; Chatrathi, P.; Tian, B.; Polsky, R.; *Anal. Chem.*; **72** (2000) 2514.
110. Kricka, L.J.; Nozaki, O.; Heyner, S.; Garside, W.T.; Wilding, P.; *Clinical Chemistry*; **39** (1993) 1994.
111. Colyer, C.L.; Mangru, S.D.; Harrison, D.J.; *Journal of Chromatography*; **781** (1997) 271.
112. Kminek, G.; Bada, J.L.; Botta, O.; Glavin, D.P.; Grunthaner, F.; *Planetary and Space Science*; **48** (2000) 1087.
113. Moore, A.W.; Jacobson, S.C.; Ramsey, J.M.; *Anal. Chem.*; **67** (1995) 4184.
114. Woolley, A.T.; Sensabaugh, G.F.; Mathies, R.A.; *Anal. Chem.*; **69** (1997) 2181.
115. Chiem, N.H.; Harrison, D.J.; *Electrophoresis*; **19** (1998) 3040.
116. Ramseier, A.; Heeren, F.; Thormann, W.; *Electrophoresis*; **19** (1988) 2967.
117. Rodriguez, I.; Lee, H.K.; Li, S.F.Y.; *Electrophoresis*; **20** (1999) 118.
118. Schmalzing, D.; Koutny, L.; Solano, O.S.; Adourian, A.; Matsudaira, P.; Ehrlich, D.; *Electrophoresis*; **20** (1999) 3066.
119. Woolley, A.T.; Hadley, D.; Landre, P.; Mello, A.J.; Mathies, R.A.; Northrup, M.A.; *Anal. Chem.*; **68** (1996) 4081.
120. McCreedy, *Trends in Analytical Chemistry*; **19** (2000) 396.
121. Nagel, D.J.; *Surface and Coatings Technology*; **103-104** (1998) 138.
122. Thompson, L.F.; Willson, C.G.; Bowden, M.J., Introduction to Microlithography, 2nd ed., Washington, ACS (1994).
123. Hosokawa, K.; Fujii, T.; Endo, I.; *Anal. Chem.*; **71** (1999) 4781.
124. Chen, Y.; Wang, W.; Young, K.; Chang, T.; Chen, S.; *Clinical Chemistry*; **45** (1999) 1938.

125. Chan, J.H.; Timperman, A.T.; Qin, D.; Aebersold, R.; *Anal. Chem.*; **71**, (1999), 4437.
126. Becker, H.; Heim, U.; *Sensors and Actuators*; **83**, (2000), 130.
127. Barker, S., L., R.; Tarlov, M., J.; Canavan, H.; Hickman, J., J.; Locascio, L., E.; *Anal. Chem.*; **72**, (2000), 4899.
128. Soper, S., A.; Ford, S., M.; Qi, S.; McCarley, R., L.; Kelly, K.; Murphy, M., C.; *Anal. Chem.*; **72**, (2000), 643A.
129. Deng, T.; Wu, H.; Brittain, S., T.; Whitesides, G., M.; *Anal. Chem.*; **72**, (2000), 3176.
130. Silva, J.A.F.; *Detecção condutométrica sem contato (oscilométrica) para eletroforese capilar de zona e cromatografia micelar eletrocinética*, Tese de doutorado; Instituto de Química da Universidade de São Paulo; São Paulo (2001).
131. Hewlett Packard, HP Laser Jet Cartridge C3906A, Material Safety Data Sheet (1999).
132. Vogel, A.I.; *Análise Química Quantitativa*, 5nd ed., Rio de Janeiro, Guanabara Koogan (1992).

Anexo I

Relatório da Avaliação do Fotolito

Estudo das máscaras

Marcelo Silva Guimarães

A partir do fotolito foram retiradas imagens utilizando o microscópio óptico (campo claro), com o objetivo de determinar a menor distância entre linhas que a impressora consegue fazer. As máscaras foram feitas no Corel Draw com uma largura de linha de 0.001 mm.

Máscara 80

Distância entre linhas

Pode-se observar na figura A B e C as distâncias entre linhas empregadas nos padrões feitos para teste.

Figura A: Distância entre linhas nominal.

Figura B: Detalhe 1 indicando a distância entre linhas nominal.

Figura B: Detalhe 2 indicando a distância entre linhas nominal.

