

## CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO METODOLÓGICO

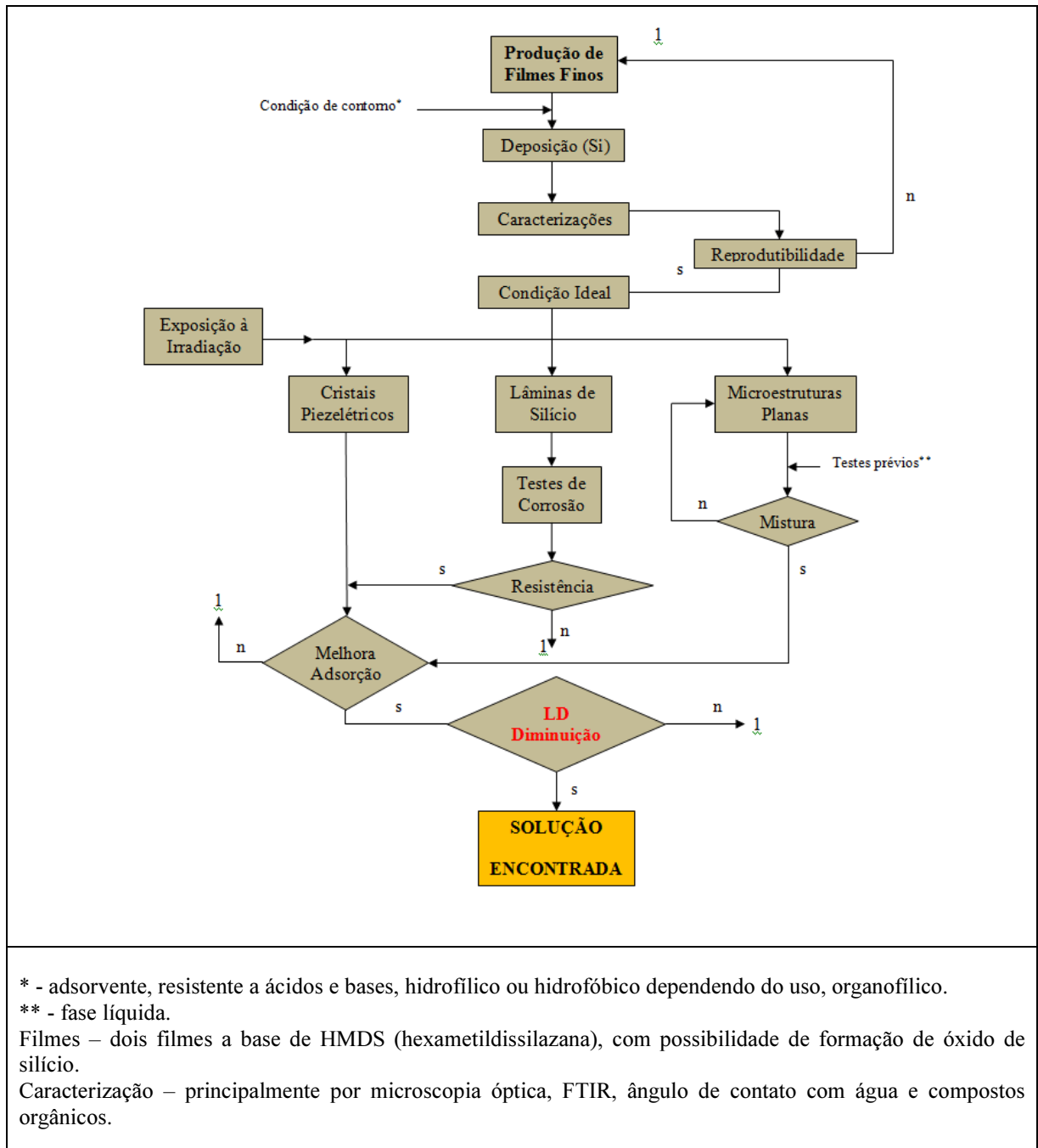
Neste capítulo será descrita a metodologia empregada, assim como as etapas do trabalho proposto, afim da concretização dos objetivos descritos no capítulo 1. Aqui, também será exposta a descrição de todos os materiais e equipamentos utilizados, tanto na simulação, construção e teste de estrutura, como na obtenção dos filmes compósitos e caracterização destes.

### 3.1 ETAPAS DO TRABALHO METODOLÓGICO

A **Figura 3.1** apresenta o fluxograma de decisão usado nesse trabalho. Os filmes a base de HMDS ou HMDS/HFE são obtidos e verifica-se se suas propriedades são adequadas, se sim, obtém mais de uma amostra e em dias distintos, para garantir principalmente a reprodutibilidade. Esses filmes são, em geral, obtidos sobre lâminas de silício, material bem conhecido, com planicidade, etc., o que facilita a caracterização. Essa é a condição denominada “ideal”, ou seja, é a condição em que se obterão os filmes para testes em substratos distintos.

