

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT

Cléber Aparecido Rocha Dantas

**FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS PARA APLICAÇÃO DE CONCEITOS DE
MICROFLUÍDICA A UMA “*LÍNGUA ELETRÔNICA*”**

SOROCABA

2013

Cléber Aparecido Rocha Dantas

**FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS PARA APLICAÇÃO DE CONCEITOS DE
MICROFLUÍDICA A UMA “LÍNGUA ELETRÔNICA”**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Antonio Riul Júnior.

SOROCABA

2013

Dantas, Cléber Aparecido Rocha.

FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS PARA APLICAÇÃO DE
CONCEITOS DE MICROFLUÍDICA A UMA "*LÍNGUA ELETRÔNICA*" /
Cléber Aparecido Rocha Dantas, Sorocaba, 2013
97 f. : il.

Orientador: Antonio Riul Júnior

Tese (Doutorado)- Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciência, Bauru; Faculdade de Ciências e
Tecnologia, Presidente Prudente, 2013

1. Microfluídica. 2. Língua eletrônica. 3. Filmes
automontados. I. Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciência. Faculdade de Ciências e
Tecnologia. II. Título.



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

Aos 15 dias do mês de abril do ano de 2013, às 14:00 horas, no(a) Universidade Federal de São Carlos / Campus de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR do(a) Campus de Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JUNIOR do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Física - Usp, Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI do(a) Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. DANIEL SOUZA CORREA do(a) Embrapa / Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Prof. Dr. LEONARDO GIORDANO PATERNO do(a) Campus Universitário Darcy Ribeiro / Universidade de Brasília, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de CLÉBER APARECIDO ROCHA DANTAS, intitulado "FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS PARA APLICAÇÃO DE CONCEITOS DE MICROFLUÍDICA A UMA "LÍNGUA ELETRÔNICA"". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Antonio Riul Jr

Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR

Osvaldo

Prof. Dr. OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JUNIOR

Jose Alberto Giacometti

Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI

Daniel Souza

Prof. Dr. DANIEL SOUZA CORREA

Leonardo Giordano Paterno

Prof. Dr. LEONARDO GIORDANO PATERNO

Ao meu filho César.

Aos meus pais Izac e Helena.

Aos meus irmãos Francisco, Izac Jr. (in memoriam) e Iza.

AGRADECIMENTOS

Eu sei que a interpretação depende de cada um de nós, mas acredito em “*pequenos milagres*”... Obrigado Deus.

Ao Ângelo L. Gobbi, à Maria Helena O. Piazzetta e a todo o pessoal do Laboratório de Microfabricação (LMF/LNNano), de Campinas, não só pela infraestrutura disponibilizada, mas também pelo conhecimento compartilhado: sem eles, provavelmente este trabalho não teria sido realizado.

Aos professores doutores Carlos José L. Constantino, Carlos Alberto Tello Saenz, Nilson C. Cruz e Elidiane C. Rangel, por disponibilizarem seus equipamentos e laboratórios. Aos demais professores, funcionários e amigos da UNESP de Presidente Prudente e de Sorocaba.

À professora Marystela Ferreira e aos amigos do grupo de pesquisa da UFSCar, campus Sorocaba: Tiago, Cris, Mateus, Marco, Celina, Anerise, Rafael, Dani, JulianaS, Aline, Vitor, Laís, Paulo e tantos outros, com os quais convivi durante boa parte deste trabalho.

Ao amigo Dr. Diogo Volpati e ao doutorando Wagner Nakasuga, pela ajuda com as medidas de espalhamento Raman e de microscopia óptica, respectivamente.

Ao Luciano M. Nogueira, pela ajuda na discussão de alguns resultados.

Aos professores Dr. José Alberto Giacometti e Dr. Tércio Guilherme S. Cruz, pelas críticas e sugestões feitas no Exame Geral de Qualificação.

Ao meu orientador prof. Dr. Antonio Riul Júnior, mais conhecido como Totó, simplesmente único: acho que até hoje eu não conheci ninguém mais humilde e bem educado que ele; trata igualmente bem, desde uma faxineira ao diretor do campus...

– *Totó, lamento pelas dores de cabeça e preocupações que lhe causei, mas, deixando de lado a parte profissional: na correria e stress do cotidiano, lembrar você, me faz refletir e tentar ser uma pessoa melhor. Muito obrigado!*

À minha esposa, Cristiane, que apesar de alguns momentos tensos vividos no início “desta jornada”, na reta final foi compreensiva e companheira.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO/INCT), pelo apoio financeiro.

DANTAS, C. A. R. **FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS PARA APLICAÇÃO DE CONCEITOS DE MICROFLUÍDICA A UMA “LÍNGUA ELETRÔNICA”**. 2013. 97 f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT de Presidente Prudente, Sorocaba, 2013.

RESUMO

Este trabalho de doutorado dá continuidade aos esforços iniciados no mestrado, apresentando os principais resultados obtidos na integração de uma “*língua eletrônica*” com recursos de microfluídica. Brevemente, trata-se de uma “*língua eletrônica*” utilizando microlitros para análise e descarte de amostras, visando desenvolvimentos que possibilitem posteriormente a fabricação de dispositivos “*lab-on-a-chip*”, abrindo fronteiras para possibilidades múltiplas de integração na análise de bebidas, desenvolvimento de formulações na indústria farmacêutica, biossensores, análises clínicas, etc. Para viabilizá-las, fez-se necessário depositar filmes ultrafinos nanoestruturados no interior de microcanais, previamente selados sobre eletrodos interdigitados (IDEs) de ouro, através de uma adaptação da técnica de automontagem (LbL, do inglês *Layer-by-Layer*), o que resultou em boa reprodutibilidade na fabricação dos dispositivos. Os filmes nanoestruturados no interior dos microcanais foram caracterizados *in-situ* durante o processo de deposição através de medidas de espectroscopia de impedância elétrica, que indicaram alterações nos padrões observados em função da nanoestruturação de materiais sobre os IDEs, posteriormente confirmado pela análise Raman. Complementarmente, para melhor compreensão das alterações causadas pelos filmes automontados no interior dos microcanais, as medidas elétricas foram analisadas através de circuitos elétricos equivalentes, implicando em uma simplificação no modelo que utilizamos por mais de uma década. Na sequência, o desempenho da “*língua eletrônica microfluídica*” aqui desenvolvida foi confrontado com os resultados apresentados por uma “*língua eletrônica convencional*”, na qual os eletrodos interdigitados são imersos em um béquer contendo as amostras líquidas. A partir das respostas elétricas apresentadas por tais “*línguas eletrônicas*”, foi realizada a Análise de Componentes Principais, indicando que o sistema de microcanais possui desempenho semelhante ao sistema convencional. Ressaltamos que os desenvolvimentos propostos aqui, apesar de ainda estarem em sua infância, envolvem três áreas de grande importância, situadas na fronteira de desenvolvimentos em ciência e tecnologia atualmente: desenvolvimento de sensores, nanociência e microfluídica.

Palavras-chave: Microfluídica; língua eletrônica; filmes automontados.

DANTAS, C. A. R. F **FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS PARA APLICAÇÃO DE CONCEITOS DE MICROFLUÍDICA A UMA “LÍNGUA ELETRÔNICA”**. 2013. 97 f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT de Presidente Prudente, Sorocaba, 2013.

ABSTRACT

This PhD work continues the efforts initiated at our Master degree, presenting the main results obtained in the integration of an electronic tongue system using microfluidics. Briefly, it is an e-tongue device using microliters for sampling and discharge analysis, envisaging developments that might later enable the fabrication of lab-on-a-chip devices, opening frontiers to multiple possibilities of integration in the analysis of beverages, developments of pharmaceutical formulations, biosensors, clinical analysis, etc. To get it into reality it was required the deposition of nanostructured ultrathin films inside microchannels, previously sealed onto gold interdigitated electrodes (IDEs), throughout an adaptation of the layer-by-layer (LbL) technique, completely eliminating leakages, resulting in good reproducibility in the fabrication of the devices. The nanostructured thin films inside microchannels were characterized *in-situ* during the deposition process throughout impedance spectroscopy, indicating changes in the observed electric patterns due to the nanostructuration of materials onto the IDEs, further corroborated by Raman analysis. Complementarily, to better understand changes caused by the layer-by-layer films inside a microchannel, the impedance data were analysed using equivalent electric circuits, resulting in a simplification of the model used by us for more than a decade. Sequentially, the performance of the microfluidic *e-tongue* developed here was confronted with data acquired in a conventional *e-tongue*, in which the IDEs were left soaking in a beaker having liquid samples. Principal Component Analysis was applied in the data from the electrical responses presented by these e-tongues, indicating that the microchannel system has a similar performance when compared to the conventional system of IDEs immersed in a liquid sample. It is worth mentioning that the developments proposed here, despite still being in its infancy, involve three important areas situated at the frontier of developments in science and technology nowadays: development of sensors, nanoscience and microfluidics.

Keywords: Microfluidics; electronic tongue; self-assembled films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Área de seção transversal de um microcanal de largura “ l ” e altura “ H ” e, (b) perfil de distribuição de velocidades “ U ” de um fluido escoando em regime laminar. O símbolo $\odot$ em (a) indica que o sentido do escoamento é para fora do plano da página. Adaptado da ref. (Wu e Nguyen, 2005).....	20
Figura 2 – Número de artigos relacionados à microfluídica publicados nos últimos anos.	21
Figura 3 – Esquema dos processos fotolitográficos em função da via escolhida: (a) <i>etching</i> ou (b) <i>lift-off</i> . Também é ilustrado o efeito do fotoresiste utilizado: positivo (+) e negativo (-). .	23
Figura 4 – Relação entre as coordenadas polares ($ Z^* $; θ) e retangulares (Z' ; Z'') da impedância.....	25
Figura 5 – Esquema de uma “língua eletrônica” baseada em medidas de impedância. No detalhe é mostrada a região interdigitada de uma das unidades sensoriais. Adaptado da ref. (Riul Jr., Miyazaki <i>et al.</i> , 2013).....	26
Figura 6 – Curvas experimentais do módulo e fase da impedância evidenciando a mudança de comportamento do sistema em função da frequência do sinal aplicado.....	30
Figura 7 – Dados de impedância apresentados em termos da capacitância real (C') em função da frequência.....	31
Figura 8 – (a) Circuito elétrico equivalente adotado e (b) dados experimentais mais curva ajustada. Parâmetros do ajuste: $R_t = 6,32 \cdot 10^8 \, \Omega$, $T = 8,06 \cdot 10^{-9} \, \Omega^{-1} \cdot s^{0,85}$, $P = 0,85$, $R = 3,10 \cdot 10^5 \, \Omega$ e $C_g = 1,78 \cdot 10^{-12} \, F$	31
Figura 9 – Esquema simplificado de eletrodos interdigitados (IDEs). No detalhe são mostrados dois dígitos de altura “ h ”, comprimento “ L ” e largura “ w ”, separados por uma distância “ s ”.....	34
Figura 10 – Esquema geral do processo de fabricação de um chip composto por eletrodos interdigitados atravessados por um microcanal. As setas indicam a sequência das etapas de fabricação.....	38
Figura 11 – Estrutura química do PDMS.	41
Figura 12 – Montagem do molde de SU-8 e mangueiras de silicone para recebimento do PDMS.	42
Figura 13 – Aparato experimental utilizado nas medidas elétricas: uma bomba de seringa (A) faz a infusão controlada de líquidos no microcanal do dispositivo (B), o qual está conectado à	

interface dielétrica (C) e um analisador de impedância (D). No detalhe é mostrada a adaptação feita com um conector (E) para minimizar o desgaste dos contatos elétricos do chip.	44
Figura 14 – Fórmulas estruturais dos materiais usados na deposição de filmes LbL.	47
Figura 15 – Esquema indicando como foram realizadas as medidas de espalhamento Raman no interior dos microcanais.....	50
Figura 16 – Micrografias da região central dos IDEs de dois chips (a e b). As partes mais escuras correspondem aos dígitos metálicos.	53
Figura 17 – Foto de um chip selado e micrografia indicando a largura (l) e a disposição do microcanal em relação aos IDEs (linhas escuras).	55
Figura 18 – Curvas de capacitância obtidas com dois chips de configurações distintas (a e b). Como indicado, em cada caso, foram feitas medidas com o microcanal vazio (ar) e cheio com água (Milli-Q).....	56
Figura 19 – (a) Curvas de capacitância para sucessivas medidas com água Milli-Q em repouso no microcanal. (b) Variação dos valores de C' , retirados em 1 kHz, em função do tempo.	58
Figura 20 – Curvas do módulo da impedância para sucessivas medidas com água Milli-Q em repouso no microcanal. A seta indica a ordem que as medidas foram feitas.	59
Figura 21 – Variação da resistividade da água Milli-Q em função tempo.	60
Figura 22 – Resistividade da água Milli-Q em função da vazão mantida durante a aquisição dos dados.	61
Figura 23 – Resistividade de soluções de <i>NaCl</i> com diferentes concentrações molares em função da vazão utilizada nos experimentos.	62
Figura 24 – Curvas médias da capacitância apresentada por 13 chips fabricados sob as mesmas condições. Medidas realizadas com o microcanal vazio (ar) e, cheio com água (Milli-Q).....	63
Figura 25 – Respostas elétricas obtidas com microcanais completamente preenchidos com poliânions utilizados na deposição dos filmes LbL e circuito elétrico equivalente simplificado.	64
Figura 26 – Variação do parâmetro T do CPE em função das medidas realizadas com os poliânions utilizados na deposição dos filmes LbL de PAH/PPy e PAH/NiTsPc.	66
Figura 27 – Alteração no parâmetro T evidenciando as diferentes tendências de comportamento devido à deposição de materiais distintos.	67
Figura 28 – Reforço do sinal Raman detectado devido à reflexão na superfície metálica dos IDEs.....	68

Figura 29 – Espectros Raman para caracterização do filme LbL de PAH/PPy no interior do microcanal.	68
Figura 30 – Mapeamento Raman ao longo da linha AB, situada na fronteira do microcanal. A escala de cores indica a intensidade da banda em 1600 cm^{-1}	69
Figura 31 – Mapeamento Raman realizado antes e após a lavagem do filme de PAH/PPy. ...	70
Figura 32 – Espectros Raman para caracterização do filme LbL de PAH/NiTsPc.	71
Figura 33 – Mapeamento Raman realizado antes e após a lavagem do filme LbL de PAH/NiTsPc.	72
Figura 34 – Módulo da impedância e capacitância real em função da frequência apresentadas pelo chip “sem filme” para duas diferentes soluções. Os ajustes foram feitos com os elementos R , C_g e CPE do CEE da Figura 8a.	73
Figura 35 – Valores do parâmetro T apresentados pelas unidades sensoriais para diferentes soluções analisadas.	75
Figura 36 – Valores do parâmetro R apresentados pelas unidades sensoriais para diferentes soluções analisadas.	75
Figura 37 – Gráfico PCA gerado a partir do “ $\log(R)$ ” para diferentes soluções analisadas através de uma “ <i>língua eletrônica microfluídica</i> ”.	76
Figura 38 – Gráfico PCA gerado a partir do “ $\log(C')$ ” retirados em 1 kHz para diferentes soluções analisadas através de uma “ <i>língua eletrônica microfluídica</i> ”.	77
Figura 39 – Gráficos PCA gerados a partir (a) do “ $\log(R)$ ” e (b) do “ $\log(C')$ ” para soluções analisadas através de uma “ <i>língua eletrônica convencional</i> ”.	78
Figura A1 – Esquema de um canal com área de seção transversal retangular e escoamento na direção do eixo x.	93
Figura B1 – Fluxograma das principais arquiteturas testadas quanto à sobreposição de camadas/materiais e algumas técnicas utilizadas na fabricação dos dispositivos microfluídicos	95
Figura B2 – Vista superior do microcanal passando sobre os eletrodos interdigitados. Um corte de seção transversal (y e y') é utilizado para ilustrar a sobreposição de camadas/materiais em cada um dos dispositivos fabricados (D1 a D7)	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Materiais e condições utilizados nos processos fotolitográficos para fabricação dos IDEs.	40
Tabela 2 – Dados referentes à fabricação do molde dos microcanais.	42
Tabela 3 – Parâmetros utilizados na deposição dos filmes LbL.....	48
Tabela 4 – Dimensões dos chips fabricados.	54
Tabela 5 – Determinação da constante de cela (k_{cela}) através de dois métodos para chips com configurações distintas.	57
Tabela 6 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados referentes à deposição dos filmes LbL.	65
Tabela 7 – Dados dos ajustes referentes às medidas elétricas realizadas com soluções de paladares doces e amargos.....	74

LISTA DE SÍMBOLOS

Re	Número de Reynolds.
$\Re$	Vazão, ou, taxa de escoamento do fluido.
d	Densidade do fluido.
η	Viscosidade do fluido.
l	Largura do microcanal.
H	Altura do microcanal.
f	Frequência do sinal elétrico aplicado.
ω	Frequência angular.
V	Tensão elétrica, ou, diferença de potencial elétrico.
I	Intensidade da corrente elétrica.
j	Operador complexo.
Z^*	Impedância elétrica.
$ Z^* $	Módulo da impedância.
θ	Fase da impedância.
Z'	Componente real da impedância.
Z''	Componente imaginária da impedância.
C^*	Capacitância complexa apresentada por um capacitor não-ideal.
C'	Componente real da capacitância, ou, simplesmente “capacitância”.
C''	Componente imaginária da capacitância.
Z_R	Impedância de um resistor.
R	Resistência.
Z_C	Impedância de um capacitor.
C	Capacitância.

Z_{CPE}	Impedância de um CPE.
T	Constante de proporcionalidade do CPE.
P	Expoente do CPE.
Z'_{CPE}	Componente real da impedância de um CPE.
Z''_{CPE}	Componente imaginária da impedância de um CPE.
$ Z_{CPE} $	Módulo da impedância de um CPE.
θ_{CPE}	Fase da impedância de um CPE.
R_t	Resistência de transferência de cargas na interface eletrodo/solução.
C_g	Capacitância em altas frequências, ou, capacitância geométrica.
A, B, D	Parâmetros utilizados para abreviar as equações de impedância do circuito elétrico equivalente adotado.
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo.
ϵ_r	Permissividade relativa, ou, constante dielétrica do material/solução.
k_{cela}	Constante de cela capacitiva, ou, simplesmente, “constante de cela”.
N	Número total de dígitos (ou dedos) dos IDEs.
h	Altura dos dígitos dos IDEs.
L	Comprimento dos dígitos dos IDEs.
w	Largura dos dígitos dos IDEs.
s	Espaçamento, ou separação, entre os dígitos dos IDEs.
$K(k)$	Integral elíptica de primeira ordem, oriunda do método de transformações conformes.
k	Módulo k , associado às dimensões dos dígitos dos IDEs.
k'	Módulo complementar.
ρ	Resistividade do material/solução.
k_{res}	Constante de cela resistiva.

C_{int}	Capacitância associada à região interna do microcanal.
C_{ext}	Capacitância devida à região externa do microcanal.
L_x	Comprimento do microcanal.
t	Instante do tempo.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	16
2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS	19
2.1 Microfluídica e Escoamentos Laminares	19
2.2 Processos Fotolitográficos	21
2.3 Espectroscopia de Impedância Elétrica	24
2.4 Língua Eletrônica e Análise de Componentes Principais.....	25
2.5 Circuitos Elétricos Equivalentes.....	28
2.5.1 Resistores, Capacitores e Elementos de Fase Constante	28
2.5.2 CEE Adotado	30
2.6 Constante de Cella	33
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Fabricação dos Chips.....	37
3.1.1 Obtenção das Máscaras	39
3.1.2 Fabricação dos Eletrodos Interdigitados	39
3.1.3 Fabricação dos Microcanais	40
3.1.4 Selagem	43
3.2 Verificação das dimensões dos Dispositivos.....	43
3.3 Medidas Elétricas	44
3.4 Determinação Experimental da Constante de Cella	45
3.5 Deposição de Filmes Layer-by-Layer	46
3.5.1 Medidas Elétricas Durante a Deposição.....	49
3.5.2 Medidas Raman Após a Deposição	49
3.6 Aplicação Como “Língua Eletrônica”	51

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1 Dimensões dos Dispositivos.....	53
4.2 Determinação da Constante de Cella.....	55
4.3 Medidas Elétricas e Variação da Resistividade da Água	58
4.4 Efeito da Vazão na Resposta Elétrica.....	60
4.5 Reprodutibilidade dos Dispositivos Fabricados	62
4.6 Deposição de Filmes LbL em Microcanais	64
4.6.1 Medidas Elétricas	64
4.6.2 Medidas de Espalhamento Raman.....	67
4.7 Diferenciação de Paladares Doces e Amargos	72
5 – CONCLUSÕES	79
Referências	81
Trabalhos Produzidos no Período.....	88
APÊNDICE	92
Apêndice A – Cálculo do Número de Reynolds.....	93
Apêndice B – Dispositivos Fabricados.....	95

1 – INTRODUÇÃO

A incorporação dos benefícios trazidos pela microfluídica a uma “*língua eletrônica*” tem sido a força motriz para este trabalho, pois o desenvolvimento de sistemas microfluídicos abre novas fronteiras para a integração e realização de tarefas múltiplas neste tipo de sensoramento, com aplicações que ultrapassam a análise de bebidas, permitindo adaptações para análises clínicas e biológicas (fluidos corporais como sangue, por exemplo), controle ambiental, etc.