Distância Nominal: 512um

<i>medida</i>	<i>Distância(um)</i>
1	516.66
2	519.99
3	513.29

Figura 1: Medida da distância entre linhas: $d=516.65$

Distância Nominal: 256um

<i>medida</i>	<i>Distância(um)</i>
1	256.66
2	263.33
3	263.31

Figura 2: Medida da distância entre linhas: $d=261.10$

Distância Nominal: 128um

<i>medida</i>	<i>Distância(um)</i>
1	126.65
2	133.32
3	123.32

Figura 3: Medida da distância entre linhas: $d=127.76$

Distância Nominal: 64μm

<i>medida</i>	<i>Distância(um)</i>
1	60.09
2	73.33
3	66.66

Figura 4: Medida da distância entre linhas: $d=66.69$

Distância Nominal: 64μm

<i>medida</i>	<i>Distância(um)</i>
1	59.98
2	61.64
3	68.31

Figura 5: Medida da distância entre linhas: $d = 63.31$

Distância Nominal: 32um

<i>medida</i>	<i>Distância(um)</i>
1	29.92
2	30.75
3	29.92

Figura 6: Medida da distância entre linhas: $d = 30.19$

Conclusões:

Observa-se que a impressora consegue uma boa resolução no posicionamento até trinta um de distância entre linhas. Para valores menores começa haver sobreposição das linhas. No Gráfico abaixo há uma comparação entre o valor nominal e o real, para distância entre linhas:

Gráfico Comparado a distancia real com a nominal.

Largura das linhas

Largura Nominal: 1um

<i>medida</i>	<i>Distância(um)</i>
1	18.33
2	26.66
3	28.32
4	16.66
5	14.99
6	18.33
7	23.32
8	16.66
9	16.66
10	18.33
11	18.33
12	14.99

Figura 7: Medida da largura das linhas: $d = 19.30$

Largura Nominal: $2\mu m$

<i>medida</i>	<i>Distância(um)</i>
1	14.99
2	23.32
3	26.66
4	14.99
5	16.66
6	24.99
7	24.99
8	16.66
9	14.99
10	16.66

Figura 8: Medida da largura das linhas: $d = 19.49$

Largura Nominal: 4um

<i>medida</i>	<i>Distância(um)</i>
1	16.66
2	23.32
3	24.99
4	23.32
5	16.66
6	26.66
7	26.66
8	14.99
9	16.66
10	16.66

Figura 9: Medida da largura das linhas: $d=20.66$

Largura Nominal: 8um

<i>medida</i>	<i>Distância(um)</i>
1	26.66
2	36.65
3	26.66
4	26.66
5	24.99
6	26.66
7	34.99
8	28.32

Figura 10: Medida da largura das linhas: $d=28.95$

Largura Nominal: 16 μ m

<i>medida</i>	<i>Distância(um)</i>
1	38.32
2	36.65
3	39.98
4	28.32
5	36.65
6	33.32
7	34.99

Figura 11: Medida da largura das linhas: $d=35.46$

Largura Nominal: 32 μ m

<i>medida</i>	<i>Distância(um)</i>
1	46.65
2	56.64
3	59.98
4	58.31
5	46.65
6	48.31

<i>medida</i>	<i>Distância(um)</i>
7	51.65
8	41.65

Figura 12: Medida da largura das linhas: $d=51.23$

Largura Nominal: 64um

<i>medida</i>	<i>Distância(um)</i>
1	66.64
2	66.64
3	64.97
4	74.97
5	76.64
6	74.97

Figura 13: Medida da largura das linhas: $d=70.81$

Largura Nominal: 128um

<i>medida</i>	<i>Distância(um)</i>
1	149.94
2	146.61
3	148.27
4	149.94

Figura 14: Medida da largura das linhas: $d=148.69$

Largura Nominal: 256μm

<i>medida</i>	<i>Distância(um)</i>
1	278.22
2	276.56

Figura 15: Medida da largura das linhas: $d=277.39$

Conclusões:

Verifica-se que a largura mínima da linha é de 20μm. Como pode se observar no gráfico comparativo abaixo.

Grafico Medida Nominal X Medida Real

Gráfico Comparado a largura real com a nominal.