Os filmes são testados quanto à sua resistência a ácidos e bases por dois motivos: se resistentes os filmes podem ser úteis no desenvolvimento de dispositivos para uso em ambientes agressivos e a irradiação pode favorecer o *cross link* em caso de polímeros orgânicos e mudar as características do material, gerando produtos com maior resistência química, mas pouco adsorventes (OEHR, 2003). Como adsorção é a característica importante nesse trabalho, o filme é testado quanto a isso, no caso depositando em PQC para testes de QCM. As estruturas são projetadas, simuladas e testadas em paralelo à produção dos filmes. Algumas são expostas sem filme em sua superfície, para testes da influência da radiação no substrato.

Os filmes com melhores propriedades são obtidos na estrutura e testados quanto ao limite de detecção.



**Figura 3.1** - fluxograma de decisão usado nesse trabalho

Quanto à produção e ao teste das estruturas miniaturizadas têm-se que:

- A escolha do desenho, pelo exposto nos aspectos teóricos, recaiu sobre a cavidade selada já descrita por Carvalho (2008). Enquanto esse autor optou por várias dimensões tanto de largura quanto espessura da cavidade, este trabalho construiu cavidades com dimensão da ordem de 10 mm (adequadas ao PQC) e espessura variável, mas em torno de 250  $\mu\text{m}$ , pois nesse caso já há caminhos preferenciais no fluido, ou seja, a detecção fica dificultada (CARVALHO, 2008).

- Como observado por Silva (2010), a concepção das estruturas tem por base:
  - o escalamento de estruturas macroscópicas;
  - que a construção deve apresentar simplicidade;
  - o baixo custo;
  - dimensões que permitam usinagem com equipamentos convencionais;
  - possibilidade de desmontagem para avaliação das superfícies, assim, as estruturas planares são seladas usando fita dupla face (3M, YR-9767) com 5 µm de espessura.

Quanto à simulação dos desenhos propostos para as estruturas, utilizou-se o programa FEMLAB 3.2®, usaram-se no modelamento as equações de *Navier–Stokes*, fluidos incompressíveis e malha normalmente definida manualmente. A simulação considerou o proposto por Beraldo (2006) e Santos (2006), onde a interação ou não do fluido com as paredes definem a adsorção ou não.

A caracterização das estruturas usou arranjo experimental definido previamente (SILVA, 2010) e bancada. O arranjo permite inserção controlada de amostras em fluidos gasosos e líquidos, é adequado ao uso com traçadores coloridos e filmagem - o que permite visualização do comportamento interno a estrutura, é pequeno, facilmente desmontável. Quando o intuito é averiguar o comportamento do fluido em parte específica da estrutura, a filmagem utiliza microscópio digital de contato, com aumento máximo de 400X. Os resultados obtidos com traçadores são, então, comparados com as simulações. A autora descreve que a construção do sistema requer apenas um compressor de ar (*Precision air pump*, SR-7500, *Aqua One*, *air output* 7500 cm<sup>3</sup>/min, 210 L/h, *outlets twin*, 240 V, vazão de 0,01 mL/min, para água. Para determinar a vazão do fluido gasoso faz-se uso de um bolhometro. As medidas de vazão são feitas tanto sem como com as estruturas.), cronômetro, seringas (BD Tuberculina 0,05 mL ou 1,0 mL) e capilares.

Os testes nas estruturas usaram como traçadores, solução aquosa 0,1% em massa de azul de metileno e outros reagentes listados juntamente com suas propriedades na **Tabela 3.1**. Estes foram adquiridos na Casa Americana, são grau USP (*United States Pharmacopeia*) e foram tingidos com negro de Sudão B. O motivo de se utilizar “óleos” para avaliação da cavidade é que desse modo se observa mais facilmente se houve mistura dos fluxos, uma vez que fluidos são imiscíveis. O uso de glicerol ajuda a verificar a importância de viscosidade, uma vez que este é miscível. No presente caso, exposição à radiação provavelmente aumenta a hidrofobicidade, mas não oleofobicidade, daí a necessidade de testes com “óleos”. Com as

filmagens, além da comparação com as simulações, avaliaram-se também o regime em que o fluido se encontra e a formação de vórtices.

A inserção de traçador ocorre simplesmente pelo uso das seringas, e inserção bem próxima à entrada da estrutura ou ao ponto que se quer analisar, é manual e utiliza uma massa pequena e bem definida do traçador, da ordem de mg ou menor, admitida no menor tempo possível.