Microfluídica é a tecnologia central presente no desenvolvimento de sistemas miniaturizados (McDonald, Duffy *et al.*, 2000; Squires e Quake, 2005; Yager, Edwards *et al.*, 2006), sendo cada vez mais utilizada nas áreas química, biológica e médica, devido à habilidade de executar rapidamente procedimentos analíticos complexos com maior eficiência do que as tradicionais abordagens na macroescala (Wootton e Demello, 2012). Além de microdispositivos altamente integrados para pesquisas biomédicas, farmacêuticas e em análises clínicas (preparação de amostras, biosensores, análises clínicas e genéticas, detecção de drogas, análise de uma única célula, etc.) (Fiedler, Shirley *et al.*, 1998; El-Ali, Sorger *et al.*, 2006; Burg, Godin *et al.*, 2007; Wu, Benson *et al.*, 2012), há também aplicações nas áreas de engenharia e física para sistemas de controle e gerenciamento de calor, tecnologias de displays, geração de energia, entre outras (Yi, Jin *et al.*, 2000; Yuan, Song *et al.*, 2010; Chang, Cheng *et al.*, 2012).

“*Língua eletrônica*”, ou sensor gustativo, é a designação dada para um conjunto de sensores capazes de distinguir amostras líquidas (Ciosek e Wroblewski, 2007; Riul, Dantas *et al.*, 2010). Para tanto, é empregado o conceito de seletividade global, no qual diferenças na resposta elétrica de diversos materiais servem como uma impressão digital da amostra analisada (Riul, Dantas *et al.*, 2010). A “*língua eletrônica*” abordada neste trabalho é um dispositivo amplamente utilizado para análise de sistemas líquidos complexos, baseada em

medidas de impedância elétrica e filmes ultrafinos depositados sobre eletrodos interdigitados (IDEs) (Riul, 2002; Riul, Dos Santos *et al.*, 2002; Riul, Soto *et al.*, 2003).

No que concerne a sistemas semelhantes ao proposto neste trabalho de doutorado, recentemente Hossein-Babaei *et al.* relatam o uso de microcanais como unidades sensoriais de uma “língua eletrônica”, sendo capaz de diferenciar eletrólitos com padrões de paladar azedo e amargo (Hossein-Babaei e Nemati, 2012). Apesar de citarem a possibilidade de melhorar a sensibilidade do dispositivo com o uso de diferentes materiais, os autores utilizaram apenas dois microcanais/eletrodos com geometrias distintas, sem a presença de filmes, e monitoraram a taxa de difusão dos analitos através de medidas de condutância ao longo dos canais. Em sua página na internet,^{*} um grupo de pesquisa com ampla experiência em “línguas eletrônicas” (Legin, Rudnitskaya *et al.*, 1997; Legin, Rudnitskaya *et al.*, 2003; Mimendia, Legin *et al.*, 2010) menciona o uso de 300 μL de solução para análise efetuada em um conjunto de 12 unidades sensoriais. Apesar das semelhanças, o sistema utilizado é baseado em medidas potenciométricas e vidros calcogenetos como unidades sensoriais. Comparativamente à “língua eletrônica” desenvolvida neste trabalho (medidas de impedância e IDEs cobertos com filmes finos), as medidas de potenciometria operam em função de carga líquida presente nos eletrólitos, dificultando, por exemplo, análises do paladar doce como a sacarose. Em um trabalho já patentado (Bartlett, Gardner *et al.*, 1997), os autores usaram polímeros condutores para fazer a conexão entre um par de eletrodos, compondo um sensor do tipo “nariz eletrônico”. A deposição dos polímeros foi feita eletroquimicamente, ou por imersão (*dip-coating*), e devido à aplicação, o dispositivo é bastante sensível a variações de temperatura e umidade. Neste trabalho de doutorado também foram utilizados filmes de um polímero condutor, contudo, a deposição dos materiais foi feita sobre eletrodos interdigitados no interior de microcanais já selados, através de uma adaptação da técnica de automontagem

^{*} Disponível em <<http://www.electronic tongue.com/cell.html>>, acesso em fevereiro/2013.

(LbL, do inglês *layer-by-layer*) e, como a aplicação é voltada para a diferenciação de soluções (“*língua eletrônica*”), não temos problemas em relação a controle de umidade. Em outra patente (Li, Hargis *et al.*, 2008), os autores fabricaram um dispositivo microfluídico integrado a eletrodos interdigitados, que foram recobertos com enzimas e utilizados na detecção de contaminantes através de medidas de espectroscopia de impedância. De fato o sistema descrito é muito semelhante ao que estamos desenvolvendo, entretanto, a imobilização de enzimas usadas em biosensores, em geral, denota reconhecimento específico de espécies nos sistemas analisados (esquema “chave-fechadura”), enquanto a “*língua eletrônica*” que desenvolvemos opera em função de seletividade global, ou seja, as unidades sensoriais não são específicas às espécies analisadas, em analogia à língua humana. A não especificidade amplia o potencial de uso, pois pode incorporar unidades sensoriais seletivas e o mesmo dispositivo pode atuar, por exemplo, na análise de diferentes sistemas líquidos.

Esta tese está estruturada em mais quatro seções. Na seção 2 são abordados os fundamentos teóricos referentes à microfluídica e à “*língua eletrônica*”. Na seção 3 são apresentados os materiais utilizados na fabricação dos dispositivos e na deposição de filmes LbL no interior de microcanais, assim como os métodos aplicados em suas caracterizações, dentre eles, a determinação da constante de cela do dispositivo através de medidas elétricas. A discussão dos resultados é realizada na seção 4 e, por fim, na seção 5 são feitas as principais conclusões.

2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Microfluídica e Escoamentos Laminares

A microfluídica lida com a manipulação precisa de fluidos confinados em canais com dimensões sub-milimétricas (McDonald, Duffy *et al.*, 2000; Wootton e Demello, 2012), nos quais o escoamento laminar é predominante (Wu e Nguyen, 2005). No escoamento laminar o fluido se move em camadas, ou lâminas, com cada uma destas deslizando suavemente sobre outra adjacente. Qualquer tendência à instabilidade e turbulência no movimento do fluido é amortecida por forças viscosas de cisalhamento que dificultam o movimento relativo entre camadas vizinhas. Por outro lado, no escoamento turbulento as partículas do fluido movem-se em trajetórias irregulares, com grande troca de quantidade de movimento transversal (Streeter e Wylie, 1982).

O cálculo de uma grandeza adimensional conhecida como número de Reynolds (Re) é utilizado para avaliar se um dado escoamento é laminar ou turbulento. Conforme demonstrado no Apêndice A, para o escoamento de um fluido com vazão ($\mathfrak{R}$) através de um canal com área de seção transversal retangular, o valor de Re é dado por:

$$Re = \frac{2d \cdot \mathfrak{R}}{\eta(l + H)} \quad (1)$$

sendo, d a densidade e η viscosidade do fluido e, l a largura e H a altura do canal. Devido às condições experimentais envolvidas neste trabalho, podemos reescrever a equação 1 substituindo os valores da densidade e viscosidade da água:

$$Re = 0,556 \frac{\mathfrak{R}}{l + H} \quad (2)$$

Na equação 2, as dimensões do microcanal (l e H) são dadas em micrometros (μm) e a vazão ($\mathfrak{R}$) em microlitros por hora ($\mu L/h$). Considerando a água como típico fluido de

trabalho, os números de Reynolds estimados para escoamentos laminares em dispositivos microfluídicos estão entre 10^{-6} e 10 (Squires e Quake, 2005). Em tais escoamentos, o perfil de distribuição de velocidades no interior de um microcanal é semelhante àquele ilustrado na Figura 1.

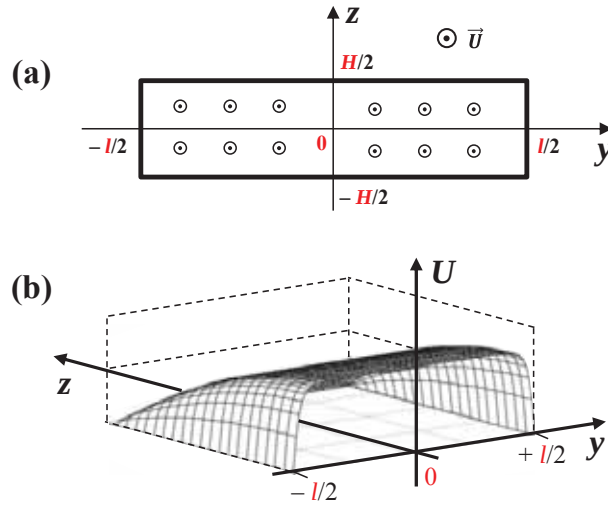


Figura 1 – (a) Área de seção transversal de um microcanal de largura “ l ” e altura “ H ” e, (b) perfil de distribuição de velocidades “ U ” de um fluido escoando em regime laminar. O símbolo $\odot$ em (a) indica que o sentido do escoamento é para fora do plano da página. Adaptado da ref. (Wu e Nguyen, 2005).

Experimentalmente, o perfil de velocidades exibido na Figura 1 é verificado através da técnica micro-PIV (do inglês, *micro particle image velocimetry*) (Santiago, Wereley *et al.*, 1998; Meinhart, Wereley *et al.*, 1999; Wu e Nguyen, 2005; Aubin, Ferrando *et al.*, 2010), na qual as posições de micropartículas arrastadas pelo fluido são monitoradas através da aquisição de sucessivas imagens. Pode-se notar que a velocidade do fluido tende à zero nas proximidades das paredes do microcanal, e como nos dispositivos utilizados neste trabalho o microcanal passa sobre os eletrodos interdigitados, será apresentado mais adiante que a velocidade de escoamento do fluido não é tão significativa para a resposta elétrica quanto sua resistividade.

Conforme ilustrado na Figura 2, o crescente número de artigos publicados nas duas últimas décadas evidencia a importância e impactos da microfluídica nas mais diversas áreas

de desenvolvimento científico e tecnológico, e.g., química, física, energia, farmacologia e áreas da saúde em geral[†].

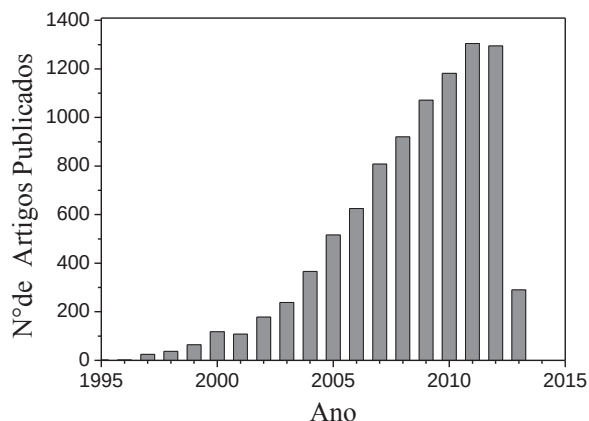


Figura 2 – Número de artigos relacionados à microfluídica publicados nos últimos anos.

2.2 Processos Fotolitográficos

Estruturas com dimensões micro/nanométricas podem ser construídas através de métodos “*bottom-up*” (de baixo para cima) e/ou “*top-down*” (de cima para baixo) (Mijatovic, Eijkel *et al.*, 2005). Como exemplos do primeiro método, nanopartículas (Min, Kim *et al.*, 2011) e filmes ultrafinos (Ariga, Hill *et al.*, 2007) são obtidos a partir do arranjo de átomos e moléculas. Por outro lado, no método *top-down* pode-se utilizar técnicas de fotolitografia (Lockhart, Dong *et al.*, 1996; Duffy, McDonald *et al.*, 1998; Martin, Nogues *et al.*, 2003) para fabricar nanotransistores (Hamedi, Tvinstedt *et al.*, 2009) e biossensores (Chen, Wang *et al.*, 2008), entre outros dispositivos. A fotolitografia consiste na transferência do padrão/desenho de uma máscara para um substrato através da exposição de polímeros sensíveis à luz, denominados fotoresistes. Nos fotoresistes positivos a energia fornecida pela luz promove a degradação das cadeias poliméricas, enquanto que, nos fotoresistes negativos, ela provoca a ligação cruzada das cadeias (*cross-linking*). A seguir são descritos os processos envolvidos na técnica de fotolitografia utilizada neste trabalho (Martin, Nogues *et al.*, 2003):

[†] Pesquisa realizada na Web of Science[®] utilizando o termo “*microfluidics*”.

- Aplicação do fotoresiste
 - Limpeza e secagem do substrato para remover gorduras e impurezas;
 - Espalhamento uniforme do fotoresiste através de rotação controlada do substrato (*spin coating*);
 - Tratamento térmico para remover o solvente e melhorar a adesão do fotoresiste (*pre-bake*).
- Exposição
 - Alinhamento do substrato com a máscara;
 - Exposição do fotoresiste a uma fonte de radiação, e.g., raio-X, luz ultravioleta (UV), feixe de elétrons. Nesta etapa é fornecida a energia necessária para sensibilizar o polímero, a qual depende da espessura e do tipo de fotoresiste utilizado. Como a energia é tabelada (fornecida pelo fabricante), basta conhecer a potência da fonte para se determinar o tempo de exposição.
- Revelação
 - Imersão do substrato em uma solução específica, denominada revelador, para remoção das áreas não-polimerizadas (fotoresiste negativo), ou das regiões degradadas (fotoresiste positivo);
 - Caso o fotoresiste seja utilizado como molde, ou como parte integrante do dispositivo final, ainda é feito mais um tratamento térmico (*hard bake*).
- Transferência do padrão gravado para o dispositivo:
 - Corrosão do filme previamente depositado (*etching*), ou,
 - Deposição do filme seguido da remoção do fotoresiste através de imersão em acetona (*lift-off*).

Na Figura 3 são ilustrados os processos descritos acima.

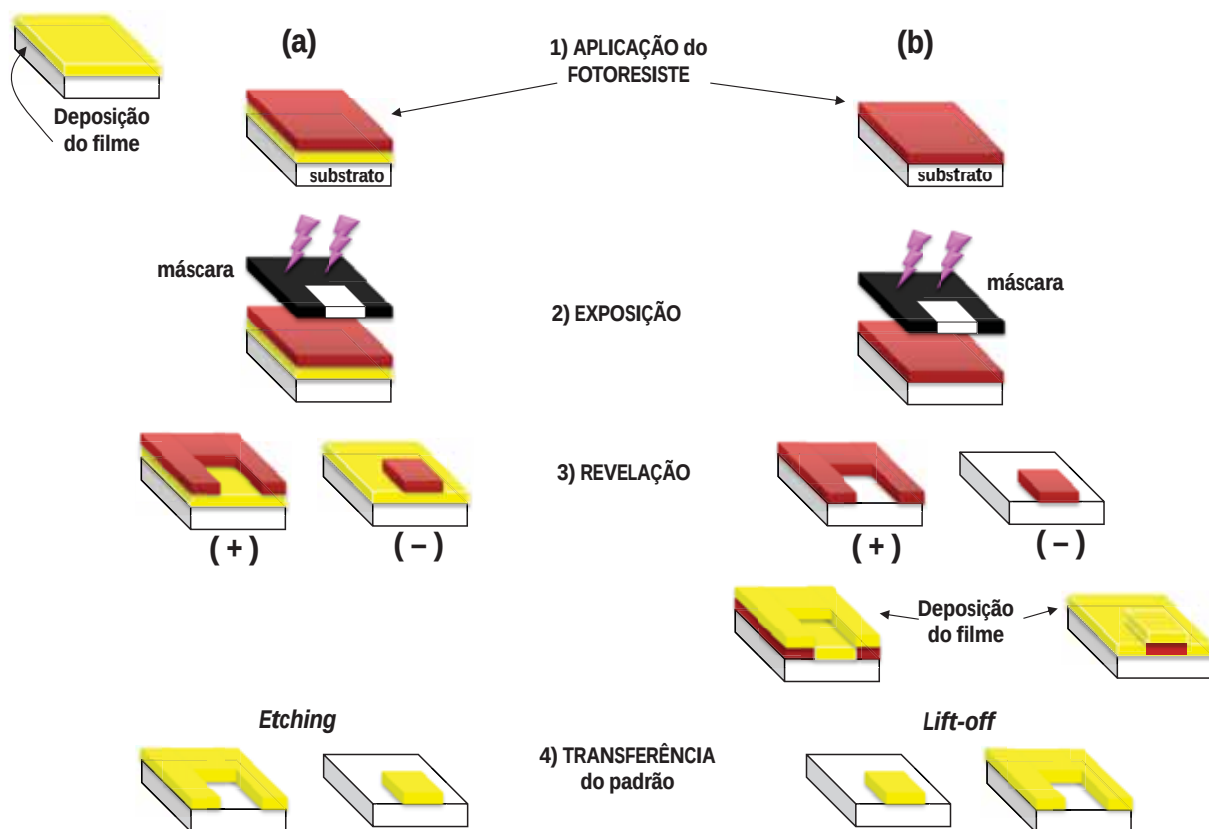


Figura 3 – Esquema dos processos fotolitográficos em função da via escolhida: (a) *etching* ou (b) *lift-off*. Também é ilustrado o efeito do fotoresiste utilizado: positivo (+) e negativo (-).

Importante observar que antes de iniciar a fabricação do dispositivo é necessário definir qual rota será utilizada: *etching* ou *lift-off*, pois a deposição do filme de interesse (metálico, SiO_2 , etc.) ocorre em etapas distintas. Por exemplo, suponha que o filme indicado na Figura 3 seja uma camada delgada de titânio, depositado via *sputtering*; se a via escolhida for *etching* (Figura 3a), então, ácido fluorídrico (HF) poderá ser usado para remover o metal que não esteja protegido pelo fotoresiste remanescente da revelação, caso contrário, se a opção escolhida for *lift-off* (Figura 3b), somente após a revelação é que o filme de titânio será depositado, de modo que a posterior remoção da região protegida pelo fotoresiste será feita com imersão em acetona.

2.3 Espectroscopia de Impedância Elétrica

A espectroscopia de impedância elétrica é uma importante técnica utilizada na caracterização de materiais, e através dos dados experimentais é possível obter informações sobre transporte de massa, taxas de reações químicas, microestrutura, propriedades volumétricas e interfaciais de sólidos e de líquidos, etc. (Barsoukov e Macdonald, 2005; Yuan, Song *et al.*, 2010). O conceito de impedância elétrica foi introduzido nos anos de 1880 por Oliver Heaviside e posteriormente desenvolvido em termos de notação fasorial (Barsoukov e Macdonald, 2005).

A impedância da amostra/dispositivo de interesse geralmente é obtida aplicando-se uma tensão alternada de baixa amplitude (V_m), com fase (α) e frequência (f) conhecidas, $V(t) = V_m \cos(\omega t + \alpha)$; e, então, medindo-se a amplitude (I_m) e fase (β) da corrente resultante, $I(t) = I_m \cos(\omega t + \beta)$; sendo “ $\omega = 2\pi f$ ” a frequência angular. Na sequência, usa-se uma relação mais abrangente que a lei de Ohm para determinar a impedância:

$$Z^* = |Z^*| e^{j\theta} = Z' + jZ'' \equiv \frac{V}{I} \quad (3)$$

na qual “ $j \equiv \sqrt{-1}$ ” e o símbolo Z^* denota que a impedância é uma grandeza complexa, podendo ser escrita em termos de coordenadas polares ($|Z^*|$; θ), ou, retangulares (Z' ; Z''), as quais estão representadas na Figura 4.