Anexo II

Programas Utilizados

Programas Desenvolvidos

```
Program EletroforeseCapilar_V9;

Uses
  DOS, CRT, EC, Graficos;
Var
  Equip : CE;
  W1, W2, W3, W4, W5, W6, W7, W8 : Janela;
  Arq : Text;
  Nome : String;
  s,AuxNome : String[10];
  Cont : Integer;
  TempoMin, ATDouble, AtInj,TMaximo,ITelaMax,DetTelaMax,
  i, v, temp, h, FundoEscala, VDouble : Double ;
  v0, t : Word;
  tempo0 : LongInt;
  ModoInjecao : Char;
  Tecla,Tecla2 : Char;
  Polaridade, G, GCorrente : Byte;

Function GetTempo : LongInt;
var hora, minuto, segundo, seg100 : Word;
Begin
  GetTime(hora,minuto,segundo,seg100);
  GetTempo := LongInt(hora) * 360000 +           { 3600 * 100 }
              LongInt(minuto) * 6000 +          { 60 * 100 }
              LongInt(segundo) * 100 +
              LongInt(seg100) - tempo0;
End;

Procedure ZeraCronometro;
Begin
  tempo0 := GetTempo;
End;

BEGIN
  G := 3; { Ganho do conversor A/D }
  GCorrente := 3; { Ganho leitura de corrente }
  TMaximo := 20.0; { Tempo maximo de tela em minutos }
  ITelaMax := 20.0; { Fundo de escala - janela de corrente }
  DetTelaMax := 4095.0; { Fundo de escala - janela do detector }
  Case G of
    0 : FundoEscala := 5.0;
    1 : FundoEscala := 2.5;
    2 : FundoEscala := 1.25;
    3 : FundoEscala := 0.625;
    4 : FundoEscala := 0.3125;
  end;
  Repeat
    ClrScr;
    TextColor(LightRed);
    WriteLn('*** Programa de Aquisicao de Dados Para Eletroforese Capilar ***');
    WriteLn;
    WriteLn('Escolha a Opcao : ');
    WriteLn;
    TextColor(10);Write('I');TextColor(LightRed);WriteLn('niciar Aquisicao');
    TextColor(10);Write('P');TextColor(LightRed);WriteLn('arametros');
    TextColor(10);Write('S');TextColor(LightRed);WriteLn('air');
    NormVideo;
    Tecla := UpCase(ReadKey);
    Case Tecla of
      'P' : Begin
        Repeat
          ClrScr;
          TextColor(LightRed);
          WriteLn('*** Parametros ***');
          WriteLn;WriteLn;
          TextColor(10);Write('G');TextColor(LightRed);WriteLn('anho',' {' ,G,' }');
```

```

        TextColor(10);Write('T');TextColor(LightRed);WriteLn('empo de tela maximo','
{' ,TMaximo:2:0,'}');
        TextColor(10);Write('C');TextColor(LightRed);WriteLn('orrente maxima (tela)');
        TextColor(10);Write('R');TextColor(LightRed);WriteLn('esposta maxima do detector');
        TextColor(LightRed);Write('G');TextColor(10);Write('a');TextColor(LightRed);
        WriteLn('nho de Corrente',' {' ,GCorrente,'}');
        TextColor(10);Write('V');TextColor(LightRed);WriteLn('oltar');
        Tecla2 := UpCase(ReadKey);
        Case Tecla2 of
            'G' : Begin
                WriteLn('Entre com o valor do ganho (0 a 4)');
                ReadLn(G);
            End;
            'T' : Begin
                WriteLn('Entre com o valor do tempo de tela maximo');
                ReadLn(TMaximo);
            End;
            'C' : Begin
                WriteLn('Entre com o valor da corrente maxima (em microamperes)');
                ReadLn(ITelaMax);
            End;
            'R' : Begin
                WriteLn('Entre com o valor maximo de resposta do detector (4095 maximo)');
                ReadLn(DetTelaMax);
            End;
            'A' : Begin
                WriteLn('Entre com o valor do ganho de corrente (0 a 4)');
                ReadLn(GCorrente);
            End;
            'V' : ;
        end;
        Until Tecla2 = 'V';
        NormVideo;
    End;

'I' : Begin
    tempo0 := 0;
    { -----Inicia Interface PCL----- }
    Equip.Iniciar;
    ClrScr;
    { -----Entrada de Dados----- }

    Write('Nome do arquivo: ');
    ReadLn(Nome);
    AuxNome := Nome;
    AuxNome := Concat(AuxNome,'.dat');
    Nome := Concat('c:\BP\dados\',Nome,'.dat');
    Assign(Arg,Nome);
    Rewrite(Arg);
    WriteLn;
    WriteLn('Alta Tensao aplicada ? (Maximo de 29.0 kV) : ');
    ReadLn(ATDouble);WriteLn;
    If AtDouble<> 0 Then
        Begin
            WriteLn('Polaridade :');
            WriteLn('(0) - Negativa');
            WriteLn('(1) - Positiva');
            ReadLn(Polaridade);
            WriteLn;
        End;

    WriteLn('Tecle <ENTER> para iniciar aquisicao');
    ReadLn;

    { -----Inicia Modo Grafico----- }
    ModoGrafico;

    Cor(10);
    W1.Init(1, 1, 479, 256, 0.0, 0.0, TMaximo, 4095.0, 4);
    W1.TextoXY(410,5,'Detector');
    W2.Init(1, 276, 479, 478, 0, 0.0, TMaximo, 50.0, 4);
    W2.TextoXY(410,5,'Corrente');
    With W3 do
        Begin
            Init(501, 1, 638, 478, 0.0, 0.0, 10.0, 10.0, 4);
            TextoXY(50, 5, 'Parametros');
            TextoXY(5, 50, 'i :'); TextoXY(100, 50, 'uA');