**Tabela 3.1** – Reagentes utilizados e suas principais propriedades

Reagente	Composição	Viscosidade (cSt)	Solubilidade em água	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )
Glicerol	propano-1,2,3-triol	650	Miscível	1,26
Óleo mineral	Hidrocarbonetos parafínicos	43	Insolúvel	0,90
Vaselina	Hidrocarbonetos parafínicos	16	Insolúvel	1,10

Testes destas estruturas foram feitos tanto com o filme fino como após exposição à radiação. Os desenhos escolhidos, por simulação, para essa exposição foram reproduzidos por máscara mecânica.

## 3.2 MATERIAIS UTILIZADOS

Quanto aos substratos: a) as laminas de silício foram adquiridas da distribuidora americana de materiais *Silicon Sense*, essas laminas são do tipo P e possuem diâmetro de 3 polegadas, resistividade de  $15 \pm 5 \Omega \cdot \text{cm}$ , orientação cristalina  $\langle 100 \rangle$ , espessura de 300 micrometros e com uma das faces polidas; b) PQC são fornecidos KHS Brasil e têm frequência nominal de 7154112 Hz, diâmetro de 9 mm e c) acrílico foi adquirido em chapas, com espessuras variando entre 2 mm e 10 mm da distribuidora Plastitecnica SA.

Foram usados apenas dois reagentes para a obtenção das amostras. Um dos reagentes é o Hexametildissilazana, organo-silano mais conhecido como HMDS, fornecido pela empresa americana *Hoechst*. O outro reagente químico é o metil-nonafluoro(iso)butil-éter, composto orgânico fluorado mais conhecido como HFE (HFE 7100<sup>®</sup> comercialmente), fornecido pela empresa americana *Merck*. Ambos os reagentes apresentam-se na fase líquida e em grau industrial de pureza.

Foi utilizada água DI (deionizada) para a diluição de alguns compostos, produção de soluções, limpeza de vidrarias e teste de hidrofobicidade/hidrofilicidade. Também foi utilizado gás nitrogênio de grau industrial (AGA, Ltda.) para quebra de vácuo, secagem e limpeza das amostras. Nitrogênio líquido foi usado para remoção do ar presente nos reagentes usados para deposição dos filmes poliméricos no equipamento que trabalha a baixa pressão, mas não o que funciona em pressão atmosférica. Todos os outros reagentes utilizados são grau PA e adquiridos na Casa Americana SA.

### **3.3 DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS PARA PRODUÇÃO DE AMOSTRAS**

#### **3.3.1 EQUIPAMENTOS DE PLASMA**

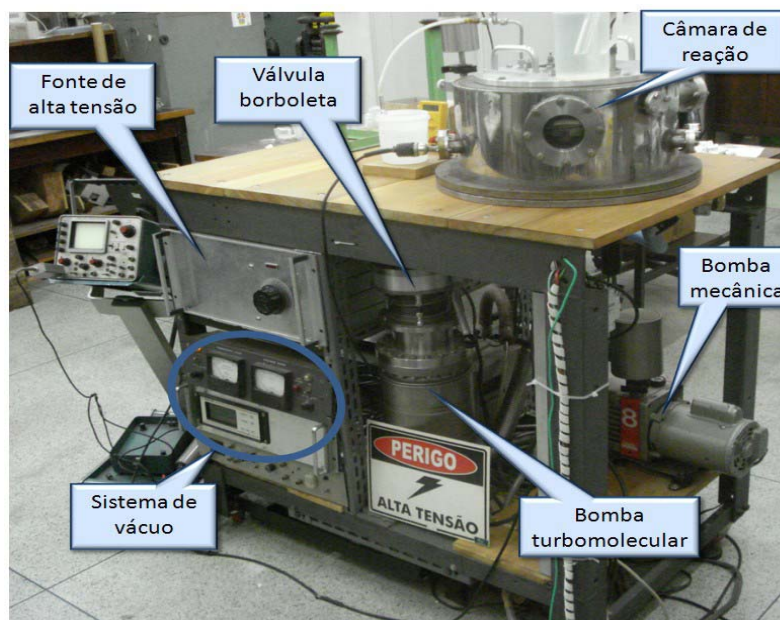
##### **3.3.1.1 PECVD**

O equipamento de Deposição Química à Vapor Assistido por Plasma (do inglês PECVD) utilizado neste trabalho foi projetado e construído por Lima (2009), na Escola Politécnica da USP. Sua designação principal é a deposição de filmes finos, e em especial compósitos, num processo de polimerização de plasma. Dada a especificidade das características desse equipamento, a seguir apresenta-se um resumo da descrição providenciada pelo autor em sua tese (LIMA, 2009).