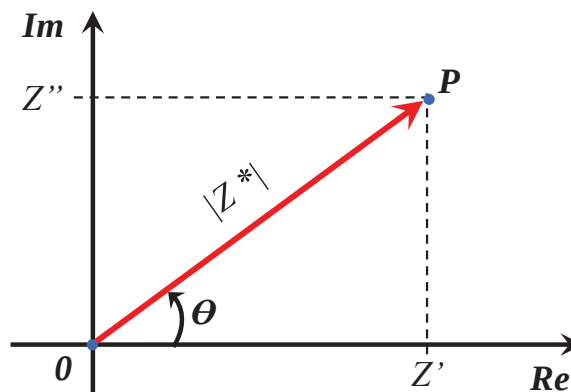


Figura 4 – Relação entre as coordenadas polares ($|Z^*|$; θ) e retangulares (Z' ; Z'') da impedância.

Na notação utilizada neste texto, $|Z^*|$ é o módulo; θ a fase; Z' a parte real e Z'' a parte imaginária da impedância. Medidas de espectroscopia de impedância são feitas variando-se a frequência do estímulo aplicado e medindo-se a resposta do sistema. A validade dos dados experimentais está sujeita às condições de estabilidade e linearidade do sistema investigado (Barsoukov e Macdonald, 2005; Yuan, Song *et al.*, 2010). Desta maneira, geralmente aguarda-se determinado intervalo de tempo antes da aquisição dos dados para que o sistema fique estável (Hong, Yoon *et al.*, 2004; Barsoukov e Macdonald, 2005). Adicionalmente, na prática, os sistemas não apresentam comportamento linear, contudo, se a amplitude da tensão aplicada for menor que a voltagem térmica (25 mV, à temperatura de 25 °C), a resposta do sistema se torna aproximadamente linear (Barsoukov e Macdonald, 2005).

2.4 Língua Eletrônica e Análise de Componentes Principais

Em analogia ao sistema biológico, o termo “língua eletrônica” é utilizado para designar um sensor capaz de avaliar sistemas líquidos complexos. Para tanto, é empregado o conceito de seletividade global, de modo que as respostas elétricas das diferentes unidades sensoriais compondo o dispositivo sejam combinadas formando uma espécie de impressão digital da amostra analisada (Riul, Dantas *et al.*, 2010). Na literatura são encontrados vários tipos de “línguas eletrônicas”, que se diferenciam pelo princípio de detecção, como por

exemplo, potenciometria (Toko, 1996; Winqvist, Holmin *et al.*, 2000; Wilson, Del Valle *et al.*, 2012), voltametria cíclica (Winqvist, Wide *et al.*, 1997; Winqvist, Krantz-Rulcker *et al.*, 1998; Winqvist, Holmin *et al.*, 2000; Campos, Alcaniz *et al.*, 2012) e espectroscopia de impedância (Riul, Dos Santos *et al.*, 2002; Riul, Soto *et al.*, 2003; Volpati, Aoki *et al.*, 2012).

Nas línguas eletrônicas baseadas em medidas de impedância elétrica, as unidades sensoriais são formadas por eletrodos interdigitados de ouro (ou platina) recobertos com filmes ultrafinos de diferentes materiais, e.g., polímeros condutores (Riul, Malmegrim *et al.*, 2003), polímeros naturais (Dos Santos, Riul *et al.*, 2003), ftalocianinas (Volpati, Alessio *et al.*, 2008), biomoléculas (Aoki, Alessio *et al.*, 2010; Siqueira, Caseli *et al.*, 2010), etc. Na Figura 5 é ilustrado um esquema de uma “língua eletrônica” composta por três unidades sensoriais conectadas a um analisador de impedância (FRA, do inglês, *frequency response analyzer*).

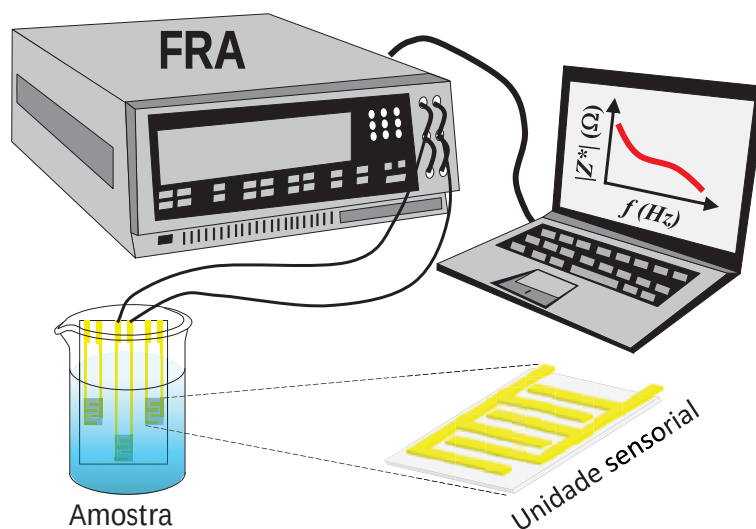


Figura 5 – Esquema de uma “língua eletrônica” baseada em medidas de impedância. No detalhe é mostrada a região interdigitada de uma das unidades sensoriais. Adaptado da ref. (Riul Jr., Miyazaki *et al.*, 2013).

Em geral, os sistemas avaliados através de uma “língua eletrônica” apresentam caráter capacitivo, caracterizado por valores negativos da fase da impedância. Desta forma, o

comportamento do sistema analisado pode ser descrito em termos de um capacitor não-ideal, cuja capacitância (C^*) é definida por:

$$C^* \equiv C' - jC'' \quad (4)$$

na qual, C' é a parte real e C'' é a parte imaginária. Por outro lado, a corrente elétrica através de um capacitor submetido a uma tensão alternada é,

$$I = C^* \frac{dV}{dt} = j\omega C^* V \quad (5)$$

Combinando as equações 3 e 5, e comparando com a equação 4, obtém-se C' e C'' em função de parâmetros de impedância,

$$\begin{cases} C' = \frac{-Z''}{\omega(Z'^2 + Z''^2)} \\ C'' = \frac{Z'}{\omega(Z'^2 + Z''^2)} \end{cases} \quad (6)$$

Nas aplicações do tipo “língua eletrônica” normalmente é considerada apenas a parte real da capacitância, sendo que gráficos de Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês, *Principal Component Analysis*) são obtidos a partir de valores de C' retirados em alguma frequência fixa ($\sim$ kHz) para cada uma das unidades sensoriais (Riul, De Sousa *et al.*, 2004; Rodriguez-Mendez, Apetrei *et al.*, 2008). PCA é um método estatístico multivariado muito utilizado no reconhecimento de padrões por facilitar a visualização dos dados. Resumidamente, tal método consiste em reescrever as coordenadas de um conjunto de dados iniciais (matriz de entrada) em um novo sistema de eixos ortogonais, denominados Componentes Principais. As novas coordenadas (*scores*) provêm da combinação linear das variáveis originais, que é efetuada de modo que os dados possam ser representados por um número menor de fatores descritivos, reduzindo a dimensão do conjunto analisado sem que

haja perda ou redundância de informação (Berrueta, Alonso-Salces *et al.*, 2007; Riul, Dantas *et al.*, 2010). Neste trabalho, além de gráficos PCA feitos com valores de C' retirados em 1 kHz, também serão apresentados gráficos PCA gerados a partir de dados de ajustes feitos com um circuito elétrico equivalente, descrito na próxima seção.

2.5 Circuitos Elétricos Equivalentes

Circuito elétrico equivalente (CEE) é uma combinação de alguns elementos elétricos/eletroquímicos que, quando submetido às condições experimentais do sistema analisado, apresenta o mesmo comportamento (Yuan, Song *et al.*, 2010). Outra maneira para se analisar os dados experimentais é através de um modelo matemático baseado em uma teoria física plausível para fazer as previsões teóricas sobre a impedância do sistema (Barsoukov e Macdonald, 2005). Softwares como o ZView (pago), ou o LEVMW (livre), auxiliam na interpretação dos dados através do primeiro método (circuitos equivalentes), que será utilizado neste trabalho.

2.5.1 Resistores, Capacitores e Elementos de Fase Constante

Resistores são utilizados em circuitos elétricos equivalentes para descrever, por exemplo, a resistividade da amostra analisada, enquanto que capacitores estão associados às propriedades dielétricas. As impedâncias de um resistor (Z_R) e de um capacitor (Z_C) são dadas por:

$$\begin{cases} Z_R = R \\ Z_C = \frac{1}{j\omega C} \end{cases} \quad (7)$$

sendo R a resistência e C a capacitância dos elementos utilizados no circuito equivalente.

O estudo sobre a distribuição de tempos de relaxação em um sistema é apontado como origem do “elemento de fase constante” (CPE, do inglês, *constant phase element*) – um

elemento empírico normalmente observado em medidas de impedância da interface eletrodo/eletrólito (Barsoukov e Macdonald, 2005). Em 1941, os irmãos K. S. Cole e R. H. Cole apresentaram uma fórmula empírica para descrever a constante dielétrica complexa de um “considerável número de líquidos e dielétricos” (Cole e Cole, 1941). No circuito elétrico equivalente associado àquele trabalho, um dos elementos apresenta impedância com ângulo de fase independente da frequência, assim como um CPE, cuja impedância (Z_{CPE}) é dada por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^P} \quad (8)$$

na qual T e $0 \leq P \leq 1$ são parâmetros independentes da frequência, porém, dependentes da temperatura (Barsoukov e Macdonald, 2005).

Usando a relação $j^P = [\cos(\pi/2) + j\sin(\pi/2)]^P$ e aplicando a fórmula de Moivre $(\cos \alpha + j\sin \alpha)^P = \cos(\alpha P) + j\sin(\alpha P)$ na equação 8, obtém-se a parte real (Z'_{CPE}) e imaginária (Z''_{CPE}) da impedância do CPE:

$$\begin{cases} Z'_{CPE} = \frac{1}{T\omega^P} \cos(P\pi/2) \\ Z''_{CPE} = -\frac{1}{T\omega^P} \sin(P\pi/2) \end{cases} \quad (9)$$

O módulo $|Z_{CPE}|$ e a fase θ_{CPE} da impedância de um CPE são obtidos combinando as equações 3 e 9:

$$\begin{cases} |Z_{CPE}| = \frac{1}{T\omega^P} \\ \theta_{CPE} = -\frac{\pi}{2} P \end{cases} \quad (10)$$

É importante observar que a fase da impedância do CPE depende apenas do parâmetro P , sendo constante em relação à frequência do sinal aplicado. Comparando as equações 7 e 8,

nota-se que para os valores inteiros de P , o CPE atua como um resistor ideal ($P=0 \Rightarrow T=R^{-1}$), ou um capacitor ideal ($P=1 \Rightarrow T=C$). Se P é igual a 0,5, então o CPE corresponde ao elemento de Warburg, usado para descrever processos que envolvem difusão. Distorções da capacitância devido a fenômenos interfaciais, como a dupla camada elétrica, por exemplo, são descritas por um CPE com o expoente P entre 0,8 e 1 (Manual Operacional: ZView 3.3c; Yuan, Song *et al.*, 2010).

2.5.2 CEE Adotado

Para ilustrar o comportamento elétrico característico dos dispositivos fabricados neste trabalho, na Figura 6 são apresentados, de maneira generalizada, o módulo e a fase da impedância de um IDE recoberto com um filme ultrafino, em função da frequência.

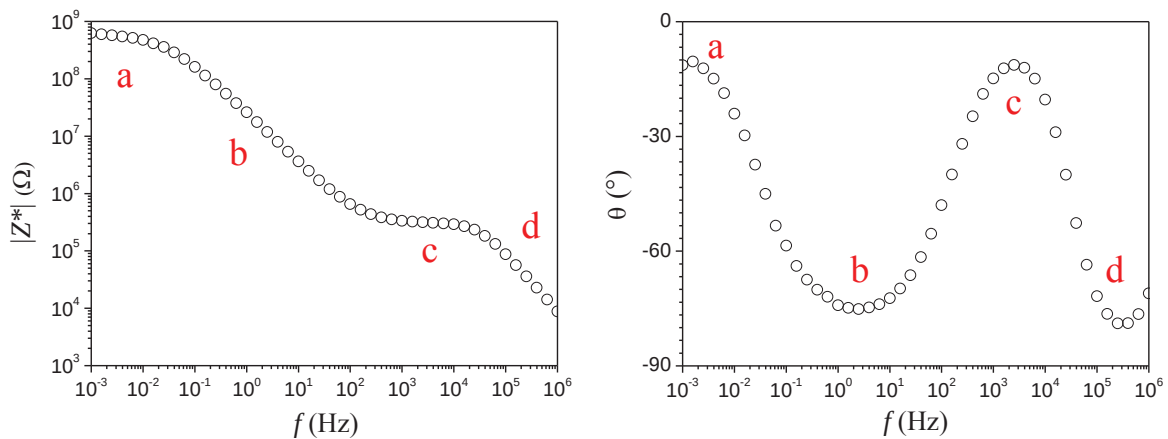


Figura 6 – Curvas experimentais do módulo e fase da impedância evidenciando a mudança de comportamento do sistema em função da frequência do sinal aplicado.

Nas regiões indicadas por “a” e “c” da Figura 6, o módulo da impedância é praticamente constante e sua fase se aproxima de zero, evidenciando um comportamento resistivo. Por outro lado, os valores negativos da fase da impedância, com mínimos locais próximos de -90° (regiões “b” e “d”), são típicos de um sistema capacitivo, o que é mais facilmente observado na Figura 7.

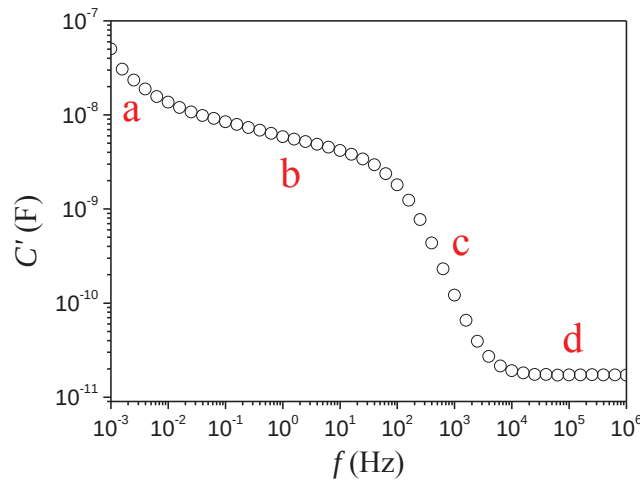


Figura 7 – Dados de impedância apresentados em termos da capacitância real (C') em função da frequência.

Analisando a Figura 7 com um pouco mais de atenção nota-se que a região “b” apresenta uma leve inclinação quando comparada ao platô “d” no final da curva. Este desvio da capacitância é frequentemente observado experimentalmente e está associado à interface eletrodo/solução (Van Gerwen, Laureyn *et al.*, 1998; Becchi, Avendano *et al.*, 2005), podendo ser descrito por um elemento de fase constante, como explicado na seção 2.5.1.

Com base no exposto acima, um circuito elétrico, cuja resposta seja equivalente àquela apresentada no intervalo experimental da Figura 6 e Figura 7, deve conter um elemento para cada região (a, b, c e d), como o circuito apresentado na Figura 8 (Macdonald, 1973).

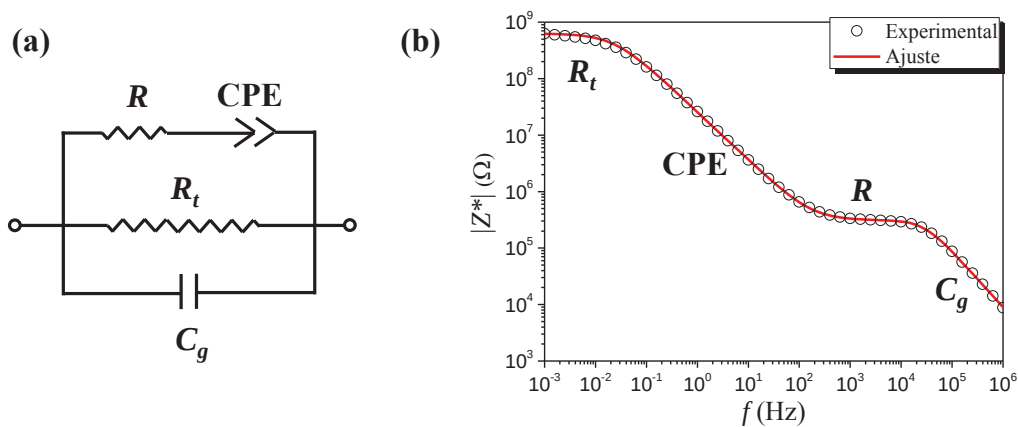


Figura 8 – (a) Circuito elétrico equivalente adotado e (b) dados experimentais mais curva ajustada. Parâmetros do ajuste: $R_t = 6,32 \cdot 10^8 \Omega$, $T = 8,06 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot s^{0,85}$, $P = 0,85$, $R = 3,10 \cdot 10^5 \Omega$ e $C_g = 1,78 \cdot 10^{-12} F$.

Os elementos presentes no circuito da Figura 8a são:

- R_t , utilizado para descrever a resistência devido à transferência de cargas na interface eletrodo/solução, o que acontece na região de frequências mais baixas;
- CPE, associado a fenômenos interfaciais, *e.g.*, a capacitância de dupla camada elétrica e/ou mudança da rugosidade dos eletrodos em função da deposição de filmes ultrafinos;
- R , devido à resistividade do material/solução entre os eletrodos, associada, portanto, às propriedades do volume e ao formato dos eletrodos;
- C_g , capacitância observada em frequências mais altas, atribuída ao comportamento dielétrico do material/solução entre os eletrodos e à geometria dos mesmos. Neste trabalho, C_g será designada por “capacitância geométrica” (Macdonald, 1973; Barsoukov e Macdonald, 2005).

Sempre é possível utilizar mais que um circuito elétrico equivalente para descrever um mesmo sistema, contudo, deve-se optar pelo circuito mais simples possível (Manual Operacional: ZView 3.3c; Barsoukov e Macdonald, 2005; Yuan, Song *et al.*, 2010). Neste sentido, mostraremos que para os sistemas analisados neste trabalho não há necessidade de se incluir novos elementos para representar os filmes ultrafinos depositados sobre os eletrodos interdigitados. Com efeito, a presença dos filmes na interface eletrodo/solução deve alterar principalmente os parâmetros CPE e R_t .

Dependendo das condições experimentais (*e.g.*, intervalo de frequências, presença de filme sobre os eletrodos, resistividade da amostra e constante de cela do dispositivo), o circuito elétrico apresentado na Figura 8 pode sofrer alguma modificação (Taylor e Macdonald, 1987; Van Gerwen, Laureyn *et al.*, 1998; Zou, Kai *et al.*, 2007). Para ilustrar, como o intervalo de tempo necessário para fazer aquisição dos dados aumenta com a redução da frequência do sinal aplicado, a maioria dos experimentos realizados neste trabalho foram

feitos a partir de 1 Hz, de modo que o circuito elétrico da Figura 8 pode ser simplificado eliminando-se R_t . Esta simplificação pode ser compreendida notando que a impedância de R_t é muito elevada (ver valores na Figura 8) de modo que, com o aumento da frequência, tal elemento passa a se comportar como uma “chave aberta” no circuito elétrico.

Utilizando as equações 7 e 9, pode-se mostrar que as partes real (Z') e imaginária (Z'') da impedância associada ao ramo superior e inferior do circuito elétrico da Figura 8 (*i.e.*, sem R_t) são dadas por:

$$\begin{cases} Z' = \frac{R + A\omega^{-P} + RBC\omega^{(1-P)} + 2ABC\omega^{(1-2P)}}{D} \\ Z'' = -\frac{R^2C\omega + B\omega^{-P} + 2RAC\omega^{(1-P)} + (A^2 + B^2)C\omega^{(1-2P)}}{D} \end{cases} \quad (11)$$

nas quais,

$$\begin{cases} A = T^{-1} \cos(P\pi/2) & e & B = T^{-1} \sin(P\pi/2) \\ D = (1 + BC\omega^{(1-P)})^2 + (RC\omega + AC\omega^{(1-P)})^2 \end{cases} \quad (12)$$

Cabe salientar que o conjunto de equações 11 e 12 é válido para frequências acima do domínio de R_t . Para incluir sua contribuição (como no ajuste da Figura 8), basta notar que tal elemento está associado em paralelo com um ramo cuja impedância é dada pela equação 11.