```

```

    TextoXY(5, 100, 'v:'); TextoXY(100, 100, 'kV');
    TextoXY(5, 150, 'T:'); TextoXY(100, 150, 'oC');
    TextoXY(5, 200, 't:'); TextoXY(100, 200, 'min');
    TextoXY(5, 250, 'Det:');
    TextoXY(5, 450, AuxNome);
End;

```

```

Equip.SetAT2(ATDouble,Polaridade);
ZeraCronometro;

```

```

{----- Inicia Aquisicao de dados -----}

```

```

With Equip do
Repeat
    LeDetector(v0,G);
    TempoMin := 1.0*(GetTempo/(100*60));
    LeCorrente2(GCorrente,i);
    LeTemp(temp);
    LeAT2(v);
    VDouble := (2*v0*FundoEscala/4095)-FundoEscala;
    WriteLn(arq,TempoMin:6:4,' ',i);

    With W1 do
    Begin
        Init(1, 1, 479, 256, 0.0, 0.0, TMaximo, DetTelaMax, 4);
        Ponto(TempoMin,v0,15);
        Done;
    End;

    With W2 do
    Begin
        Init(1, 276, 479, 478, 0.0, 0.0, TMaximo, ITelaMax, 4);
        If i < ITelaMax Then Ponto(TempoMin,i,15)
        Else Ponto(Tempomin,ITelaMax,15);
        Done;
    End;

    With W4 do
    Begin
        Init(536, 45, 590, 60, 0.0, 0.0, 1.0, 1.0, 4);
        LimpaJanela;
        Str(i:4:3,s);
        TextoXY(5,5,s);
    End;

    Cor(11);

    With W5 do
    Begin
        Init(536, 95, 590, 110, 0.0, 0.0, 1.0, 1.0, 4);
        LimpaJanela;
        Str(v:3:0,s);
        TextoXY(5,5,s);
    End;

    With W6 do
    Begin
        Init(536, 145, 590, 160, 0.0, 0.0, 1.0, 1.0, 4);
        LimpaJanela;
        Str(temp:4:1,s);
        TextoXY(5,5,s);
    End;

    With W7 do
    Begin
        Init(536, 195, 590, 210, 0.0, 0.0, 1.0, 1.0, 4);
        LimpaJanela;
        Str(TempoMin:4:2,s);
        TextoXY(5,5,s);
    End;

    With W8 do
    Begin
        Init(550, 245, 604, 260, 0.0, 0.0, 1.0, 1.0, 4);
        LimpaJanela;
        Str(V0,s);
        TextoXY(10,5,s);
    End;