O equipamento de deposição foi montado em uma bancada compacta de 1,20 m de comprimento, 0,8 m de largura e 1,10 m de altura, e a **Figura 3.2** é uma fotografia da parte externa do equipamento de deposição de filmes finos (LIMA, 2009).

Este equipamento PECVD gera um plasma através de uma tensão DC aplicada entre dois eletrodos internos na câmara deslocados de 50 a 200 mm um do outro, a distância é ajustável por um *o'ring* dinâmico localizado na parte de baixo da câmara. O processo de deposição por plasma é o de polimerização catódica (*Cathodic Plasma Polymerization*); assim, na mesma região de admissão do monômero (admissão principal) aplica-se a tensão positiva em um ânodo de titânio magnetizado (*Anode Magnetron Torch*) com 80 mm de diâmetro, localizado da parte superior da câmara. O confinamento dos elétrons se dá por uma aplicação de campos magnéticos intensos (~800 G). A vantagem desta abordagem é que, com

a admissão de um dos reagentes próximo a esse eletrodo, elétrons energéticos permitirão a fragmentação da molécula, mesmo a baixa pressão, obtendo-se filmes sem contaminantes (LIMA, 2009).



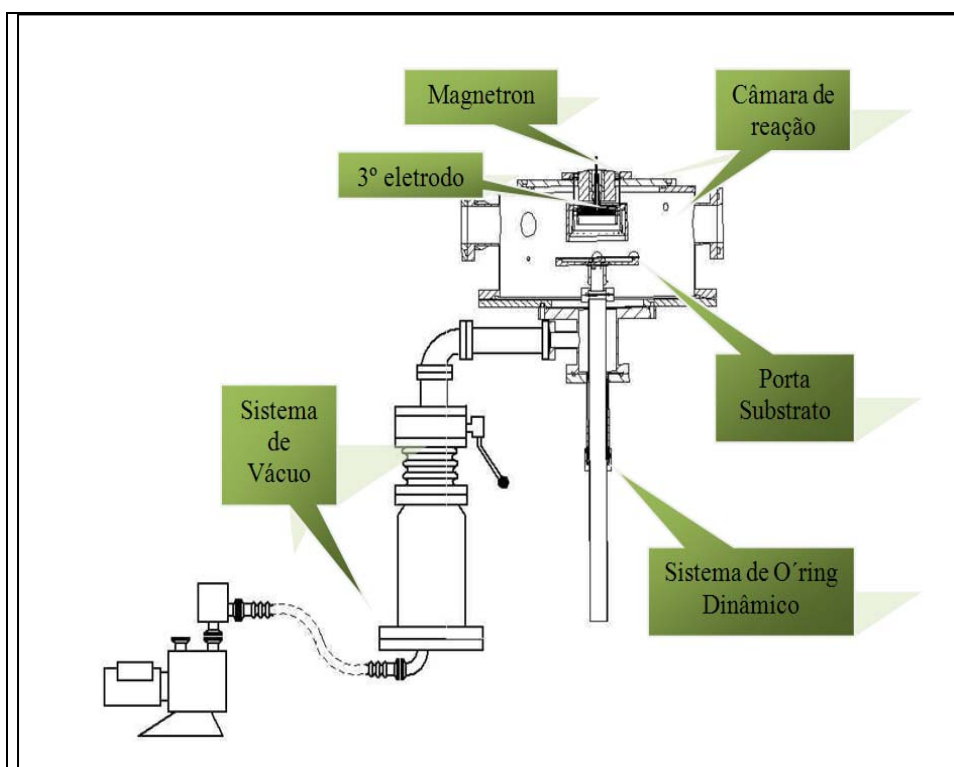
**Figura 3.2** - Fotografia do equipamento de plasma construído em bancada (LIMA, 2009)

No cátodo feito de cobre com 210 mm de diâmetro (com sistema interno de resfriamento que o mantém na temperatura de 15 °C) localizado na parte inferior da câmara e que suporta o substrato. Nesta configuração o volume do plasma é bem definido e, por mudança dos parâmetros de processo, podem-se variar as espécies ativas neutras que atingem o substrato, variando a composição do filme, além de ser possível deposição em substratos maiores, e possível, também, a obtenção de filme com grande quantidade de *cross link*. Além disso, o confinamento do plasma é feito também com a colocação de cilindros de borossilicato, o que possibilita que o reator não se contamine muito durante as deposições (LIMA, 2009).