2.6 Constante de Cela

Sabe-se que a carga elétrica (Q) acumulada nas placas de um capacitor é diretamente proporcional à tensão (V) a que ele está submetido. A razão entre estas duas grandezas é chamada de capacitância ($C = Q/V$), que depende do material dielétrico e da geometria do dispositivo, expressa por:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r k_{cela} \quad (13)$$

sendo: $\varepsilon_0 = 8,854 \text{ pF/m}$ a permissividade elétrica do vácuo; ε_r a permissividade relativa do material (também chamada de constante dielétrica) e, k_{cela} a constante de cela do capacitor.

A constante de cela é um parâmetro associado à geometria das placas (eletrodos) do dispositivo, e para calculá-la é necessário determinar o campo elétrico que surge entre as placas do capacitor devido à separação de cargas (Van Gerwen, Laureyn *et al.*, 1998). Geralmente, livros sobre fundamentos de física apresentam o cálculo de k_{cela} para capacitores de placas paralelas, cilíndricas e esféricas (Halliday, Resnick *et al.*, 2009). Entretanto, a geometria dos dispositivos utilizados neste trabalho é um pouco mais complexa, pois são “*N* dedos” interdigitados, cada um com altura “*h*”, comprimento “*L*” e largura “*w*”, separados por uma distância “*s*”, conforme ilustrado na Figura 9.

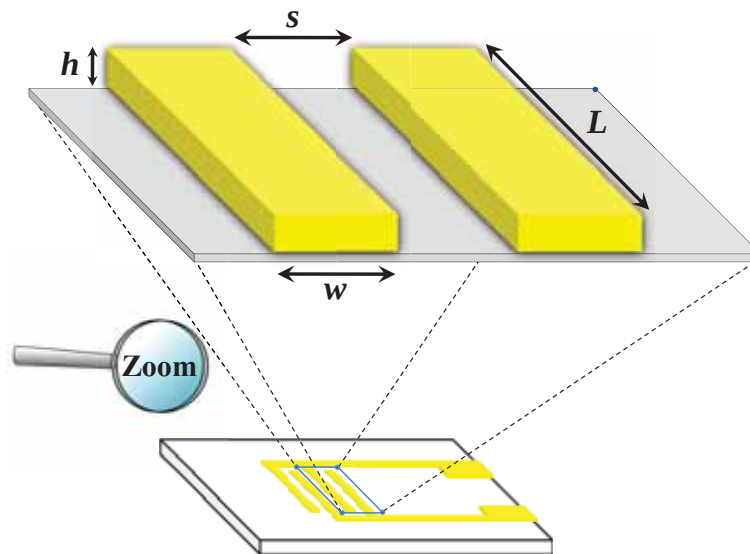


Figura 9 – Esquema simplificado de eletrodos interdigitados (IDEs). No detalhe são mostrados dois dígitos de altura “*h*”, comprimento “*L*” e largura “*w*”, separados por uma distância “*s*”.

Neste caso, a constante de cela é calculada aplicando-se o “método de transformações conformes” (Olthuis, Streekstra *et al.*, 1995; Hofmann, Schroder *et al.*, 1996; Van Gerwen, Laureyn *et al.*, 1998; Hong, Yoon *et al.*, 2005; Calixto, 2008), de modo que:

$$k_{cela} = (N - 1) \cdot L \frac{K(k')}{2 K(k)} \quad (14)$$

na qual, $K(k)$ é uma integral elíptica de 1ª ordem $\left(K(k) = \int_0^1 [(1-t).(1-k^2 t^2)]^{-(1/2)} dt\right)$. O módulo k é um número associado às dimensões dos dígitos $(k = s/(s+w), \text{ se } N = 2, \text{ ou, } k = \cos[(\pi w)/(2(w+s))], \text{ se } N > 2)$ e, k' é o módulo complementar $\left(k' = \sqrt{1-k^2}\right)$.

Embora não haja solução analítica para a integral associada à equação 14, podemos “escapar” da utilização de recursos computacionais (Hong, Yoon *et al.*, 2005) nos casos em que “ $s = w$ ”, ou seja, quando os dígitos possuírem largura igual ao espaçamento entre eles (Dantas, 2009). Desta forma:

$$k_{cela} = \frac{(N-1).L}{2} \quad (15)$$

É importante reforçar que a constante de cela de um capacitor cujas placas são IDEs somente será dada pela equação 15 nos casos ideais em que “ $s = w$ ”.

Como indicado na Figura 8, um único dispositivo pode se comportar como capacitor, ou, como resistor, dependendo da frequência do sinal a que esteja submetido. Portanto, de maneira semelhante àquela feita para a capacitância, a resistência (R) do dispositivo pode ser escrita em termos da resistividade do material (ρ) e de uma constante de cela (k_{res}) associada ao resistor:

$$R = \rho k_{res} \quad (16)$$

Pode-se demonstrar que, para um mesmo dispositivo, a constante de cela resistiva (k_{res}), presente na equação 16, é matematicamente igual ao recíproco da constante de cela capacitiva (k_{cela}), ou seja (Van Gerwen, Laureyn *et al.*, 1998; Hong, Yoon *et al.*, 2005):

$$k_{res} = (k_{cela})^{-1} \quad (17)$$

Conhecer a constante de cela do dispositivo é extremamente importante para, juntamente com dados de impedância, poder determinar propriedades inerentes à amostra, como, constante dielétrica e resistividade. Complementarmente, variando as medidas de “s” e “w” dos eletrodos interdigitados é possível fabricar dispositivos com k_{cela} iguais, mas que se diferem quanto ao favorecimento de respostas associadas a fenômenos interfaciais ou volumétricos, de acordo com interesse de estudo (Van Gerwen, Laureyn *et al.*, 1998).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Fabricação dos Chips

A fabricação dos dispositivos microfluídicos foi realizada no Laboratório de Microfabricação (LMF) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), que, juntamente com outros três laboratórios nacionais, compõe o Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), situado em Campinas/SP. Através da aprovação de projetos específicos foi possível utilizar as instalações daquele laboratório, de modo que, o aluno esteve envolvido em todas as etapas da fabricação dos dispositivos apresentados neste trabalho. Na Figura 10 é apresentado um esquema geral da fabricação do dispositivo, ou chip, composto por eletrodos interdigitados (IDEs) atravessados por um microcanal.

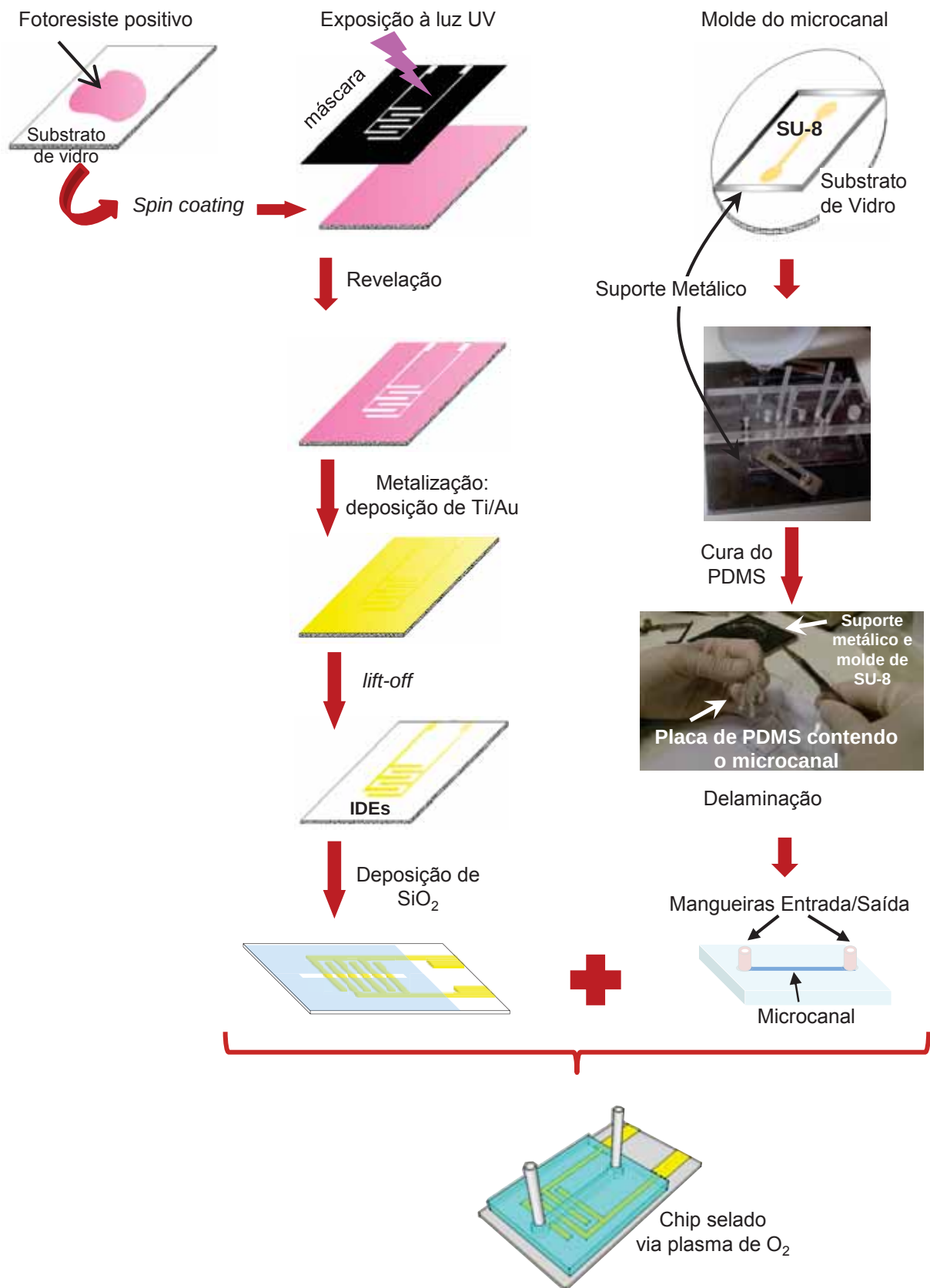


Figura 10 – Esquema geral do processo de fabricação de um chip composto por eletrodos interdigitados atravessados por um microcanal. As setas indicam a sequência das etapas de fabricação.

Várias arquiteturas e *designs* foram testados com o propósito de melhorar a selagem, facilitar o alinhamento dos componentes, viabilizar a deposição de filmes orgânicos (Oliveira, Riul *et al.*, 2004) no interior dos microcanais, etc. Contudo, com o intuito de facilitar a leitura, apenas o chip da Figura 10 será descrito neste texto, sendo que os demais dispositivos fabricados ao longo deste trabalho estão sumarizados no Apêndice B. Técnicas de fotolitografia, descritas na seção 2.2, foram aplicadas tanto na fabricação dos IDEs quanto no preparo do molde para confecção do microcanal, como descrito a seguir.

3.1.1 Obtenção das Máscaras

As máscaras utilizadas nos processos fotolitográficos foram projetadas pelo próprio aluno com auxílio de um *software* do tipo CAD (do inglês, *Computer-Aided Design*) e, então, reproduzidas em fotolitos. A etapa da fotoplotagem foi realizada por uma empresa especializada, usando um fotoploter (Cymbolic Sciences/ CSI Fire 9670), cuja resolução máxima é de 8.000 dpi (do inglês, *dots per inch*). De maneira simplificada, ao utilizar tal resolução cada ponto plotado no fotolito terá extensão de aproximadamente 3,2 μm . Por este motivo, as máscaras foram projetadas com linhas de, no mínimo, 40 μm . Uma opção alternativa aos fotolitos seria fabricar as máscaras em vidro, o que permitiria, por exemplo, reduzir as dimensões dos IDEs. Contudo, o tempo e o custo associados a este serviço são bem mais elevados. Apenas para elucidar, durante este trabalho de doutorado foram usados aproximadamente 35 fotolitos, cujo custo total não chegou à R\$ 500,00; por outro lado, uma única máscara de vidro custaria pelo menos quatro vezes mais!

3.1.2 Fabricação dos Eletrodos Interdigitados

Eletrodos interdigitados de ouro (Au) foram fabricados sobre lâminas de vidro BK7 (borosilicato), previamente cortadas nas dimensões apropriadas e polidas. Uma fina camada adesiva de titânio foi depositada antes da deposição do ouro para melhorar a aderência dos

IDEs sobre o vidro (Hong, Yoon *et al.*, 2004; Hong, Yoon *et al.*, 2005). Os parâmetros utilizados nos processos fotolitográficos envolvidos na fabricação dos IDEs são sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1 – Materiais e condições utilizados nos processos fotolitográficos para fabricação dos IDEs.

Fotoreste POSITIVO	AZ4210
<i>Spin coating</i>	4.000 rpm por 30 s
Aquecimento Pré Exposição	90 °C durante 15 min
Tempo de exposição à luz UV	50 s
Revelador	K400:água deionizada, proporção 1:3 em volume

Um teste simples e rápido para verificar qualitativamente a adesão dos IDEs (vidro/Ti/Au) foi realizado com o auxílio de uma fita adesiva, que foi colada nos contatos elétricos dos IDEs e, então, puxada abruptamente (Nguyen, 1997). Com o objetivo de melhorar a selagem do dispositivo, ainda foi feita a deposição de uma fina camada de SiO_2 sobre os IDEs. Para tanto, foram utilizadas técnicas de fotolitografia para proteger os contatos elétricos e a região central onde passa o microcanal. Na sequência o SiO_2 foi depositado via e-beam (Univex 300/LEYBOLD) e, então, realizado o *lift-off* do fotoreste, concluindo a fabricação da base do chip, conforme ilustrado na parte superior da Figura 10.

3.1.3 Fabricação dos Microcanais

Moldes contendo os microcanais, juntamente com os reservatórios de entrada e saída, foram gravados em SU-8 (SU-8 25/MicroChem) e replicados em polidimetilsiloxano (PDMS), da Sylgard 184/Dow Corning. O PDMS é um material atóxico e biocompatível (Ratner e Bryant, 2004; Mata, Fleischman *et al.*, 2005; Whitesides, 2006), cuja estrutura química está ilustrada na Figura 11.

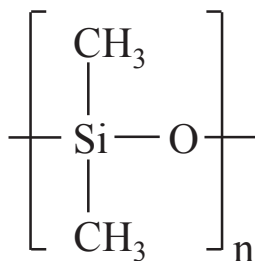


Figura 11 – Estrutura química do PDMS.

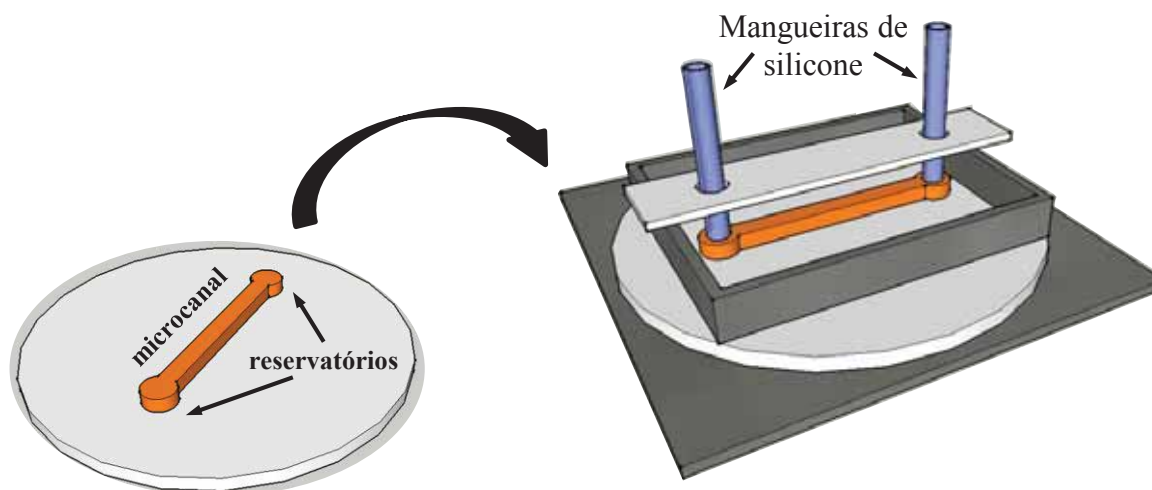
As propriedades elastomérica e hidrofóbica do PDMS o tornam muito interessante para aplicações em microfluídica, pois permitem a fiel reprodução de moldes construídos através de processos de fotolitografia (Duffy, Mcdonald *et al.*, 1998; Jo, Van Lerberghe *et al.*, 2000; Mcdonald, Duffy *et al.*, 2000; Mcdonald e Whitesides, 2002; Ratner e Bryant, 2004). Outro aspecto importante é que a sua transparência (230 a 700 nm) (Jo, Van Lerberghe *et al.*, 2000) possibilita a visualização do interior do dispositivo, o que pode ser utilizado para monitorar alguns experimentos em tempo real. Adicionalmente, a superfície química do PDMS pode ser facilmente modificada, permitindo, dentre outras aplicações, a selagem do dispositivo (Duffy, Mcdonald *et al.*, 1998; Jo, Van Lerberghe *et al.*, 2000; Moreira, De Almeida *et al.*, 2009).

Assim como na fabricação dos IDEs, também foram utilizadas técnicas de fotolitografia na confecção do molde sobre um substrato de vidro. Na Tabela 2 estão listados os materiais e os dados referentes à fabricação do molde de SU-8.

Tabela 2 – Dados referentes à fabricação do molde dos microcanais.

Fotoreviste NEGATIVO	SU-8 25
<i>Spin coating</i>	1000 rpm por 30 s
Espessura da camada de fotoreviste	~ 50 μm (valor pretendido)
Aquecimento Pré Exposição	(65 °C por 5 min) + (95 °C por 15 min)
Tempo de exposição à luz UV	50 s
Aquecimento Pós Exposição	(65 °C por 5 min) + (95 °C por 15 min)
Revelador	SU-8 Developer (MicroChem)

Após a confecção do molde de SU-8, o PDMS foi preparado misturando-se 12 g de base com 1,2 g de agente de cura. Então, essa mistura, um líquido bem viscoso, foi cuidadosamente despejada no molde, o qual havia sido previamente afixado em um suporte metálico juntamente com mangueiras de silicone (diâmetro interno igual a 1 mm), conforme ilustrado na Figura 12.

**Figura 12** – Montagem do molde de SU-8 e mangueiras de silicone para recebimento do PDMS.

A fim de eliminar bolhas de ar contidas no PDMS, o conjunto foi deixado durante 1 h em uma câmara a vácuo e, na sequência, aquecido (chapa aquecedora TE-038/TECNAL) a 100 °C por 1 h (Moreira, De Almeida *et al.*, 2009). Durante o processo de cura, o PDMS

torna-se um elastômero, assumindo a forma do molde e aderindo às mangueiras de silicone. Finalmente, após o conjunto voltar à temperatura ambiente, foi feita a “delaminação” (*peeling off*) da placa de PDMS utilizando um bisturi e/ou estilete (ver Figura 10).

3.1.4 Selagem

Antes da selagem dos dispositivos os IDEs foram enxaguados com isopropanol, as lâminas de PDMS foram imersas em uma solução (1:1:8, volume) de água DI, hidróxido de potássio e isopropanol, e depois enxaguadas com metanol. Na sequência, as superfícies foram tratadas com plasma de oxigênio (SE80/Barrel Asher Plasma Technology), sob pressão de 100 mTorr e potência de 70 W durante 15 s (Jo, Van Lerberghe *et al.*, 2000; Millare, Thomas *et al.*, 2008; Moreira, De Almeida *et al.*, 2009; Chau, Millare *et al.*, 2011). Após a abertura da câmara de plasma tais superfícies foram alinhadas, colocadas em contato e pressionadas manualmente por alguns segundos, selando irreversivelmente o PDMS com superfícies à base de sílica (interfaces PDMS/vidro, PDMS/PDMS, etc.) (Bhattacharya, Datta *et al.*, 2005; Hui, Wang *et al.*, 2005; Millare, Thomas *et al.*, 2008; Chau, Millare *et al.*, 2011). Como o alinhamento do microcanal com os IDEs é feito à mão, é necessário redobrar a atenção nesta etapa.