```



```

        End;
        Until (TempoMin >= TMaximo) or KeyPressed;
        Close(arg);
        FinalizaModoGrafico;
        Equip.Finalizar;
    end;
    'S' : ;
end;
Until Tecla = 'S';
END.

Unit EC;

Interface

Uses Dos, Crt, {Printer,} PCL;

Type CE = Object
    Cartao : PCL711;
    Indice : Byte;
    Constructor Iniciar;
    Destructor Finalizar;
    Procedure SetAT (Tensao : Double); { AT Glassman }
    Procedure LeCorrente(var i : Double); { AT Glassman }
    Procedure LeAT(var v : Double); { AT Glassman }
    Procedure LeTemp(var t : Double);
    Procedure LeDetector(var det : Word; Ganho : Byte);
    Procedure MotorPasso(Sentido : Byte);
    Procedure DesligaMotorPasso;
    Procedure RetornaCarro;
    Procedure ElevaCarro(h : Double);
    Procedure InGrav(h : Double; Tempo : Real);
    Procedure InEletro(AT : Double; Tempo : Real); { AT Glassman }
    Procedure SetAT2 (Tensao : Double ; Polaridade : Byte); { AT Bertan }
    Procedure LeAT2 (var AT : Double); { AT Bertan }
    Procedure LeCorrente2(Ganho : Byte; var i : Double); { AT Bertan }
    Function LeCanal7(Ganho : Byte) : Word;
    Procedure InEletro2(AT : Double; Pol : Byte; Tempo : Real); { AT Bertan }
    {Private}
end;

Procedure Espera(TEspera : Real); { TEspera em segundos }

type
    Vetor = array[1..8] of Integer;
const
    DOutPut: Vetor = ((1), (5), (4), (6), (2), (10), (8), (9));

implementation

Constructor CE.Iniciar;
Begin
    Cartao.Init(0);
    Indice := 1;
    Cartao.DigOut(0, 'L');
End;

Destructor CE.Finalizar;
Begin
    Cartao.Done;
End;

Procedure CE.SetAT (Tensao : Double);
Begin
    If Tensao > 29.0 Then Tensao := 29.0;
    Cartao.DA(Round(Tensao*1000/7.164835165));
End;

Procedure CE.LeCorrente(var i : Double);
Begin
    Cartao.SetCanal(3);
    Cartao.SetGanho(4);
    i := 0.012*Cartao.ADAvg(100) - 24.8392; { Com curva de calibracao em 18/04/98 }
    { Vx = 0.00015W-0.31049 }
    { levantada em G4 - i em microamperes }
    { Ajuste antigo } { i := 400*(ADAVg(50)-2047.5)/2047.5; }

```

```

End;

Procedure CE.LeAT(var v : Double);
Begin
  Cartao.SetCanal(7);
  Cartao.SetGanho(0);
  v := 15.0*(Cartao.ADAvg(100)-2047.5)/684.0; { v em kV }
End;

Procedure CE.LeTemp(var t : Double); { t em oC }
Begin
  Cartao.SetCanal(4);
  Cartao.SetGanho(0);
  t := 0.0212*Cartao.ADAvg(100) - 38; { Com curva de calibracao em 20/04/98 }
  { T = 0.0212*W - 39.382622 }
  { Ajuste antigo } { t := 25.0*(ADAVg(50)-2047.5)/1024.5; }
End;

Procedure CE.LeDetector(var Det : Word; ganho : Byte);
Begin
  Cartao.SetCanal(0);
  Cartao.SetGanho(Ganho);
  Delay(1);
  Det := Cartao.ADAvg(5000);
End;

Procedure CE.MotorPasso(Sentido : Byte);
{-----}
{- Sentido - 0 : Horario , 1 : Anti horario. -}
{-----}
Const
  DelayTime = 10;

Begin
  If Sentido = 0 Then
    Begin

    End;
    Cartao.DigOut(DOutPut[Indice], 'L');
    Inc(Indice);
    If Indice > 8 then Indice := 1;

  End;

End;

Procedure CE.DesligaMotorPasso;
Begin
  Cartao.DigOut(0, 'L');
End;

Procedure CE.RetornaCarro;
{-----}
{- -}
{-----}
var
  regs : Registers;
Begin
  { WriteLn(Lst); }
  regs.ah:=5;
  regs.al:=0;
  regs.dl := 13;
  intr (33, regs);
End;

Procedure Mandar (c : char);
var
  regs : Registers;
begin
  regs.ah := 5;
  regs.dl := byte(c);
  intr (33, regs);
end;

Procedure CE.ElevaCarro(h : Double);
{-----}
{- h : Altura em mm. -}