Na câmara de aço inoxidável, as paredes são aterradas e um terceiro eletrodo tem a função de admissão de outros reagentes e de polarização (admissão/polarização lateral). Assim, é possível controlar os íons que atingem o substrato, pela aplicação de tensão nesse eletrodo, ou ampliar as reações íon/molécula e espécies neutras/moléculas que ocorrem durante o processo, e sem a formação de arcos. Pela variação do reagente admitido no terceiro eletrodo pode-se, também, conseguir intermediários reativos e/ou reações que apenas o plasma não providenciaria. O controle do fluxo em ambas as admissões são realizadas por

válvulas agulha. Assim, a maior vantagem desta abordagem é que as reações na câmara para obtenção, por exemplo, de misturas orgânico/inorgânico não ficam restritas somente à obtenção de um precursor adequado, pois podem utilizar até mesmo partículas. Portanto, pelo uso correto dos reagentes/partículas podem ser criados compostos pouco comuns (LIMA, 2009).

O sistema de vácuo desse equipamento está representado de forma esquematizada na **Figura 3.3**. Ele é composto por uma bomba de vácuo turbomolecular de 450 l/s (*Leybold-Heraeus NT 450*) e de duas bombas mecânicas de palhetas rotativas (*E2M8 – Edwards e Duo Seal Vacuum Pump 1402 - Welch*), uma é responsável pelo pré-vácuo da bomba turbomolecular e a outra é um sistema auxiliar de bombeamento. Uma válvula borboleta localizada acima da bomba turbomolecular e abaixo da câmara controla a pressão de processo e também são empregados três medidores de vácuo: medidor do tipo cátodo quente, pirani (*IG3 Leybold Inficon*) e termocuple (*DV1 M, Veeco*), para medição da pressão de base, pressão de processo e pressão na saída da turbomolecular, respectivamente. A pressão de base alcançada pelo sistema é de  $10^{-6}$  mTorr (alto vácuo) e de 1 a 300 mTorr para a pressão de trabalho, permitindo uma remoção eficiente dos gases residuais (LIMA, 2009).



**Figura 3.3** - Esquema do conjunto: câmara de reação/sistema de vácuo  
(LIMA, 2009)

Muito embora o sistema possa aplicar até 2000 V nos eletrodos, as tensões para produção de filmes em geral não ultrapassam 600 V. O catodo e o terceiro eletrodo podem ser polarizados de diversas formas, mas o mais comum é que estes sejam mantidos aterrados, flutuantes ou de forma mista, ou seja, um eletrodo é aterrado e outro flutuante (HERNANDEZ, 2012).