3.2 Verificação das dimensões dos Dispositivos

Micrografias dos dispositivos foram obtidas com um microscópio óptico (ZEISS/Axio Imager M1m), gentilmente disponibilizado pelo prof. Dr. Carlos Alberto Tello Saenz, do Departamento de Física, Química e Biologia (DFQB), da FCT/UNESP de Presidente Prudente/SP. A aquisição das imagens foi feita com ampliações de 50 a 1000 vezes, sendo possível determinar a largura e espaçamento dos IDEs, assim como a largura dos microcanais. Já a altura dos IDEs (espessura da camada de Ti/Au) e a profundidade dos microcanais foram

aferidas antes da selagem dos chips, com auxílio de um perfilômetro (VEECO/Dektak 3 ST) disponível no LMF, em Campinas.

3.3 Medidas Elétricas

Medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas para analisar a resposta elétrica apresentada pelos chips em função da amostra contida no microcanal: ar, água, soluções de cloreto de sódio (NaCl , Vetec) e polieletrólitos[‡] utilizados na deposição de filmes ultrafinos. Em cada experimento, o chip foi conectado a uma interface dielétrica (1296A), que por sua vez estava acoplada a um analisador de impedância (1260A), ambos da marca Solartron Analytical. A injeção dos líquidos no microcanal foi feita com o auxílio de um sistema composto por uma microseringa (HAMILTON/750 SNR) e uma bomba de infusão (COLE-PARMER). Na Figura 13 é apresentada uma fotografia do aparato experimental utilizado nestas medidas.

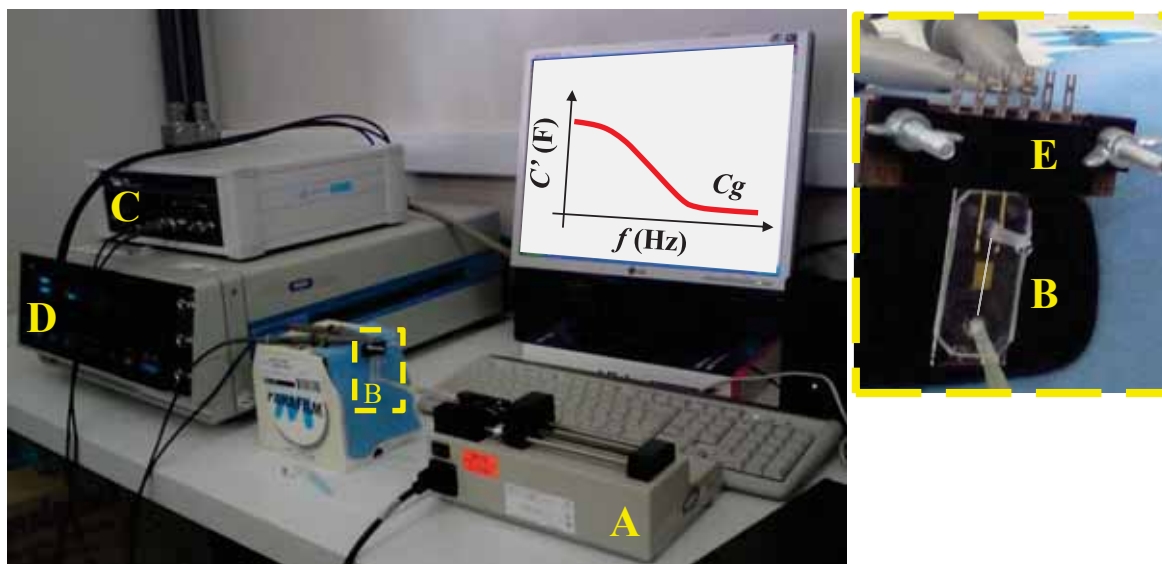


Figura 13 – Aparato experimental utilizado nas medidas elétricas: uma bomba de seringa (A) faz a infusão controlada de líquidos no microcanal do dispositivo (B), o qual está conectado à interface dielétrica (C) e um analisador de impedância (D). No detalhe é mostrada a adaptação feita com um conector (E) para minimizar o desgaste dos contatos elétricos do chip.

[‡] Detalhes sobre os polieletrólitos são dados na seção 3.5.

Na maioria desses experimentos, as medidas foram realizadas aplicando-se tensão alternada com amplitude de 20 mV e frequência variando de 1 Hz a 1 MHz, com aquisição de 10 pontos por década. Adicionalmente, dependendo do interesse, o líquido podia ser mantido em repouso no microcanal, ou, escoando com vazões de 500 $\mu\text{L/h}$ a 3000 $\mu\text{L/h}$, controladas com a bomba de infusão da COLE-PARMER. Todas as medidas elétricas foram realizadas na UFSCar, campus Sorocaba e, posteriormente, os dados foram analisados em termos de circuitos elétricos equivalentes (seção 2.5.2) utilizando o *software* ZView, versão 3.3c (Scribner Associates, Inc.), disponível na FCT/UNESP de Presidente Prudente.

3.4 Determinação Experimental da Constante de Cella

Além do resultado previsto pelo método de transformações conformes (seção 2.6), a constante de cella associada à região interna do microcanal também foi determinada através de medidas de espectroscopia de impedância elétrica. Nestes experimentos, cada chip foi analisado com o microcanal vazio (ar) e, na sequência, com água ultrapura escoando com velocidade média aproximadamente igual a 20 mm/s. IDEs com diferentes números de dígitos foram combinados com microcanaís de larguras distintas e, a partir das respostas elétricas, as constantes de cella foram determinadas como descrito a seguir.

Devido à disposição do microcanal em relação aos IDEs (ver chip selado na Figura 10), um par de dígitos adjacentes apresenta a mesma diferença de potencial (ou, tensão, V) tanto dentro, quanto fora do microcanal; portanto, em altas frequências, as contribuições da região interna e externa podem ser aproximadas por dois capacitores em paralelo (C_{int} e C_{ext}), cuja soma direta corresponde à capacitância geométrica (C_g), determinada experimentalmente:

$$C_g = C_{\text{int}} + C_{\text{ext}} \quad (18)$$

A capacitância da região interna ao microcanal (C_{int}), por sua vez, depende da constante de cela (k_{cela}) associada à área ativa dos IDEs e da constante dielétrica (ε_r) do meio, portanto, da equação 13:

$$C_{\text{int}} = \varepsilon_r \varepsilon_0 k_{\text{cela}} \quad (19)$$

Considerando as situações testadas, isto é, microcanal vazio ($\varepsilon_r \cong 1$) e com água ($\varepsilon_r \cong 78,5$), e combinando as duas equações anteriores, a constante de cela foi determinada experimentalmente através da seguinte expressão:

$$k_{\text{cela}} = \frac{C_g(\text{Água}) - C_g(\text{Ar})}{77,5 \cdot \varepsilon_0} \quad (20)$$

3.5 Deposição de Filmes Layer-by-Layer

Particularmente aos sistemas microfluídicos, a técnica LbL (Decher, 1997; Dos Santos, Riul *et al.*, 2003; Borato, Leite *et al.*, 2006; Von Klitzing, 2006) pode ser aplicada de maneira “dinâmica” (*dynamic LbL deposition*) (Kim, Lee *et al.*, 2005; Lee, Park *et al.*, 2010), isto é, injetando-se polieletrólitos de interesse no microcanal e mantendo uma vazão constante durante o processo de deposição. Tal técnica permite, por exemplo, investigação da espessura do filme, assim como possíveis orientações das moléculas, em função da vazão utilizada (Jang, Kim *et al.*, 2003; Lefaux e Mather, 2004; Kim, Lee *et al.*, 2005; Lee, Park *et al.*, 2010), o que não era o objetivo do estudo realizado neste trabalho. Portanto, a modificação da superfície de IDEs para utilizá-los como unidades sensoriais em uma “língua eletrônica” foi feita mantendo os polieletrólitos em “repouso” (sem vazão) durante o tempo de deposição.

Considerando posteriores caracterizações dos filmes, os materiais selecionados nesta tese foram o polipirrol (PPy) e a ftalocianina tetrassulfonada de níquel (NiTsPc). Na sequência, os parâmetros reportados para a fabricação de filmes LbL com tais materiais (Zheng, Cheng *et al.*, 2004; Silva, De Souza *et al.*, 2010) foram adaptados para nosso sistema

microfluídico, sendo que a poli(alilamina hidrocloreto) (PAH) foi utilizada como policação em ambos os casos. Na Figura 14 estão ilustradas as fórmulas estruturais desses materiais, que foram comprados da Sigma-Aldrich e utilizados sem nenhuma purificação adicional.

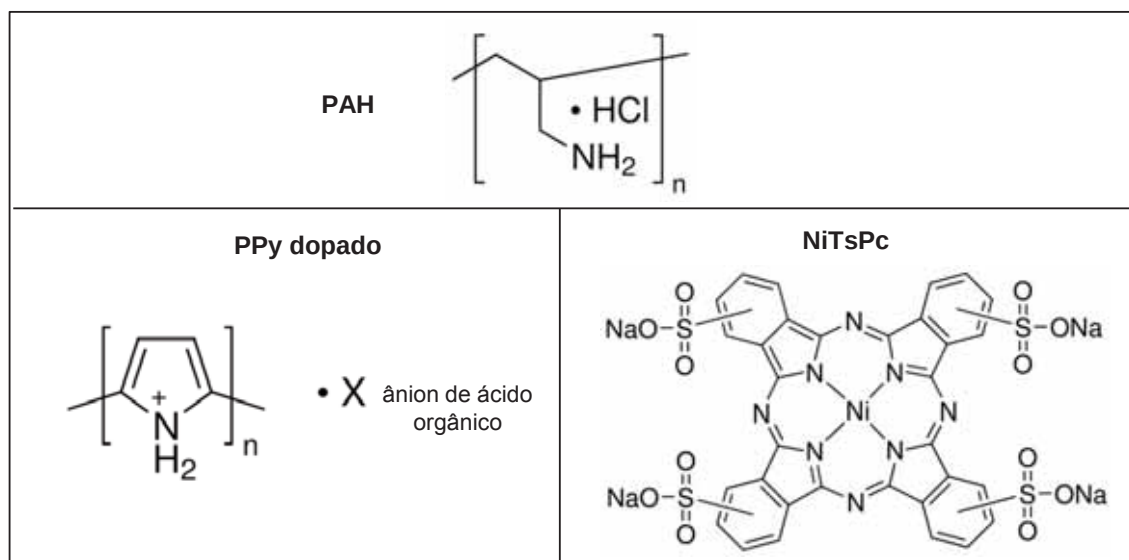


Figura 14 – Fórmulas estruturais[§] dos materiais usados na deposição de filmes LbL.

A dopagem do PPy com ácido orgânico permite sua solubilização em água (Figura 14) e, consequente deposição através da técnica LbL. Polímeros de cadeia conjugada, como o PPy, apresentam elevada condutividade elétrica, com aplicações em sensores, diodos emissores de luz (LEDs) e, transistores, entre outros (Pfluger, Krounbi *et al.*, 1983). Já as ftalocianinas metálicas são moléculas planas e simétricas, muito utilizadas como pigmentos e, por possuírem altas estabilidades térmica e química, favorecem a aplicação tecnológica sob a forma de filmes finos (Toma, Bonifacio *et al.*, 2005; Siqueira, Gasparotto *et al.*, 2008; Zagal, Griveau *et al.*, 2010).

De maneira semelhante à técnica “LbL convencional”, cada bicamada de um determinado filme foi depositada sobre os IDEs da seguinte maneira:

- i. Inicialmente, o policação (PAH) foi injetado no microcanal com vazão constante de 1000 $\mu\text{L/h}$. Após o completo preenchimento do microcanal, a bomba de seringa foi

[§] Disponível em <<http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>; acesso em junho/2012.

desligada e as soluções mantidas em repouso por um período denominado tempo de deposição (TD);

- ii. Na sequência, uma bomba de vácuo foi utilizada para esvaziar o microcanal e, então, foi feita a lavagem durante um intervalo de tempo, denominado “tempo de lavagem” (TL), para remoção de material fracamente adsorvido;
- iii. Completando a deposição da bicamada, o poliânion (PPy ou NiTsPc) foi injetado e mantido no microcanal, que foi posteriormente esvaziado e lavado, conforme descrito nos passos i e ii, respectivamente.

Repetindo os passos supracitados, foram fabricados filmes com 7 bicamadas para fins de investigação do processo de deposição através de medidas elétricas (seção 3.5.1). Adicionalmente, foram fabricados filmes com apenas 3 bicamadas para aplicação dos IDEs como unidades sensoriais de uma “*língua eletrônica*”. Na Tabela 3 são sumarizados os parâmetros utilizados na deposição dos filmes LbL.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados na deposição dos filmes LbL.

Filme	Tipo	Solução*	Tempo	pH
PAH/PPy	Polication	PAH [1 g/L] em solução aquosa de NaCl [0,5 M]	TD = 12 min	Sem ajuste
	Poliânion	PPy [1 g/L] em solução aquosa de NaCl [0,5 M]		
	Lavagem	Água Milli-Q	TL = 1 min	
PAH/NiTsPc	Polication	PAH [0,5 g/L] em água Milli-Q	TD = 12 min	7,5
	Poliânion	NiTsPc [0,5 g/L] em água Milli-Q		
	Lavagem	Água Milli-Q	TL = 1 min	

* Obs.: A concentração informada é dada em termos do produto comercial.

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água ultrapura, obtida de um sistema Direct-QTM 5 (Millipore), denominada “água Milli-Q”, conforme listado na Tabela 3.

3.5.1 Medidas Elétricas Durante a Deposição

Geralmente, o crescimento de filmes “LbL convencionais” é caracterizado através de medidas UV-Vis, isto é, absorção de luz com comprimento de onda na região do ultra-violeta ao visível. Para tanto, materiais com absorção nesta região são depositados em substratos de quartzo, ou, até mesmo vidro (Zheng, Cheng *et al.*, 2004; Smith, Smith *et al.*, 2006; Silva, De Souza *et al.*, 2010), mas no caso dos dispositivos microfluídicos utilizados neste trabalho, a aplicação desta técnica é dificultada tanto pela presença do PDMS, que é transparente apenas no intervalo de 230 a 700 nm (Jo, Van Lerberghe *et al.*, 2000), quanto pelo metal dos IDEs. Uma alternativa encontrada foi monitorar a deposição dos filmes no interior dos microcanais através de medidas elétricas *in-situ*. Para tanto, durante o tempo de deposição de cada material (ver Tabela 3) foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância utilizando parâmetros semelhantes aos descritos na seção 3.3, com posterior análise dos resultados feita em termos de um circuito elétrico equivalente simplificado, oriundo do CEE apresentado na seção 2.5.2.

3.5.2 Medidas Raman Após a Deposição

Alternativamente, através de uma colaboração com o prof. Dr. Carlos J. L. Constantino da FCT/UNESP de Presidente Prudente/SP, o então doutorando Diogo Volpati nos ajudou a realizar medidas de espalhamento Raman para investigar a presença dos filmes depositados no interior dos microcanais. Para tanto, foi utilizado um espectrógrafo micro-Raman (RENISHAW/ in-Via) equipado com um microscópio (LEICA/DMLM), um detector CCD Peltier e porta-amostras móvel (XYZ). Nestes experimentos, foi utilizado um laser de 633 nm para obter espectros das seguintes amostras:

- Placa de PDMS;
- Filmes *castings* de PAH, PPy e NiTsPc;

- Filmes depositados no interior dos microcanais.

Em cada caso, a potência ($\sim \mu\text{W}$) de incidência do laser foi ajustada de maneira a favorecer a relação sinal/ruído e não comprometer a amostra analisada. Na Figura 15 é apresentada uma fotografia do equipamento e um esquema indicando como foram realizadas as medidas no interior dos microcanais.

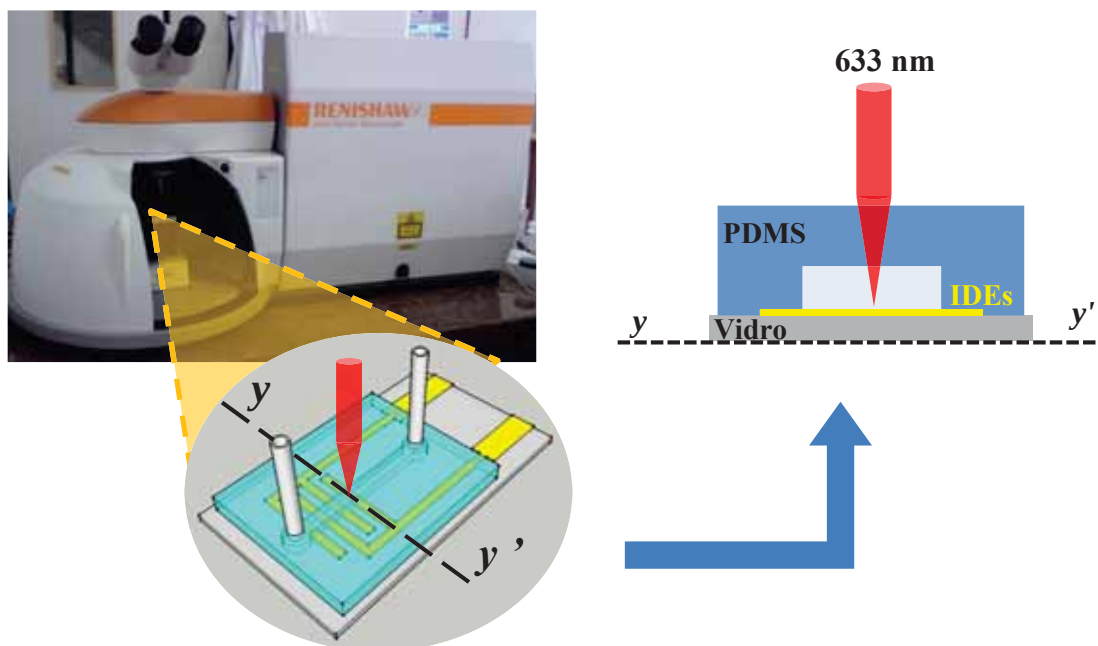


Figura 15 – Esquema indicando como foram realizadas as medidas de espalhamento Raman no interior dos microcanaís.

Conforme ilustrado na Figura 15, nas medidas Raman para detecção do filme no interior do microcanal o foco do laser foi posicionado na superfície metálica de um dos dígitos dos IDEs, de modo que a luz ali refletida atravessasse novamente o filme e a camada de PDMS, reforçando a intensidade do sinal detectado. Também foi realizado um processo de lavagem através da infusão controlada (600 $\mu\text{L/h}$) de água Milli-Q durante 50 min. O volume de água injetado neste processo corresponde a, aproximadamente, 1600 vezes o volume do microcanal. Na sequência, foram feitas novas medidas de espalhamento Raman para verificar se o filme não havia sido removido. Adicionalmente, foram feitos mapeamentos em diferentes

segmentos do microcanal, em uma tentativa de investigar a homogeneidade do filme depositado.

3.6 Aplicação Como “Língua Eletrônica”

Foram realizados testes com amostras de determinado antitérmico à base de paracetamol, variando desde o ativo (antitérmico, padrão de amargo) diluído no veículo do produto (polietilenoglicol “PEG” e q.s.p. água) até o placebo de ativo (padrão de doce)**. Soluções obtidas a partir de diluições dessas amostras em água Milli-Q (1:1000 em volume) foram analisadas através de medidas de impedância elétrica (seção 3.3), escoando com vazão constante de 500 $\mu\text{L/h}$ através do microcanal de três unidades sensoriais, sendo elas uma com filme de PAH/PPy, outra com filme de PAH/NiTsPc e uma sem nenhum filme sobre os IDEs. Para simplificar, tais unidades sensoriais serão designadas simplesmente por “PPy”, “NiTsPc” e “sem filme”, respectivamente. As soluções avaliadas com esta “língua eletrônica microfluídica” foram rotuladas conforme descrito abaixo:

- Sol 1 – solução de paracetamol (20%) e polietilenoglicol (PEG) + qsp água;
- Sol 2 – PEG + qsp água;
- Sol 3 – “medicamento original” à base de paracetamol;
- Sol 4 – protótipo de paracetamol A;
- Sol 5 – protótipo de paracetamol B;
- Sol 6 – placebo (padrão doce).