```

```

{- Grafix MTA 80 columnas. Altura : 200 mm (maxima), 13 mm (minima) -}
{-----}

Var
  Lsb, Msb : Byte;
  i, n : Word;

Begin
  RetornaCarro;
  If h > 180.0 then h := 180.0;
  If h < (30.3/2.353) then h := 13.0;
  n := Round(h*2.355-30.3);
  Lsb := n Mod 256;
  Msb := n Div 256;
  { Writeln(Lsb, ' ', Msb, ' ', n); }
  { for i:=1 to 20 do mandar (#32); }
  mandar (#27);
  mandar ('K');
  mandar (Char(Lsb));
  mandar (Char(Msb));
  { Write(Lst, #27, 'K', Char(Lsb), Char(Msb)); } { Esc K - Modo Grafico }
  { For i := 1 to n do Write(Lst, '0'); }
  for i:=1 to n do mandar('0');
End;

Procedure CE.InGrav(h : Double; Tempo : Real);
{-----}
{- h em mm, Tempo em s. -}
{- -}
{- -}
{-----}

Begin
  ElevaCarro(h);
  {Tempo := Tempo*1000;}
  Espera(Tempo);
  RetornaCarro;
End;

Procedure CE.InEletro(AT : Double; Tempo : Real);
{-----}
{- AT em kV, Tempo em s. -}
{- -}
{- -}
{-----}

Begin
  SetAT(AT);
  {Tempo := Tempo*1000;}
  Espera(Tempo);
  SetAT(0);
End;

Procedure CE.SetAT2(Tensao : Double; Polaridade : Byte);
{-----}
{- Procedure SetAT reescrito para operar com a fonte de AT Bertan. -}
{- AT : Potencial aplicado; Pol : Polaridade da fonte : 0 - Neg, 1 - Pos; -}
{- Acesso - Byte : MSB, Bit : D16 (D/O 15). -}
{-----}

Begin
  With Cartao do
  Begin
    If Polaridade = 1 Then DigOut(255, 'M')
    Else DigOut(0, 'M');
    If Tensao > 29.0 Then Tensao := 29.0;
    DA(Round(2.67953 + 0.14512*Tensao*1000));
  end
End;

Procedure CE.LeAT2(var AT : Double);
{-----}
{- Procedure LeAT reescrito para operar com a fonte Bertan. -}
{- -}
{-----}

Begin
  Cartao.SetCanal(2);
  Cartao.SetGanho(0);

```

```

    AT := 30.0*(Cartao.ADAvg(100)-2047.5)/2047.5; { AT em kV }
End;

Procedure CE.LeCorrente2(Ganho : byte; var i : Double);
{-----}
{- Procedure LeCorrente reescrito para operar com a fonte Bertan. -}
{-----}

Begin
    Cartao.SetCanal(3);
    Cartao.SetGanho(Ganho);
    Case Ganho of
        0 : i := 0.19536*(Cartao.ADAvg(100) - 2047.5);
        1 : i := 0.09768*(Cartao.ADAvg(100) - 2047.5);
        2 : i := 0.04884*(Cartao.ADAvg(100) - 2047.5);
        3 : i := 0.02442*(Cartao.ADAvg(100) - 2047.5);
        4 : i := 0.01221*(Cartao.ADAvg(100) - 2047.5);
    end;
End;

Procedure CE.InEletro2(AT : Double; Pol : Byte; Tempo : Real);
{-----}
{- Procedure InEletro reescrito para operar com a fonte de AT Bertan. -}
{- AT : Potencial aplicado; Pol : Polaridade da fonte : 0-Neg, 1-Pos; -}
{- Tempo em segundos. -}
{-----}

Begin
    SetAT2(AT, Pol);
    {Tempo := Tempo*1000;}
    Espera(Tempo);
    SetAT(0);
End;

Function CE.LeCanal7(Ganho : Byte) : Word;
Begin
    Cartao.SetCanal(7);
    Cartao.SetGanho(Ganho);
    LeCanal7 := Cartao.ADAvg(200);
End;

Procedure Espera(TEspera : Real); { TEspera em segundos }
var
    t1, t2 : LongInt;
    Hours, Minutes, Seconds, HundredSeconds : Word;
    Dt : Real;

Begin
    TEspera := TEspera * 100;
    GetTime(Hours, Minutes, Seconds, HundredSeconds);
    t1 := LongInt(Hours) * 360000 + { 3600 * 100 }
        LongInt(Minutes) * 6000 + { 60 * 100 }
        LongInt(Seconds) * 100 +
        LongInt(HundredSeconds);
    Repeat
        GetTime(Hours, Minutes, Seconds, HundredSeconds);
        t2 := LongInt(Hours) * 360000 + { 3600 * 100 }
            LongInt(Minutes) * 6000 + { 60 * 100 }
            LongInt(Seconds) * 100 +
            LongInt(HundredSeconds);
        Dt := 1.0 * (t2 - t1);
    Until Dt >= TEspera;
End;

var
    regs : Registers;

Begin
    regs.dx := 0;
    regs.ah := 1;
    intr (23, regs);
End.

Unit Graficos;
{-----}