### 3.3.1.2 APCVD

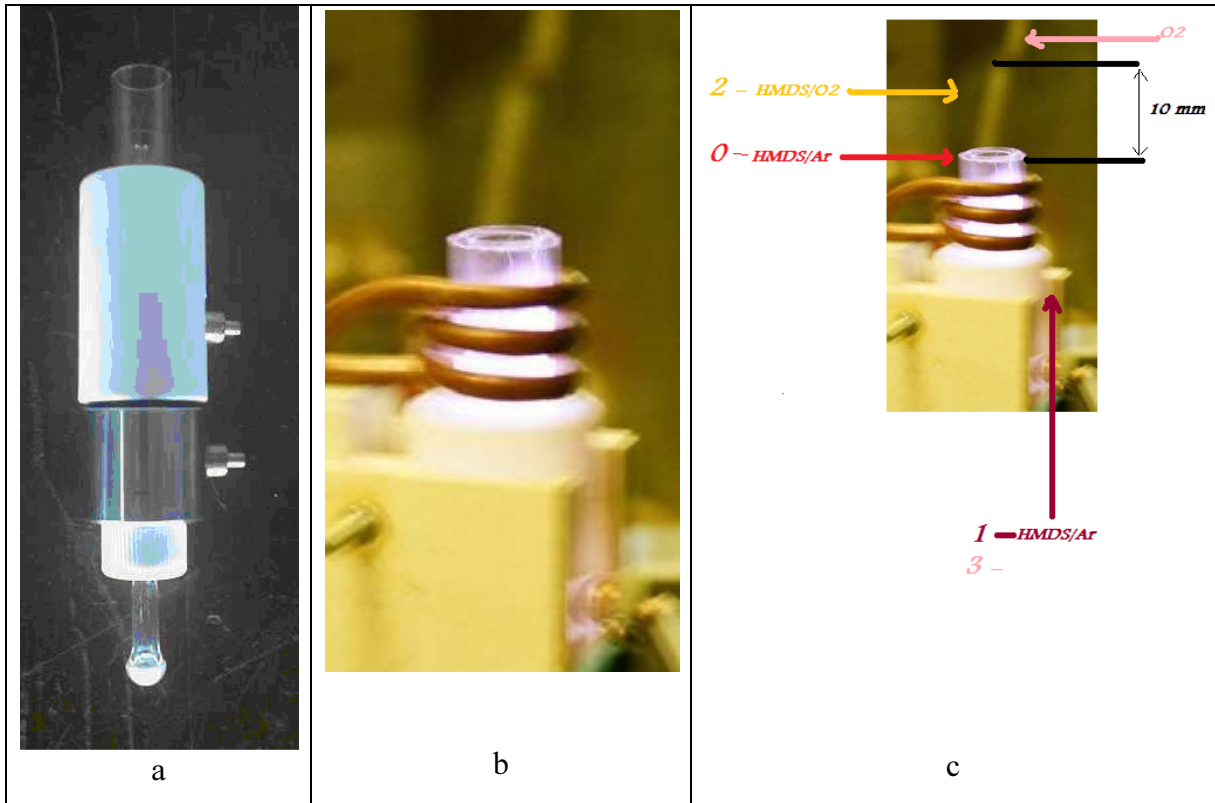
Segundo Ozono (2007), o equipamento de plasma é indutivo e a tocha "consiste de uma bobina indutiva de cobre de 2 a 3 espiras ao redor do tubo de quartzo. A bobina tem 30 mm de diâmetro nominal, com tubulação de 5 mm e refrigerada a água... O plasma é formado na parte frontal num espaço de 18 mm por 30 mm de comprimento dentro de um tubo de quartzo. A tocha é dividida em duas partes para possibilitar a montagem com três tubos, tal que o tubo externo é montado numa ponta isolante e rosqueado num corpo de aço inox, que centraliza um tubo intermediário. O tubo central será reservado para a entrada do aerossol, produzido por um nebulizador." O gás usado para obtenção de plasma é argônio o fluxo é "de 1 litro/min à pressão de 0,01 torr, mantida entre o tubo intermediário e o tubo interno. Pelo tubo externo é injetado um segundo fluxo de gás argônio com vazão de 10 a 12 litros/min". A fonte de potência está entre 3 a 4 KW e o gerador foi ajustado em 13,7 MHz. "Na saída da tocha obteve-se um desempenho de 180 Volts *rms* e voltagem de 540 Volts *pico a pico*, o que permite a modificação superficial usando-se uma ampla gama de reagentes". A **Figura 3.4** apresenta a minitocha construída e seu uso em plasma além dos modos de admissão de reagentes. Quanto às distâncias utilizadas, tanto para reagentes quanto para amostras, foram 0 mm (praticamente sobre o quartzo no final da tocha), 5 mm e 10 mm.

Foram 4 os modos de admissão do reagente (HMDS) na tocha (**Figura 3.4c**).

- 0) o HMDS pode ser forçado na região externa da tocha usando argônio como gás de arraste – nessa situação pouco ou nenhum oxigênio é fornecido ao sistema (desconsiderando-se o existente no ar) e a ionização do reagente não é privilegiada;
- 1) o HMDS pode ser forçado pelo centro da tocha usando argônio como gás de arraste – nessa situação pouco ou nenhum oxigênio é fornecido ao sistema (desconsiderando-se o existente no ar) e a ionização do reagente é privilegiada;
- 2) o HMDS pode ser forçado na região externa da tocha usando oxigênio como gás de arraste – nessa situação oxigênio é fornecido ao sistema (além do existente no ar), mas a ionização é menor que em 1;



4) o HMDS pode ser forçado pelo centro da tocha usando argônio como gás de arraste enquanto oxigênio é fornecido na região externa da tocha ionização e oxidação do reagente são privilegiadas;



**Figura 3.4** - (a) minitocha construída e (b) seu uso em plasma e (c) modos de admissão de reagentes (OZONO, 2007)

### 3.3.2 EQUIPAMENTOS PARA EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO

#### 3.3.2.1 EQUIPAMENTO DE IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

A irradiação ultravioleta (UV) é a radiação do espectro eletromagnético, onde os raios ultravioleta possuem um comprimento de onda menor que a da luz visível e maior que a dos raios X, com uma faixa específica de 380 nm a 15 nm. Já a radiação ultravioleta de nível C (UVC), também conhecida como UV curta possui comprimento de onda na faixa de 100 nm a 280 nm e é totalmente absorvido pelo oxigênio e pelo ozônio. Esta última radiação é

indicada para provocar modificações em compostos orgânicos, tais como polímeros, e, eventualmente, colaborar na preparação de amostras inorgânicas (CAVICCHIOLI, 2003).