Para minimizar possíveis contaminações e verificar a reversibilidade das respostas elétricas das unidades sensoriais, também foram realizadas lavagens e medidas com água Milli-Q entre os testes feitos com cada uma das soluções listadas acima. Adicionalmente, uma “língua eletrônica convencional” foi utilizada para avaliar tais soluções, sendo que, neste

** Por questões de sigilo, não serão dadas informações adicionais sobre as amostras.

caso, as medidas foram realizadas através da imersão dos IDEs em béqueres contendo as soluções de interesse. Para efeito de comparação, em ambos os sistemas, microcanal ou béquer, as medidas elétricas só foram iniciadas aproximadamente dez minutos após o contato das soluções com as unidades sensoriais. Adicionalmente, todos os gráficos PCA foram feitos através do *software* MATLAB[®], versão 6.1.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Dimensões dos Dispositivos

Os IDEs foram projetados para apresentar largura (w) e espaçamento (s) iguais a 40 μm , o que, devido à simetria do conjunto, facilita o cálculo da constante de cela (seção 2.6). Entretanto, devido à resolução do fotoplotter (ver seção 3.1.1), os fotolitos tiveram algumas irregularidades quanto às dimensões desejadas. Uma vez que os fotolitos serviram de máscaras nos processos fotolitográficos, houve a propagação destes defeitos, que se somaram a outros provenientes dos tempos de exposição e revelação do fotoresiste. Na Figura 16 é apresentada a região central dos IDEs de dois chips.

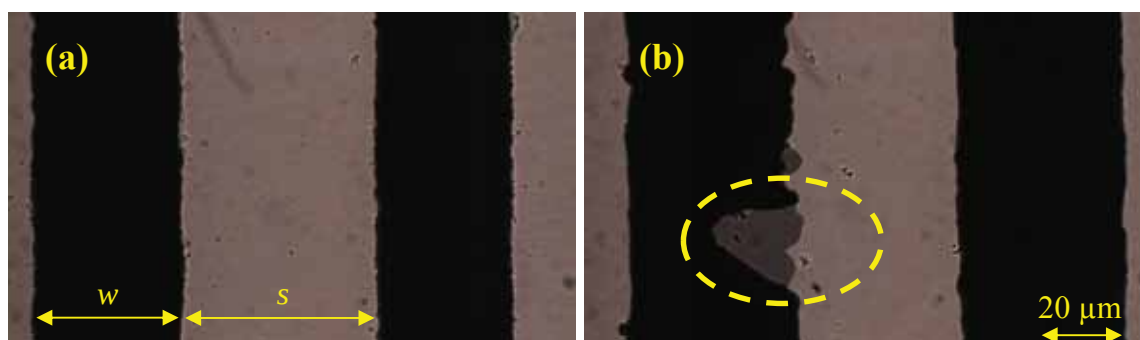


Figura 16 – Micrografias da região central dos IDEs de dois chips (a e b). As partes mais escuras correspondem aos dígitos metálicos.

Como indicado na Figura 16a, de maneira geral, os dígitos metálicos ficaram mais estreitos que o esperado, havendo, em contrapartida, um aumento na separação entre eles. Já na Figura 16b é possível notar a irregularidade da borda de um dígito, assim como uma região em que não houve boa adesão entre o ouro e o titânio (círculo tracejado). Como verificado através do teste com uma fita adesiva, houve um lote de IDEs em que o ouro se desprendia facilmente do titânio. Este problema foi resolvido através da realização de “pré-sputtering” antes da metalização. Complementarmente ao microscópio óptico, também foi utilizado um perfilômetro para aferir as dimensões dos IDEs e microcanais fabricados, listadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Dimensões dos chips fabricados.

	Número de dígitos	N	60
IDEs	Largura	w (μm)	(35 ± 3)
	Espaçamento	s (μm)	(45 ± 3)
	Comprimento	L (mm)	~ 3
	Altura (Ti+Au)	h (nm)	~ 170
Microcanal	Largura	l (μm)	(490 ± 20)
	Altura	H (μm)	(50 ± 10)
	Comprimento	L_x (mm)	$\sim 12,5$

Os erros associados às medidas apresentadas na Tabela 4 são devidos às irregularidades e diferenças entre fotolitos de lotes distintos, exceto a altura do microcanal (H), que é definida pela fabricação do molde em SU-8. Considerando as dimensões do microcanal e as vazões utilizadas nos experimentos, a equação 2 fornece números de Reynolds entre 0,5 e 3,1, confirmando os escoamentos laminares, característica marcante nos dispositivos microfluídicos (Squires e Quake, 2005).

Como descrito na seção 3.1.2, a fim de melhorar a selagem do dispositivo, foi depositado 50 nm de SiO_2 sobre os IDEs, exceto nos contatos elétricos e em um retângulo central, onde passaria o microcanal (Figura 10). Tal retângulo foi deixado com largura quatro vezes maior que a do microcanal, pois o alinhamento e selagem seriam feitos manualmente. Um dispositivo já selado é apresentado na Figura 17, assim como as dimensões da lâmina de vidro utilizada.

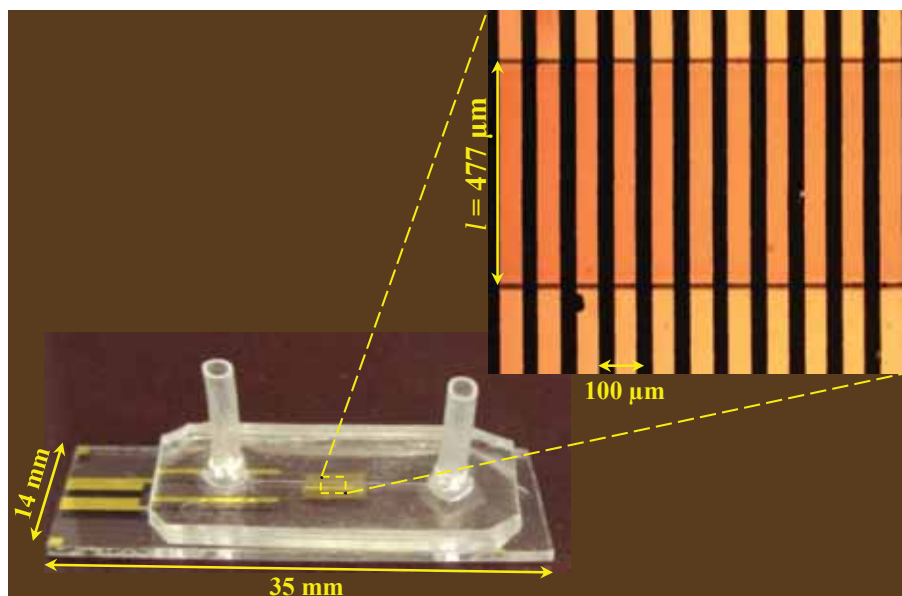


Figura 17 – Foto de um chip selado e micrografia indicando a largura (l) e a disposição do microcanal em relação aos IDEs (linhas escuras).

Na micrografia da Figura 17 é possível identificar alguns dígitos metálicos (linhas escuras verticais) sendo atravessados perpendicularmente por um microcanal de largura igual a $477 \mu\text{m}$. É importante salientar que um fator que limita a miniaturização dos dispositivos é a conexão com o mundo macroscópico: note o espaço ocupado pelos contatos elétricos e reservatórios de acesso ao microcanal. Apesar dos contratempos, foi fabricada uma boa quantidade e variedade (Apêndice B) de dispositivos, não ocorrendo problemas com vazamentos.

4.2 Determinação da Constante de Cella

Nos experimentos realizados para investigar a constante de cella, foram utilizados chips com dimensões iguais àsquelas listadas na Tabela 4, exceto o comprimento dos dígitos, que neste caso era maior, $L \sim 5 \text{ mm}$. Também foram feitas combinações com eletrodos contendo apenas 30 dígitos e microcanais de largura igual a $(93 \pm 3) \mu\text{m}$. Como descrito na seção 3.4, medidas elétricas foram realizadas com os microcanais vazios (ar) e, em seguida, com água Milli-Q. No segundo caso, foram mantidas vazões de modo que a velocidade média

de escoamento ficasse em torno de 20 mm/s em todas as configurações testadas. Na Figura 18 são apresentadas curvas de capacitância obtidas com dois chips de configurações distintas.

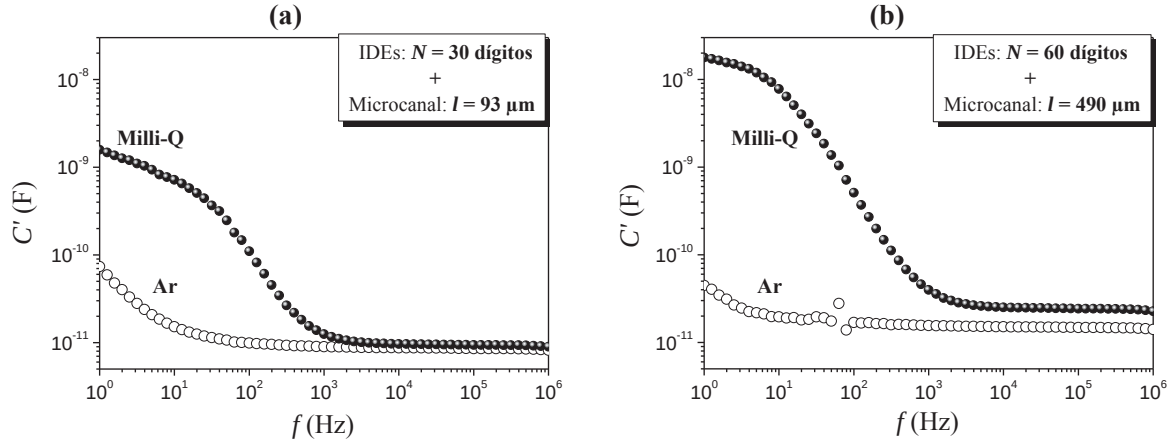


Figura 18 – Curvas de capacitância obtidas com dois chips de configurações distintas (a e b). Como indicado, em cada caso, foram feitas medidas com o microcanal vazio (ar) e cheio com água (Milli-Q).

Analisando a Figura 18 é possível perceber que as curvas de capacitância se tornam aproximadamente constantes em frequências mais altas. Esse platô é devido à capacitância geométrica (C_g), cujo valor foi determinado ajustando as curvas experimentais com o circuito equivalente (seção 2.5.2). Os resultados dos ajustes foram substituídos na equação 20 para determinar a constante de cela de quatro chips com diferentes configurações, conforme listado na Tabela 5, cuja última coluna contém os resultados previstos pelo método de transformações conformes (seção 2.6).

Tabela 5 – Determinação da constante de cela (k_{cela}) através de dois métodos para chips com configurações distintas.

Configuração		C_g (pF)		k_{cela} (mm)	
Número de dígitos dos IDEs: N	Largura do Microcanal: l (μm)	Ar	Milli-Q	Experimental (Equação 20)	Teórica (Equação 15*)
30	(93 ± 3)	$(8,5 \pm 0,4)$	$(9,4 \pm 0,3)$	$(1,3 \pm 0,7)$	$(1,35 \pm 0,04)$
	(490 ± 20)	$(8,2 \pm 0,4)$	$(13,0 \pm 0,4)$	$(7,0 \pm 0,8)$	$(7,1 \pm 0,3)$
60	(93 ± 3)	$(15,0 \pm 0,3)$	$(16,8 \pm 0,2)$	$(2,6 \pm 0,5)$	$(2,74 \pm 0,09)$
	(490 ± 10)	$(14,7 \pm 0,3)$	$(24,1 \pm 0,2)$	$(13,7 \pm 0,5)$	$(14,5 \pm 0,6)$

* Obs.: Na equação 15, o comprimento (L) dos dígitos foi substituído pela largura do microcanal (l).

Na Tabela 5, os resultados da k_{cela} foram obtidos considerando a propagação de erros e, então arredondados de modo que suas incertezas apresentassem apenas um algarismo significativo. O valor obtido através das medidas elétricas (experimental) é ligeiramente menor que aquele previsto pela teoria, sendo que a diferença aumenta quando se aumenta o número de dígitos dos IDEs. Este fato deve-se à simplificação feita para utilizar a equação 15 ($s = w$), de modo que, a previsão teórica fornece valores menores quando não se ignora o fato de que a largura dos dígitos dos IDEs é menor que os espaçamento entre eles ($w < s$), conforme listado na Tabela 4. Pelo que foi aqui exposto, a determinação da constante de cela através de medidas elétricas constitui um método simples e confiável, principalmente nos casos em que os IDEs apresentam irregularidades que dificultam precisar as dimensões s e w (e.g., ver Figura 16b), o que não é considerado no método de transformações conformes.

Através do método experimental descrito na seção 3.4, ainda é possível determinar a contribuição da região externa ao microcanal (C_{ext}) na capacitância total medida (C_g), o que seria muito complicado caso fosse necessário realizar cálculos considerando a constante dielétrica dos materiais presentes naquela região (PDMS, SiO_2) e, efeitos devido às bordas dos IDEs. Com tal método, pode-se mostrar que “ $C_{ext} \cong C_g(ar)$ ” para os dispositivos utilizados neste trabalho, ou seja, a capacitância total medida com o microcanal vazio é, com boa

aproximação (0,1 pF), devida exclusivamente à região externa. Importante notar ainda que devido à constante de cela, a separação no final das curvas de capacitância é mais evidente na Figura 18b que na Figura 18a. Este fato pode ser favoravelmente utilizado no projeto do dispositivo, de maneira a otimizar os resultados em função da aplicação desejada.

4.3 Medidas Elétricas e Variação da Resistividade da Água

O microcanal de um chip, cujas dimensões estão listadas na Tabela 4, foi preenchido com água e, então a resposta elétrica do conjunto foi monitorada em função do tempo. Durante todo o experimento, a água foi mantida em repouso no interior do microcanal, sendo que os resultados obtidos estão apresentados na Figura 19.

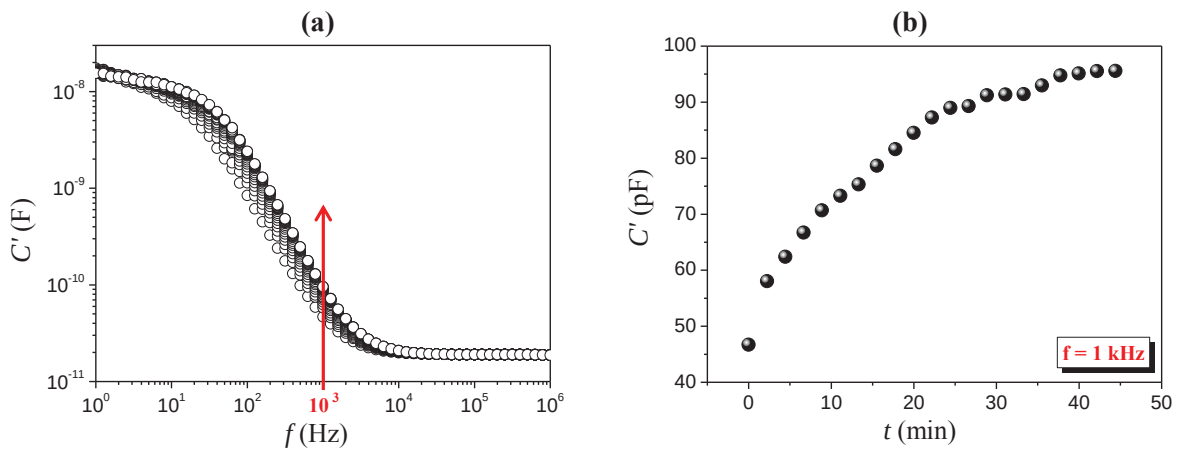


Figura 19 – (a) Curvas de capacitância para sucessivas medidas com água Milli-Q em repouso no microcanal. (b) Variação dos valores de C' , retirados em 1 kHz, em função do tempo.

Inicialmente, suspeitamos que a dispersão observada na região de frequências entre aproximadamente 10 Hz e de 10 kHz (Figura 19a) estivesse associada à dupla camada elétrica, de modo que o sistema entrasse em equilíbrio (Figura 19b) após o intervalo de tempo necessário para sua formação. Contudo, para as condições envolvidas neste experimento, a resposta do sistema nesta região de frequências é dominada pela resistência associada à água (seção 2.5.2), de forma que a hipótese inicial (alterações na dupla camada elétrica) foi

descartada. A redução inicial nos valores de R pode ser observada de forma qualitativa na Figura 20, conforme indicado pela seta apontada para baixo.

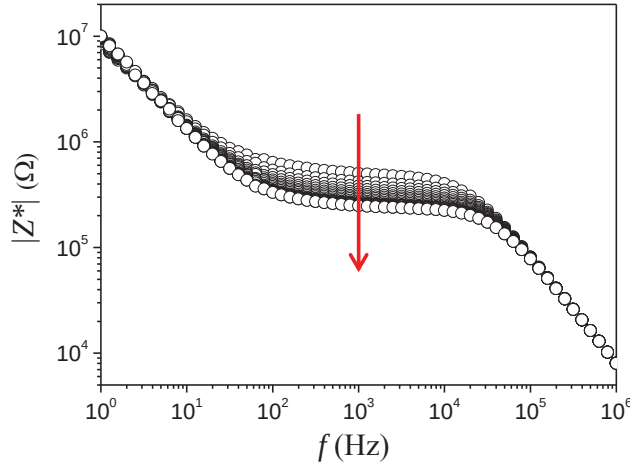


Figura 20 – Curvas do módulo da impedância para sucessivas medidas com água Milli-Q em repouso no microcanal. A seta indica a ordem que as medidas foram feitas.

A partir do ajuste dessas curvas com o CEE da seção 2.5.2 (sem R_t), foi possível confirmar que a alteração mais significativa devido ao tempo ocorreu com R , apresentando redução de 51 % em relação ao valor inicial. De maneira semelhante, o parâmetro T também apresentou redução em relação ao valor inicial, contudo, a variação percentual foi aproximadamente metade daquela observada para R . Quanto aos demais parâmetros, os valores ajustados praticamente não apresentaram variação em função do tempo, sendo $P=(0,85 \pm 0,03)$ e $Cg=(19,7 \pm 0,1)$ pF. Na sequência, os valores ajustados de R foram combinados com a constante de cela (seção 4.2) desse chip para determinar a resistividade da água, cujo resultado é apresentado na Figura 21.

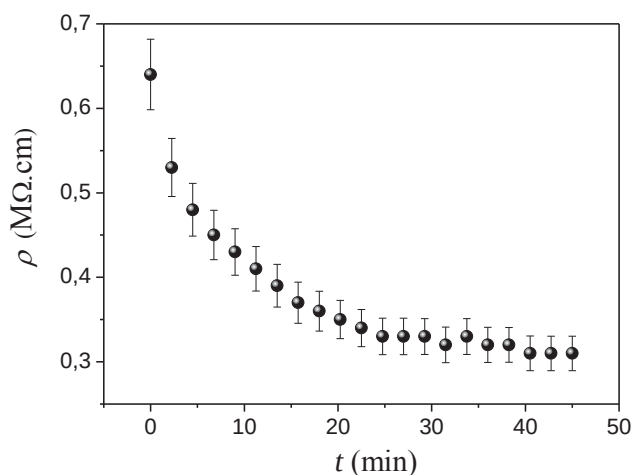


Figura 21 – Variação da resistividade da água Milli-Q em função tempo.

Na Figura 21 pode-se verificar que a resistividade da água cai rapidamente no início do experimento e que após algum tempo tende a permanecer constante. Yatsuzuka *et al.* (Yatsuzuka, Higashiyama *et al.*, 1996) observaram comportamento semelhante para água ultrapura exposta aos gases presentes no ar, especialmente gás oxigênio (O_2) e gás carbônico (CO_2). Aparentemente, a água confinada no microcanal está isolada do ar atmosférico por uma camada de PDMS; contudo, tal material é amplamente utilizado em experimentos biológicos justamente por permitir a difusão de O_2 e CO_2 através de sua estrutura (Whitesides, 2006), o que, conseqüentemente, torna a água contida no microcanal mais condutora (acidificação pela difusão de CO_2). Como a razão “área/volume” em um microcanal é muito alta ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$, contra $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ para um béquer de 5 mL), a difusão de gases através do PDMS interfere significativamente na resposta elétrica obtida.