```

```

{      Esta Unit possui procedimentos graficos.      }
{-----}
Interface

Uses Graph;

Type Janela = Object
    X1, X2, Y1, Y2 : Word;
    FatorX, FatorY,
    RX1, RX2, RY1, RY2 : Double;
    Constructor Init(TelaX1, TelaY1, TelaX2, TelaY2 : Word;
                    RealX1, RealY1, RealX2, RealY2 : Double;
                    cor : Byte);

    Destructor Done;
    Procedure SetRangeX(RealX1, RealX2 : Double);
    Procedure SetRangeY(RealY1, RealY2 : Double);
    Procedure Ponto(RealX, RealY : Double; Cor : Byte);
    Procedure Linha(RealX1, RealY1, RealX2, RealY2 : Double; Cor : Byte);
    Procedure LinhaPara(RealX, RealY : Double; Cor : Byte);
    Procedure MovePara(RealX, RealY : Double);
    Procedure SetCor(Cor : Byte);
    Procedure TextoXY(TelaX, TelaY : Word; s : String);
    Procedure TextoRealXY(RealX, RealY : Double; s : String);
    Procedure LimpaJanela;
    {Private}
End;
Procedure ModoGrafico;
Procedure FinalizaModoGrafico;
Procedure Cor(Cor : Word);

Implementation

Procedure ModoGrafico;
Var
    GD, GM : Integer;
Begin
    GD := Detect;
    InitGraph(GD, GM, 'c:\tp\');
    if GraphResult <> grOk then Halt(1);
End;

Procedure FinalizaModoGrafico;
Begin
    CloseGraph;
End;

Procedure Cor(Cor : Word);
Begin
    SetColor(Cor);
End;

Constructor Janela.Init(TelaX1, TelaY1, TelaX2, TelaY2 : Word;
                        RealX1, RealY1, RealX2, RealY2 : Double;
                        cor : Byte);
{-----}
{-      Constructor Init      -}
{-      -}
{-      Define um ViewPort com as coordenadas de tela de entrada, ajusta as -}
{-      coordenadas a um range X e Y definido por parametros de entrada e -}
{-      desenha uma moldura em torno da janela com cor definida pelo parametro -}
{-      de entrada. Clip : ClipOn.      -}
{-      -}
{-      Parametros - TelaX1, TelaX2 : X inicial e final, coordenadas de tela -}
{-      TelaY1, TelaY2 : Y inicial e final,      ''      ''      ''      -}
{-      RealX1, RealX2 : Range X      -}
{-      RealY1, RealY2 : Range Y      -}
{-      Cor : Cor da moldura da janela      -}
{-      -}
{-----}

Var
    CorAntiga : Byte;

Begin
    CorAntiga := GetColor;

    X1 := TelaX1; X2 := TelaX2; Y1 := TelaY1; Y2 := TelaY2;
    RX1 := RealX1; RX2 := RealX2; RY1 := RealY1; RY2 := RealY2;