Foi empregado um aparelho de exposição à radiação UVC constituído por um compartimento fechado, que abriga uma lâmpada fluorescente de emissão de raios UVC e com  $10 \text{ W/m}^2$  de intensidade. O porta-substrato fica posicionado a 100 mm da fonte de luz. Durante a irradiação ultravioleta, as amostras foram mecanicamente e parcialmente encobertas com um aparato metálico de aço inoxidável, em geral com furos de 1 mm de diâmetro espaçados entre si por 1 mm. O tempo de exposição ao UVC variou de por períodos de 6 a 24 horas.

### 3.3.2.2 EQUIPAMENTO DE RADIAÇÃO BETA ( $\beta$ )

Segundo Colombo (2004), “Os tipos de radiações ionizantes mais empregados em processos industriais são a radiação gama, proveniente de fontes radiosotópicas, e feixe de elétrons de alta energia proveniente de aceleradores... Com feixe de elétrons, os elétrons incidentes junto com os elétrons secundários gerados pela colisão com as moléculas dão origem a radicais livres, íons, íons radicais, produtos gasosos, entre outros.” Essa energia transferida provoca fenômenos físicos (intervalo de tempo de  $10^{-18}$  s a  $10^{-15}$  s) onde ocorre excitações moleculares e ionização e fenômenos químicos (intervalo de tempo de  $10^{-14}$  s a  $10^{-11}$  s) com a formação de espécies secundárias reativas e radicais livres. Os principais efeitos nos materiais poliméricos são, portanto a reticulação - formação de ligações químicas entre as cadeias moleculares formando estruturas tridimensionais interligadas - e a degradação-destruição da estrutura molecular. Como consequência tem-se mudanças nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais irradiados.

A irradiação beta, ou seja, exposição a um feixe de elétrons foi realizada no Laboratório do Acelerador Linear do Departamento de Física Experimental (LAL – DFEP) do Instituto de Física da USP<sup>1</sup>. Esse laboratório possui um acelerador de elétrons reticulado chamado MICROTRON, hoje em dia ele trabalha com sua capacidade de operação reduzida, mas no futuro será capaz de produzir um feixe contínuo de elétrons com energia final de 38 MeV, corrente máxima de 50  $\mu\text{A}$  e diâmetro do feixe menor que 2 mm. Atualmente, a irradiação beta das amostras ocorreram com um feixe de elétrons de energia de 1,87 MeV, potência de 30 KW do sistema de ignição (micro-ondas), 4,5 a 5,5 volts de filamento, corrente do feixe de

---

<sup>1</sup> <http://web.if.usp.br/microtron/>

10 a 100 nA, diâmetro do feixe de 5 a 15 mm. O tempo de exposição das amostras variou de 10 até 60 segundos.

## **3.4 EQUIPAMENTOS PARA CARACTERIZAÇÃO**

### **3.4.1 FÍSICA**

Para o estudo e averiguação das características físicas dos filmes finos ou de qualquer outro material nano e microestruturado, é necessário saber alguns aspectos físicos essenciais, tais como: espessura, características ópticas, perfil estrutural ou superficial e também topografia do filme.

#### **3.4.1.1 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA**

A espessura dos filmes finos foi obtida pela técnica de perfilometria, o perfilometro usado (equipamento Dektak 3030 da *Sloan Technology Corporation*, Califórnia, USA) pertence ao Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP. Este perfilometro mede degraus das amostras com espessuras menores que 10 nanômetros até centenas de micrometros. Em cada deposição, uma pequena parte do substrato era coberta para que fosse feita a medida da espessura. A taxa de deposição do filme é determinada dividindo-se a espessura obtida pelo tempo de deposição.

#### **3.4.1.2 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO**

Uma característica óptica importante de ser analisada em filmes finos é o índice de refração do material, pois esse é útil não só para a identificação do material como também para indicar se houve uma mudança estrutural e se essa mudança foi abrupta ou não. Os dados de índice de refração foram obtidos pela técnica de elipsometria, num elipsômetro (equipamento Auto EL da *Rudolph Research Inc.*, EUA) pertencente ao Laboratório de Sistemas Integráveis da EPUSP. Para cada uma das amostras, foram feitas quatro medições do índice de refração no intuito de minimizar os erros amostrais. Os dados no elipsômetro foram adquiridos com o uso de feixes de ondas eletromagnéticas em dois comprimentos de onda, 633 e 830 nm, durante as análises.