4.4 Efeito da Vazão na Resposta Elétrica

Para verificar como o escoamento dos líquidos através dos microcanais influencia na resposta elétrica do sistema, um único chip foi utilizado em testes com água Milli-Q e soluções com diferentes concentrações de $NaCl$, variando-se, em cada caso, a vazão de zero a 3000 $\mu\text{L/h}$ com o auxílio da bomba de seringa ilustrada na Figura 13. Na sequência, as resistências associadas às amostras foram determinadas através de ajustes com circuito

elétrico equivalente e, a partir da constante de cela do chip utilizado foi determinada a resistividade de cada amostra (equações 16 e 17). Os resultados obtidos para diferentes amostras de água estão apresentados na Figura 22.

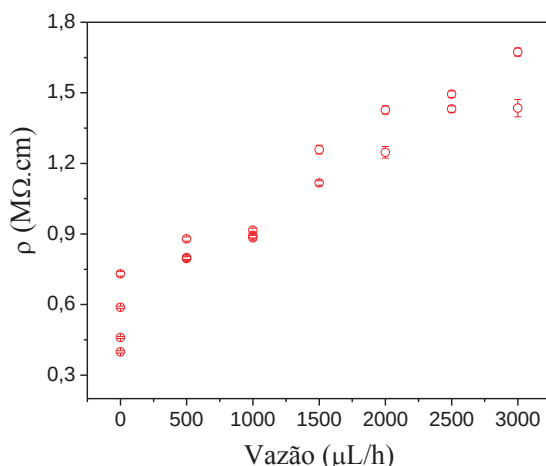


Figura 22 – Resistividade da água Milli-Q em função da vazão mantida durante a aquisição dos dados.

Conforme discussão realizada na seção 4.3, a resistividade da água contida no microcanal diminui em função do tempo (Figura 21) devido à difusão de gases através do PDMS. Desta forma, a vazão mantida durante a aquisição das medidas elétricas proporciona uma “renovação contínua” da porção de água localizada sobre os IDEs, de modo que, quanto maior for a vazão utilizada, menor será o tempo de exposição aos gases e, conseqüentemente a resistividade apresentada será maior, como ilustrado na Figura 22.

Quanto às soluções de cloreto de sódio, a natureza condutora do eletrólito suprime possíveis alterações devido à difusão de gases e, como ilustrado na Figura 23, o efeito da concentração iônica é mais significativo que a vazão mantida durante as medições, mesmo para a solução mais diluída, que está 100 vezes abaixo do limite de detecção biológico.

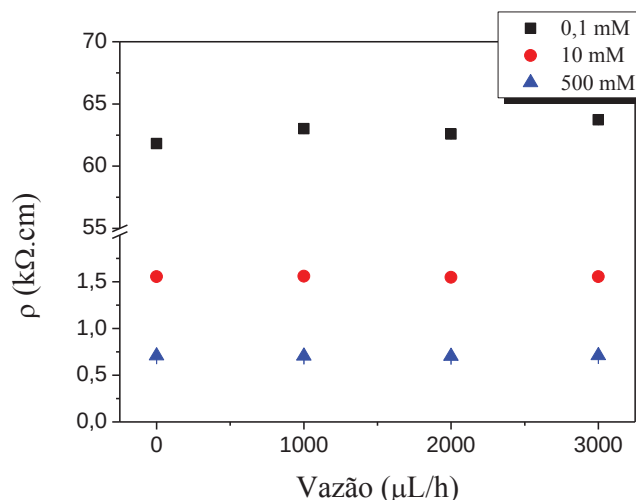


Figura 23 – Resistividade de soluções de *NaCl* com diferentes concentrações molares em função da vazão utilizada nos experimentos.

Uma consequência direta devido à possibilidade de realizar medidas com fluxo no microcanal é o aumento da quantidade de dados que podem ser obtidos comparativamente ao sistema convencional (IDEs imersos em béquer). De fato, no sistema microfluídico não há necessidade de se esperar um determinado tempo entre o contato dos IDEs com a solução e o início das medidas elétricas, como normalmente é feito no sistema convencional.

4.5 Reprodutibilidade dos Dispositivos Fabricados

Um conjunto de 13 chips fabricados em um mesmo lote (portanto, a partir das mesmas máscaras e com condições parecidas nos processos fotolitográficos) foi analisado através de medidas elétricas. De maneira semelhante aos experimentos feitos para se determinar a constante de cela (seção 4.2), as medidas elétricas foram realizadas com os microcanais vazios (ar) e, em seguida, com água Milli-Q (600 $\mu L/h$). Na Figura 24 é ilustrado o resultado referente às médias apresentadas em ambas às condições para o conjunto analisado.

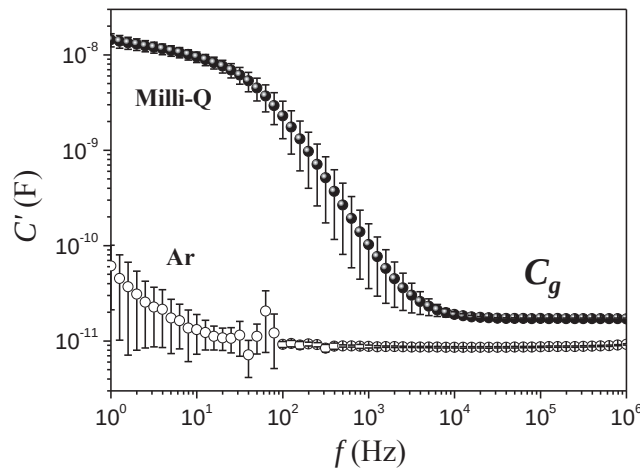


Figura 24 – Curvas médias da capacitância apresentada por 13 chips fabricados sob as mesmas condições. Medidas realizadas com o microcanal vazio (ar) e, cheio com água (Milli-Q).

Devido à baixa relação sinal/ruído, as medidas realizadas com os microcanais vazios apresentaram maior dispersão na região de frequências abaixo de ~ 100 Hz, conforme representado pelas barras de erro na Figura 24, sendo ainda possível identificar a interferência da rede elétrica (ponto em torno de 60 Hz). Quando as medidas elétricas foram feitas com os microcanais completamente preenchidos com água Milli-Q, a interferência em baixas frequências deixou de ser representativa. Considerando a resolução (1 pF) do instrumento utilizado na aquisição dos dados, para frequências maiores que ~ 10 kHz, os 13 chips analisados apresentaram resultados experimentalmente idênticos: $C_g(\text{Ar}) = (8,6 \pm 0,2)$ pF e $C_g(\text{Água}) = (17,2 \pm 0,3)$ pF. Substituindo estes dados na equação 20, a constante de cela associada aos 13 chips foi $k_{\text{cela}} = (12,5 \pm 0,5)$ mm. Por fim, é possível notar na Figura 24 que os chips apresentaram maior dispersão na região de kHz quando as medidas foram feitas com água Milli-Q. Conforme discutido na seção 4.2, este fato é atribuído à variação da resistividade da água em função da contaminação por gases (O_2 , CO_2) que se difundem através do PDMS.

4.6 Deposição de Filmes LbL em Microcanaís

Como descrito na seção 3.5, a técnica LbL foi adaptada para a deposição de filmes orgânicos no interior de microcanaís selados. Detalhes sobre uso da técnica LbL nestes casos podem ser encontrados em (Kim, Lee *et al.*, 2005; Lee, Park *et al.*, 2010). As deposições dos filmes de PAH/PPy e PAH/NiTsPc foram monitoradas através de medidas de espectroscopia de impedância elétrica. Posteriormente, os filmes foram caracterizados através de espalhamento Raman. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

4.6.1 Medidas Elétricas

Medidas elétricas foram realizadas durante o intervalo que as soluções se encontravam estáticas no microcanal (TD da Tabela 3). Em geral, os poliânions utilizados na deposição dos filmes apresentaram respostas semelhantes, conforme ilustrado na Figura 25.

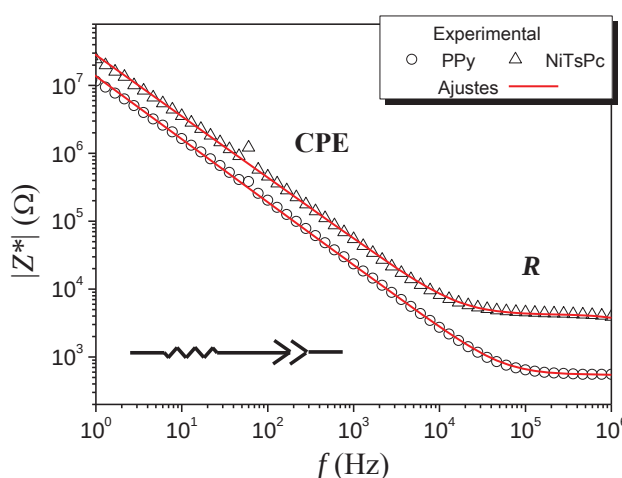


Figura 25 – Respostas elétricas obtidas com microcanaís completamente preenchidos com poliânions utilizados na deposição dos filmes LbL e circuito elétrico equivalente simplificado.

Seguindo a linha de raciocínio exposta na seção 2.5.2 pode-se notar que as respostas elétricas apresentadas na Figura 25 são dominadas por um CPE e um resistor associados em série, pois devido à natureza condutora dos poliânions, os reduzidos valores de R fazem com que a corrente elétrica passe somente pelo ramo R-CPE do CEE apresentado na Figura 8. Este circuito elétrico simplificado (R-CPE) foi utilizado no ajuste das medidas elétricas realizadas

com os poliânions em cada bicamada dos filmes LbL, sendo que os resultados obtidos estão listados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados referentes à deposição dos filmes LbL.

Filme LbL sendo depositado	Solução-Bicamada analisada	$R (\Omega)$	$T (\times 10^{-9})$	P
PAH/PPy	PPy-1	544 ± 12	$13,3 \pm 0,3$	$0,927 \pm 0,003$
	PPy-2	542 ± 13	$13,9 \pm 0,4$	$0,921 \pm 0,004$
	PPy-3	543 ± 13	$15,8 \pm 0,5$	$0,914 \pm 0,004$
	PPy-4	542 ± 13	$16,6 \pm 0,5$	$0,913 \pm 0,004$
	PPy-5	543 ± 13	$17,5 \pm 0,5$	$0,911 \pm 0,004$
	PPy-6	543 ± 13	$18,0 \pm 0,5$	$0,911 \pm 0,004$
	PPy-7	542 ± 13	$19,3 \pm 0,6$	$0,909 \pm 0,004$
PAH/NiTsPc	NiTsPc-1	4163 ± 101	$6,8 \pm 0,2$	$0,902 \pm 0,005$
	NiTsPc-2	4185 ± 66	$6,6 \pm 0,2$	$0,894 \pm 0,003$
	NiTsPc-3	4182 ± 64	$6,6 \pm 0,1$	$0,893 \pm 0,003$
	NiTsPc-4	4169 ± 72	$6,3 \pm 0,2$	$0,892 \pm 0,003$
	NiTsPc-5	4242 ± 62	$6,1 \pm 0,1$	$0,892 \pm 0,003$
	NiTsPc-6	4228 ± 62	$5,9 \pm 0,1$	$0,893 \pm 0,003$
	NiTsPc-7	4235 ± 80	$5,4 \pm 0,1$	$0,894 \pm 0,003$

Considerando a resolução do equipamento utilizado nas medições (0,1 k Ω e 1 pF) (Manual Operacional: 1296 Dielectric Interface) e analisando a Tabela 6, pode-se notar que R se manteve constante durante todo o processo de deposição de cada um dos filmes: 0,5 k Ω para o polipirrol e 4,2 k Ω para a ftalocianina. Tal resultado já era esperado, pois como exposto na seção 2.5.2, R é o elemento do CEE associado à resistividade do poliânion, cuja mesma solução foi utilizada em todo o processo de deposição dos filmes LbL. Adicionalmente, a

diferença entre as resistências obtidas para cada poliânion é atribuída ao *NaCl* (0,5 M) utilizado no preparo da solução de PPy, tornando-a mais condutora que a solução de NiTsPc (ver dados sobre as soluções na Tabela 3).

Embora o parâmetro P também não tenha apresentado variações significativas em função do processo de deposição dos filmes, seu valor médio ($\sim 0,9$) ficou próximo de 1, o que indica que o CPE utilizado nos ajustes expressa um comportamento capacitivo do sistema eletrodo/solução. Tal comportamento certamente está associado a processos interfaciais, que são alterados em função da deposição do filme, justificando as variações observadas para o parâmetro T do CPE (Figura 26).

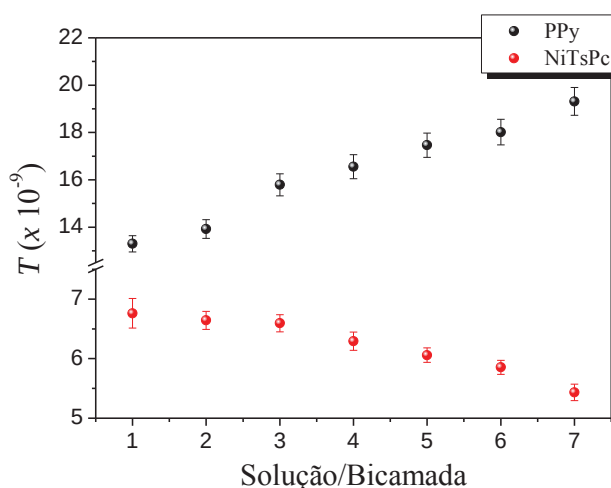


Figura 26 – Variação do parâmetro T do CPE em função das medidas realizadas com os poliânions utilizados na deposição dos filmes LbL de PAH/PPy e PAH/NiTsPc.

Sabe-se que em alguns sistemas a capacitância da dupla camada elétrica aumenta em função do aumento da concentração iônica da solução analisada (Hong, Yoon *et al.*, 2004), o que não justifica o resultado apresentado na Figura 26, pois conforme supramencionado, o mesmo poliânion foi utilizado nas deposições de todas as bicamadas do filme. Por outro lado, a adsorção dos materiais utilizados na fabricação dos filmes LbL modifica a distribuição de cargas na interface eletrodo/solução e, conseqüentemente, altera a capacitância da dupla camada elétrica, o que é refletido pelas variações apresentadas por T . Quanto à distinção entre

as tendências apresentadas pelos poliânions na Figura 26, deve-se tomar cuidado ao especular sobre a natureza elétrica dos mesmos (PPy condutor e NiTsPc semicondutora), pois as respostas elétricas obtidas nestes experimentos não são atribuídas exclusivamente a eles, isto é, deve-se considerar também a diferença entre as soluções (solvente, pH, concentração, etc.). Diferentes chips de um mesmo lote foram utilizados em repetições de testes referentes ao monitoramento da deposição de filmes através de medidas elétricas e, como apresentado na Figura 26, os poliânions (PPy e NiTsPc) apresentaram comportamentos distintos, conforme ilustrado na Figura 27.

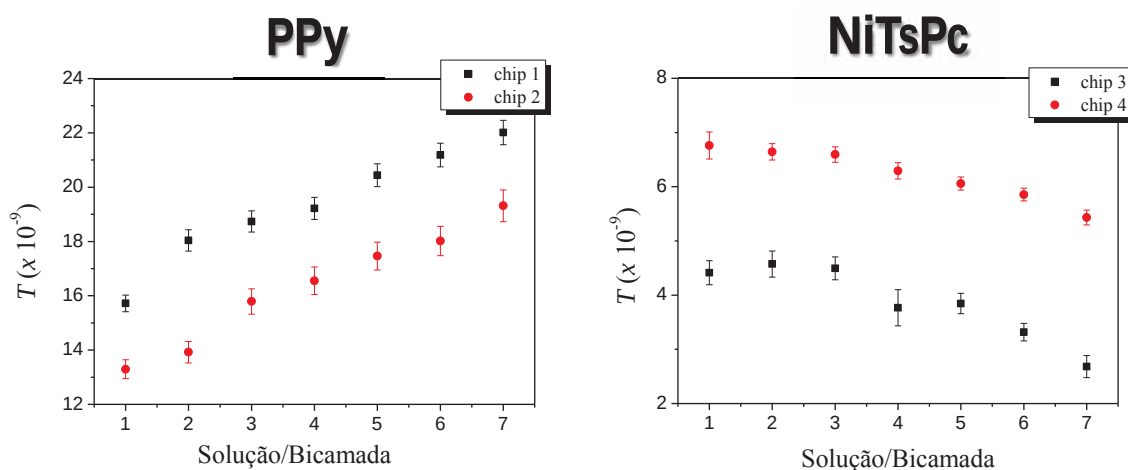


Figura 27 – Alteração no parâmetro T evidenciando as diferentes tendências de comportamento devido à deposição de materiais distintos.

Pelo exposto acima, as medidas de espectroscopia de impedância elétrica se mostraram uma importante opção para investigar o processo de deposição de filmes sobre IDEs, o que não é possível com técnicas convencionais como a de absorção UV-vis.

4.6.2 Medidas de Espalhamento Raman

Nas medidas de espalhamento Raman para a caracterização do filme automontado no interior do microcanal, a luz deve atravessar uma camada relativamente espessa de PDMS (Figura 15). Dessa forma, havia certa dúvida se a intensidade do sinal detectado seria suficiente para comprovar a presença do filme ultrafino no interior do microcanal. Neste

ponto, a superfície metálica dos IDEs favoreceu a aquisição dos dados, como ilustrado na Figura 28 para o filme LbL de PAH/PPy.

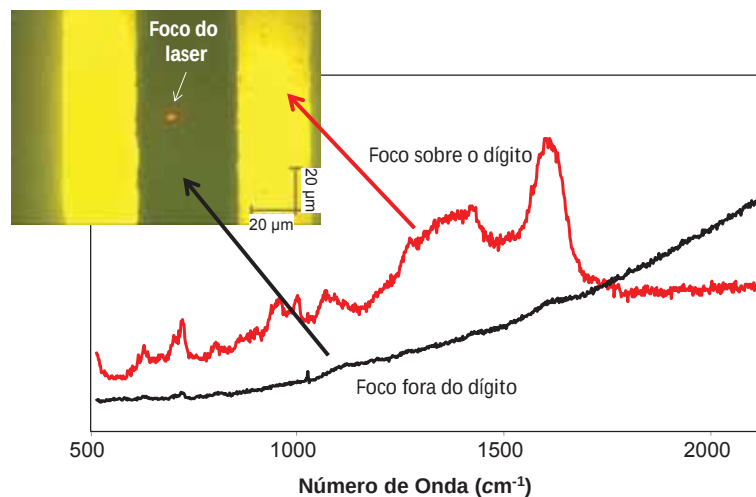


Figura 28 – Reforço do sinal Raman detectado devido à reflexão na superfície metálica dos IDEs.

Como indicado na Figura 28, há uma diferença expressiva entre os espectros obtidos com o foco do *laser* fora da região dos dígitos e sobre a superfície metálica dos IDEs, sendo que, no segundo caso, o sinal detectado é reforçado devido à reflexão da luz. Além das medidas *in situ* (filme no interior do microcanal), também foram obtidos espectros do PDMS e dos filmes *castings* de PAH e de PPy. Tais resultados são apresentados na Figura 29.