```

```

FatorX := (X2-X1)/(RX2-RX1);
FatorY := (0-(Y2-Y1)/(RY2-RY1));

SetViewPort(0,0,GetMaxX,GetMaxY,ClipOn);
SetColor(Cor);
Rectangle(Pred(TelaX1), Pred(TelaY1), Succ(TelaX2), Succ(TelaY2));
SetViewPort(TelaX1, TelaY1, TelaX2, TelaY2, ClipOn);
SetColor(CorAntiga);

End;

Destructor Janela.Done;
{-----}
{-                      Destructor Done                      -}
{-                      -}
{-      Direciona o ViewPort para a tela total. Clip : ClipOn.      -}
{-----}

Begin
  SetViewPort(0, 0, GetMaxX, GetMaxY, ClipOn);
End;

Procedure Janela.SetRangeX(RealX1, RealX2 : Double);
{-----}
{-                      Procedure SetRangeX                      -}
{-                      -}
{-      Ajusta o Range X para as coordenadas de tela da janela.      -}
{-                      -}
{-      Parametros - RealX1 e RealX2 : Double                      -}
{-----}

Begin
  RX1 := RealX1; RX2 := RealX2;
  FatorX := (X2-X1)/(RX2-RX1);
end;

Procedure Janela.SetRangeY(RealY1, RealY2 : Double);
{-----}
{-                      Procedure SetRangeY                      -}
{-                      -}
{-      Ajusta o Range Y para as coordenadas de tela da janela.      -}
{-                      -}
{-      Parametros - RealY1 e RealY2 : Double                      -}
{-----}

Begin
  RY1 := RealY1; RY2 := RealY2;
  FatorY := (0-(Y2-Y1)/(RY2-RY1));
End;

Procedure Janela.Ponto(RealX, RealY : Double; Cor : Byte);
{-----}
{-                      -}
{-                      -}
{-----}
Var
  Px, Py : Word;

Begin
  SetViewPort(X1, Y1, X2, Y2, ClipOn);
  Px := Round(FatorX*(RealX-RX1) + 0);
  Py := Round(FatorY*(RealY-RY1) + (Y2-Y1));
  PutPixel(Px,Py,Cor);
  MoveTo(Px,Py);
End;

Procedure Janela.Linha(RealX1, RealY1, RealX2, RealY2 : Double; Cor : Byte);
{-----}
{-                      -}
{-                      -}
{-----}
Var
  Px1,Py1,
  Px2,Py2 : Word;
Begin

```

```

    Px1 := Round(FatorX*(RealX1-RX1) + 0);
    Py1 := Round(FatorY*(RealY1-RY1) + (Y2-Y1));
    Px2 := Round(FatorX*(RealX2-RX1) + 0);
    Py2 := Round(FatorY*(RealY2-RY1) + (Y2-Y1));
    SetColor(Cor);
    Line(Px1,Py1,Px2,Py2);
    MoveTo(Px2,Py2);
End;

Procedure Janela.LinhaPara(RealX, RealY : Double; Cor : Byte);
{-----}
{-}
{-}
{-----}

Var
    Px, Py : Word;

Begin
    Px := Round(FatorX*(RealX-RX1) + 0);
    Py := Round(FatorY*(RealY-RY1) + (Y2-Y1));
    SetColor(Cor);
    LineTo(Px,Py);
End;

Procedure Janela.MovePara(RealX, RealY : Double);
{-----}
{-}
{-}
{-----}

Var
    Px, Py : Word;

Begin
    Px := Round(FatorX*(RealX-RX1) + 0);
    Py := Round(FatorY*(RealY-RY1) + (Y2-Y1));
    MoveTo(Px,Py);
End;

Procedure Janela.SetCor(Cor : Byte);
{-----}
{-}
{-}
{-----}

Begin
    SetColor(Cor);
End;

Procedure Janela.TextoXY(TelaX, TelaY : Word; s : String);
{-----}
{-}
{-}
{-----}

Begin
    OutTextXY(TelaX,TelaY,s);
End;

Procedure Janela.TextoRealXY(RealX, RealY : Double ; s : String);
{-----}
{-}
{-}
{-----}

Var
    Px, Py : Word;

Begin
    Px := Round(FatorX*(RealX-RX1) + 0);
    Py := Round(FatorY*(RealY-RY1) + (Y2-Y1));
    OutTextXY(Px,Py,s);
End;

```

```
Procedure Janela.LimpaJanela;  
{-----}  
{- -}  
{- -}  
{-----}  
Begin  
    SetViewPort (X1, Y1, X2, Y2, ClipOn);  
    ClearViewPort;  
End;  
  
End.
```