### 3.4.1.3 CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE

As principais características da superfície dos filmes finos foram analisadas através de imagens obtidas por microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV). O microscópio óptico utilizado (*Olympus*) pertence ao departamento de Engenharia de Materiais de EPUSP. As imagens da superfície dos filmes foram analisadas com aumento da imagem em 50, 100, 200, 500 e 1000 vezes, para todas as amostras produzidas. Essas imagens foram úteis para avaliar a formação de particulados e/ou aglomerados nos filmes finos, isso foi possível com o auxílio de um *software* para análise de imagens (ImageJ versão 1.44 – *National Institute of Health/EUA*,) que permitiu a obtenção de dados numéricos sobre a formação de partículas e/ou *clusters* na superfície.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu avaliar melhor a formação de microestruturas nos filmes finos. O microscópio eletrônico de varredura empregado pertence à Faculdade de Estudos Gerais da Universidade do Porto Rico (USA).

## 3.4.2 QUÍMICA

A caracterização estrutural e química dos filmes finos poliméricos produzidos foi realizada pelas técnicas de caracterização Espectroscopia Raman (*Renishaw System 3000* – IQUSP ou WITEC, *Confocal Raman Microscope Alpha 300 R*. LME/EPUSP), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, Nicolet Magna IR 560 ESP) e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) (*PHI 5600 Multisystem, mono Al source, pass energy 23,50 eV*, para cada pico selecionado). Sendo que estes dois últimos equipamentos citados são pertencentes à Faculdade de Estudos Gerais da Universidade do Porto Rico (USA). Para a análise dos dados obtidos pela técnica XPS, foram efetuadas deconvoluções utilizando-se o programa de computador MultiPak V6.0A, da *Physical Electronics*, e o banco de dados de XPS da NIST, 20 v.3.5 foi utilizado como referência para a obtenção das funcionalidades.

### 3.4.2.1 MEDIÇÃO DE ÂNGULO DE CONTATO

O equipamento de medição de ângulo de contato, mais conhecido como goniômetro, é bastante utilizado para a obtenção das características de molhabilidade (caráter hidrofílico ou

hidrofóbico) de amostras. Porém, outros fenômenos físico-químicos como a capacidade de adsorção de água ou repulsão, interação com reagentes orgânicos (caráter organofílico), etc. podem ser medidos pelo ângulo que diversas substâncias formam nas superfícies analisadas. Assim, nesse trabalho o ângulo de contato foi também determinado para compostos orgânicos em larga faixa de polaridade e em misturas aquosas destes compostos.

O equipamento usado para a medição de ângulo de contato foi produzido e descrito por Hernandez (2012). Trata-se de uma adaptação mecânica de um microscópio óptico em um goniômetro manual e simples de ser utilizado. Para isso, utilizou-se um modelo antigo de microscópio óptico da *Heerbrugg* (M5-21963, Suíça). Esse sistema óptico tem ampliação de 60 até 500 vezes e o posicionamento da objetiva normal se dá em relação ao porta-amostra. O uso de microscópio óptico permite uma boa visualização da gota depositada na superfície do substrato e as imagens são captadas por câmera digital convencional (Sony Co., modelo DSC-W35). Portanto, além da possibilidade de arquivar as imagens digitais obtidas, a análise do ângulo de contato das gotas é feita diretamente no microcomputador, utilizando-se para isto o *software* Solid Edge®, versão 11 (Siemens, Alemanha) que produz gráficos vetoriais. Isso garante boa precisão, uma vez que num goniômetro convencional, a gota fica exposta ao ambiente por um tempo relativamente elevado e rapidamente evapora podendo tornar a medida errônea, assim, caso ocorram reações com a superfície durante a medida há maior probabilidade de detectá-las (HERNANDEZ, 2012).

### 3.4.2.2 MICROBALANÇA DE QUARTZO

Avaliação de adsorção foi obtida com medidas de ângulo de contato com água ou reagentes orgânicos na fase vapor. Filmes foram depositados em cristais piezelétricos de quartzo e tais cristais mantidos em recipiente adequado (volume conhecido, de 0,5 l, e local para admissão de amostra) para medidas em microbalança de quartzo usando frequencímetro (*Instrutherm* FD-900, Brasil). As inserções de reagentes na câmara têm controle de volume (injeção de insulina, admissão de vapor, máximo de 0,3 ml por inserção o que dá, em média, valores menores de que 1 µg de reagente) e ocorre no menor tempo possível, enquanto a variação na frequência do cristal é monitorada com resolução mínima de 1 Hz.

A avaliação de sensibilidade à umidade utilizou o mesmo arranjo físico, mas o frasco continha quantidade significativa de água (com mínimo de 1 ml, fase líquida) e a temperatura do recipiente pode ser variada de ambiente a 95°C. Um fluxo de nitrogênio era utilizado nos dois casos para remover os reagentes do filme a cada ciclo de medidas. A vantagem deste

arranjo é a rapidez na medição e grande controle da quantidade de reagente inserido na câmara. Utilizou-se para estas medidas seringa de injeção de insulina com volume total de 0,5 ml.