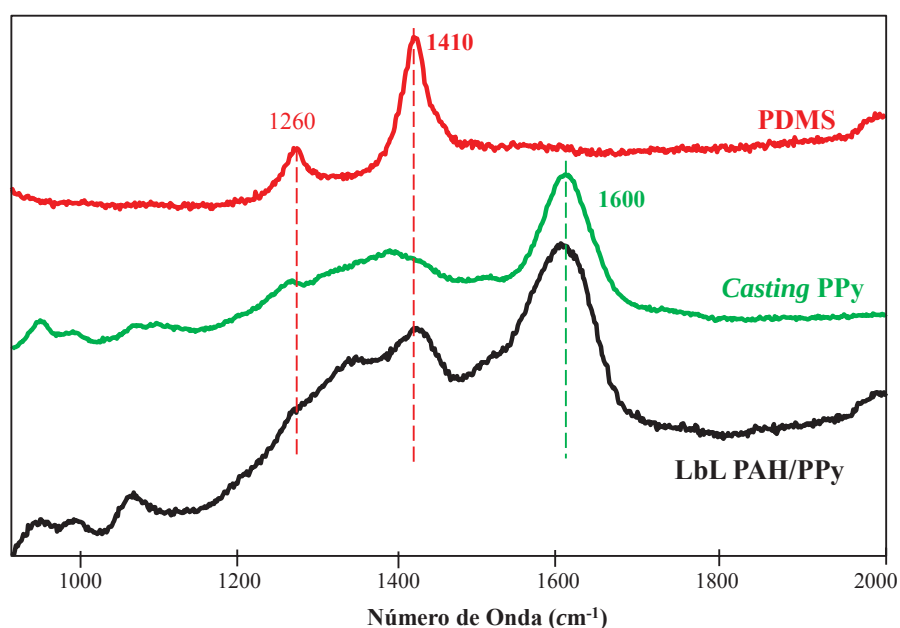


Figura 29 – Espectros Raman para caracterização do filme LbL de PAH/PPy no interior do microcanal.

Como o filme *casting* de PAH não apresentou banda no intervalo investigado, ele omitido na Figura 29, na qual é expressiva a semelhança entre os espectros apresentados pelos filmes *casting* de PPy e LbL de PAH/PPy. Note que o espectro referente ao filme LbL de PAH/PPy apresenta a banda em 1600 cm^{-1} , geralmente atribuída ao estiramento das ligações C=C do PPy (Vigmond, Ghaemmaghami *et al.*, 1995; Yang, Liu *et al.*, 2009), que ainda está bem afastada da banda mais intensa do PDMS. Tal banda presente no espectro do PDMS ocorre em 1410 cm^{-1} e é devida à deformação angular assimétrica dos grupos CH_3 presentes em sua estrutura química, já a banda em 1260 cm^{-1} surge devido ao equivalente simétrico deste modo vibracional (Cai, Neyer *et al.*, 2010). Estes primeiros resultados foram animadores, pois ajudaram a corroborar a eficiência do processo de deposição do filme LbL de PAH/PPy no interior do microcanal (Kim, Lee *et al.*, 2005).

Outro ponto positivo foi o mapeamento da intensidade da banda em 1600 cm^{-1} , realizado ao longo de uma linha de $60\text{ }\mu\text{m}$ de extensão (linha AB da Figura 30), situada na fronteira do microcanal com a região selada do dispositivo.

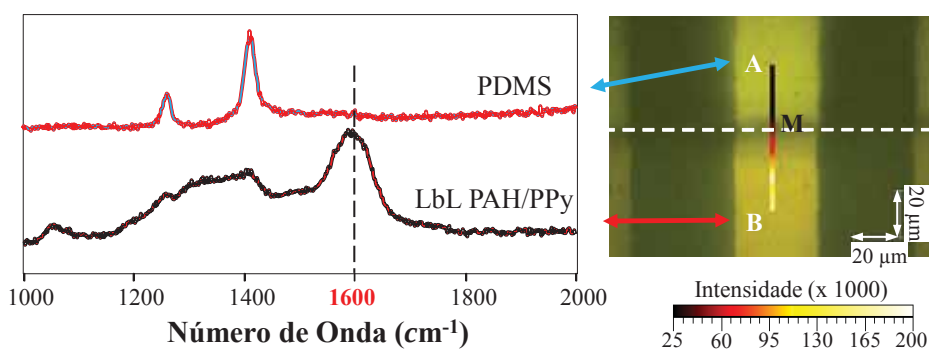


Figura 30 – Mapeamento Raman ao longo da linha AB, situada na fronteira do microcanal. A escala de cores indica a intensidade da banda em 1600 cm^{-1} .

Na Figura 30, a linha horizontal tracejada branca corresponde à divisa do microcanal. Note que a cor preta do segmento $\overline{AM}$ indica a ausência de polipirrol na região externa ao microcanal, sendo que os espectros ali obtidos são característicos do PDMS. Já as colorações mais claras do segmento $\overline{MB}$ estão associadas à banda em 1600 cm^{-1} , comprovando a presença

do PPy. Portanto, pode-se concluir que a selagem do dispositivo não foi comprometida pelo processo de deposição do filme, que ficou confinado à região interna do microcanal.

Mapeamentos Raman também foram utilizados para investigar a qualidade da adesão dos filmes depositados. Como descrito na seção 3.5, o volume de água utilizado no processo de lavagem foi ~ 1600 vezes o volume do microcanal. A intensidade da banda em 1600 cm^{-1} foi mapeada antes e após o processo de lavagem, sendo os resultados apresentados na Figura 31.

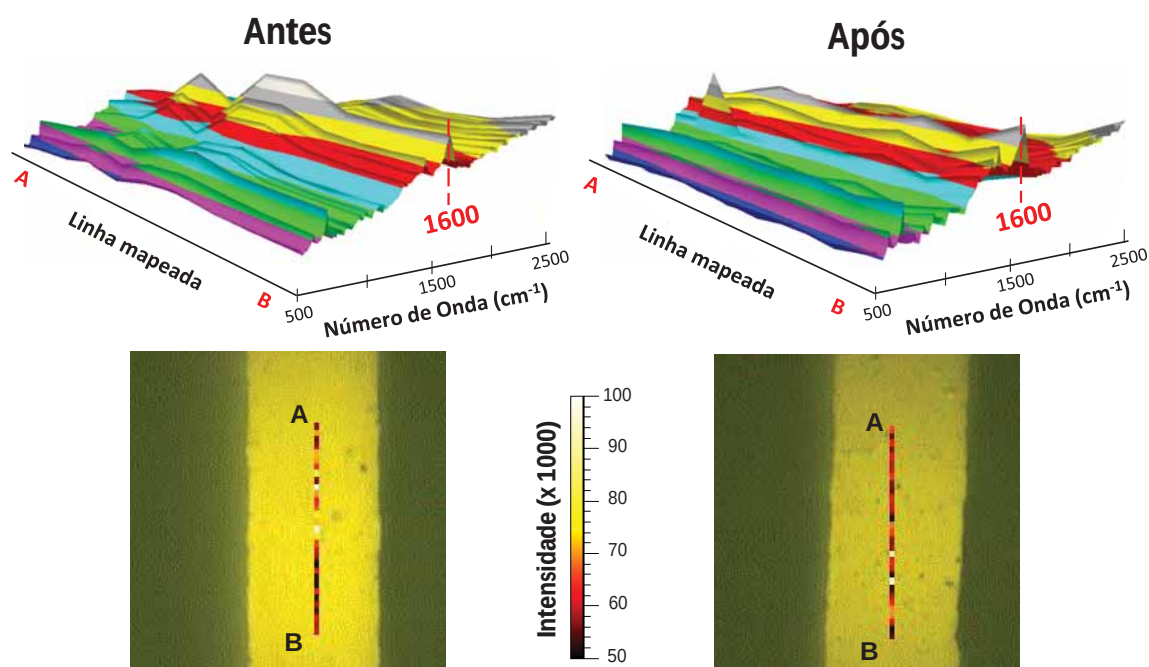


Figura 31 – Mapeamento Raman realizado antes e após a lavagem do filme de PAH/PPy.

Como pode ser observado, o espectro característico do PPy é mantido mesmo após a lavagem com água Milli-Q, o que comprova que o filme não é removido durante o processo de lavagem. Adicionalmente, a banda em 1600 cm^{-1} fica mais homogênea ao longo do microcanal, de modo que, possivelmente, a lavagem reduza a presença de agregados no filme, criando o perfil mais homogêneo observado (Kim, Lee *et al.*, 2005).

Estudos semelhantes ao relatado para o filme de PAH/PPy também foram realizados para o filme de PAH/NiTsPc. Na Figura 32 são ilustrados os espectros Raman do PDMS, do

filme *casting* de NiTsPc e do filme LbL de PAH/NiTsPc depositado no interior do microcanal.

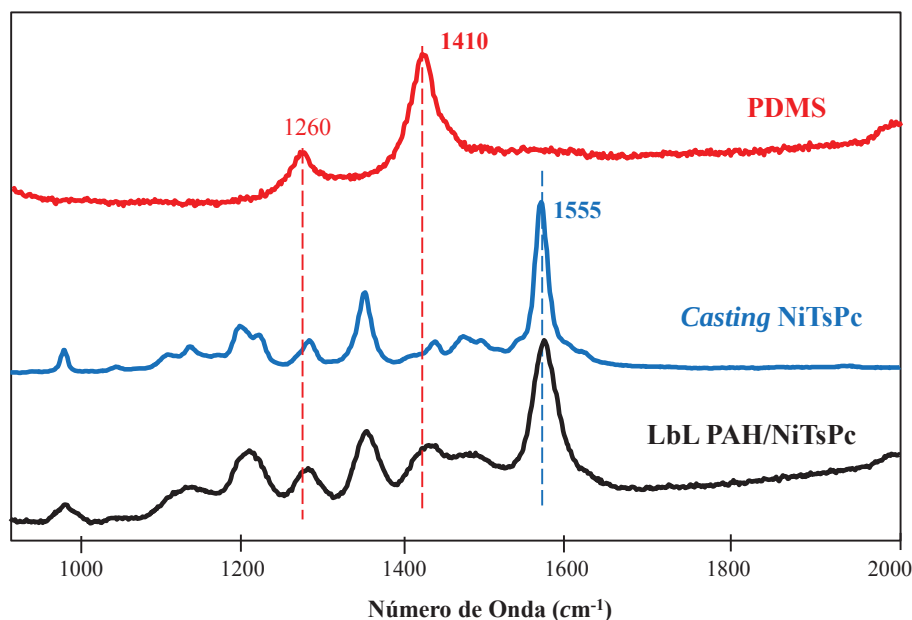


Figura 32 – Espectros Raman para caracterização do filme LbL de PAH/NiTsPc.

Na Figura 32 pode-se observar que os espectros do PDMS e da ftalocianina de níquel são bem distintos, o que facilita a identificação do filme LbL de PAH/NiTsPc no interior do microcanal. A banda mais intensa nos espectros dos filmes *casting* e LbL ($\sim 1555 \text{ cm}^{-1}$) é atribuída ao estiramento das ligações C=N e C=C, presentes nas moléculas de NiTsPc (De Faria, Constantino *et al.*, 1998). Conforme ilustrado na Figura 33, os mapeamentos realizados antes e após a lavagem do filme de PAH/NiTsPc apresentaram resultados semelhantes àqueles relatados para o filme de PAH/PPy (Figura 30 e Figura 31).

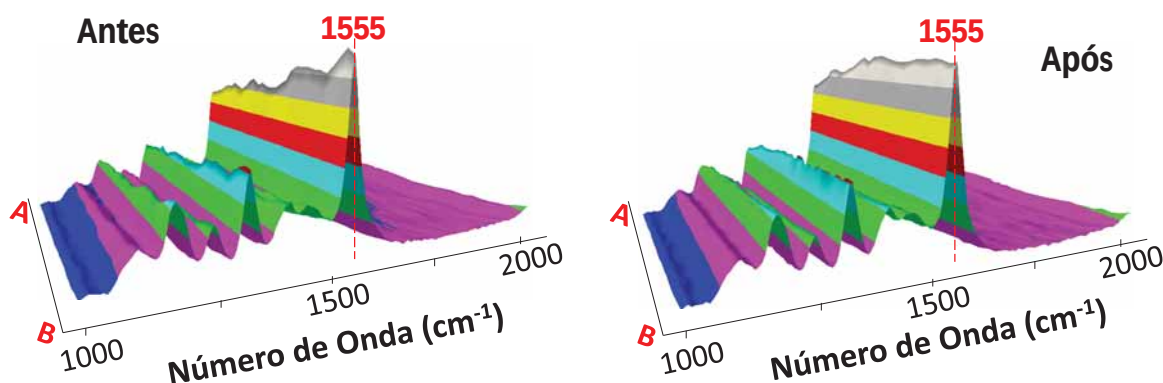


Figura 33 – Mapeamento Raman realizado antes e após a lavagem do filme LbL de PAH/NiTsPc.

Novamente, pode-se notar que o processo de lavagem não remove o filme, como ilustrado pela semelhança entre os mapeamentos Raman obtidos antes e após a lavagem do microcanal. Chips contendo filmes LbL foram utilizados em testes para a caracterização elétrica de diversas soluções aquosas e, mesmo após seis meses de uso, novas medidas de espalhamento Raman confirmaram que os filmes não foram removidos dos microcanais.

4.7 Diferenciação de Paladares Doces e Amargos

Conforme descrito na seção 3.6, amostras de determinado antitérmico foram utilizadas no preparo de soluções com padrões de paladares doce e amargo, as quais foram analisadas através de medidas de impedância elétrica mantendo-se vazão constante de 500 $\mu\text{L/h}$ através do microcanal de três unidades sensoriais (PPy, NiTsPc e sem filme). Adicionalmente, foram realizadas lavagens e medidas com água Milli-Q entre os testes feitos com cada solução e, posteriormente, os dados oriundos de todas as medidas foram ajustados usando o CEE apresentado na seção 2.5.2. Para ilustrar, na Figura 34 são apresentados os resultados obtidos para duas diferentes soluções analisadas com o chip sem filme.

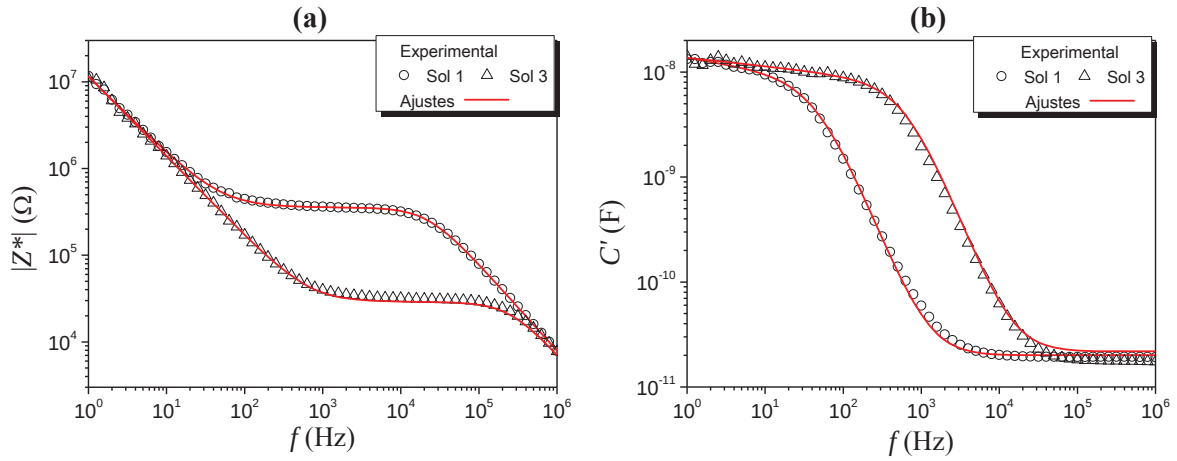


Figura 34 – Módulo da impedância e capacitância real em função da frequência apresentadas pelo chip “sem filme” para duas diferentes soluções. Os ajustes foram feitos com os elementos R , C_g e CPE do CEE da Figura 8a.

Devido ao intervalo de frequências analisadas, o elemento R_t do CEE da Figura 8a não foi incluído nos ajustes destes experimentos. Na Figura 34 pode-se notar que as curvas experimentais são bem ajustadas pelo CEE, cujos parâmetros (R , C_g , T e P) obtidos em cada caso estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 – Dados dos ajustes referentes às medidas elétricas realizadas com soluções de paladares doces e amargos.

Amostra	R (k Ω)			C_g (pF)		
	Sem filme	NiTsPc	PPy	Sem filme	NiTsPc	PPy
Águas*	493	533	412	20,1	19,5	17,8
Sol 1	354	337	317	20,1	19,6	17,8
Sol 2	278	302	272	20,1	19,6	17,8
Sol 3	29	27	28	21,9	21,6	19,8
Sol 4	35	39	43	21,6	21,0	15,7
Sol 5	35	35	37	21,6	21,1	19,0
Sol 6/Placebo	26	27	30	22,2	21,7	19,6
Amostra	T (x10 ⁻⁹)			P		
	Sem filme	NiTsPc	PPy	Sem filme	NiTsPc	PPy
Águas*	16,3	33,8	33,4	0,891	0,809	0,813
Sol 1	17,0	33,0	30,2	0,892	0,823	0,827
Sol 2	17,7	32,1	31,9	0,892	0,818	0,824
Sol 3	15,9	28,4	28,5	0,921	0,872	0,874
Sol 4	15,9	28,8	26,8	0,921	0,876	0,881
Sol 5	15,7	28,9	28,7	0,916	0,876	0,874
Sol 6/Placebo	14,4	26,6	27,4	0,915	0,878	0,882

* Obs.: Valores médios apresentados pelas várias amostras de água.

Na Tabela 7 os erros relativos aos valores ajustados foram omitidos por não serem superiores a 2%. Como listado para cada parâmetro, as maiores variações em função da amostra analisada foram apresentadas por R e T . Contudo, através de uma inspeção mais cuidadosa pode-se constatar que o parâmetro T é alterado de maneira mais significativa em função dos filmes depositados sobre os IDEs, conforme ilustrado na Figura 35.

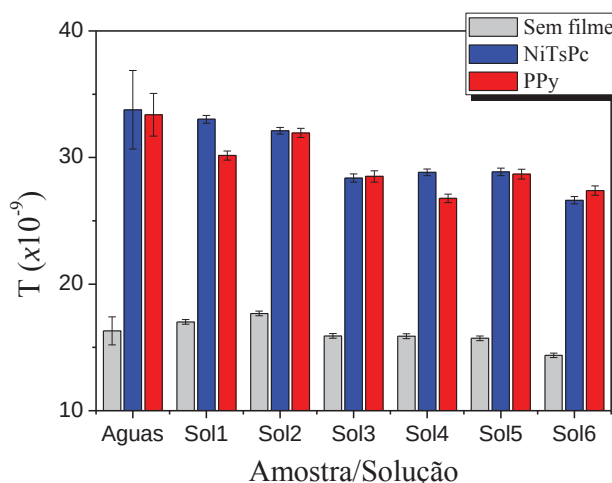


Figura 35 – Valores do parâmetro T apresentados pelas unidades sensoriais para diferentes soluções analisadas.

Uma vez que a presença dos filmes altera o arranjo de cargas na interface eletrodo/solução, o resultado apresentado na Figura 35 corrobora o uso de um elemento associado a fenômenos interfaciais, como o CPE. O efeito da solução na resposta elétrica de cada unidade sensorial fica mais evidente quando analisamos o parâmetro R (Figura 36).

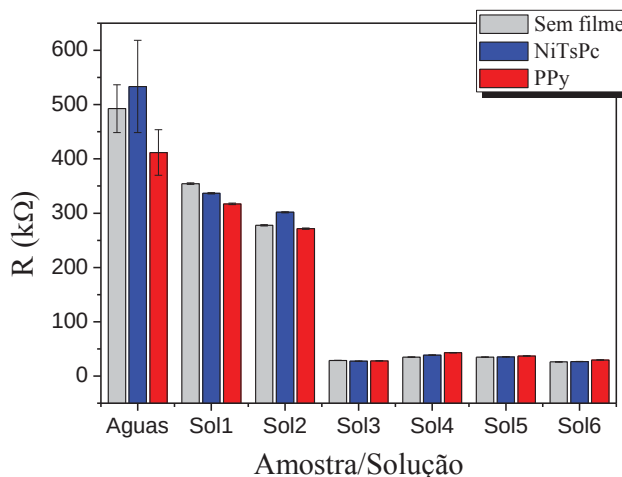


Figura 36 – Valores do parâmetro R apresentados pelas unidades sensoriais para diferentes soluções analisadas.

De fato, é de se esperar que a diferença devida à condutividade/resistividade das soluções com padrão de paladar doce e amargo seja refletida por alterações em R , indicadas na Figura 36. Como explicado anteriormente, gráficos de Análise de Componentes Principais (PCA) auxiliam no reconhecimento de padrões, de modo que a correlação entre as amostras pode ser facilmente verificada na Figura 37.

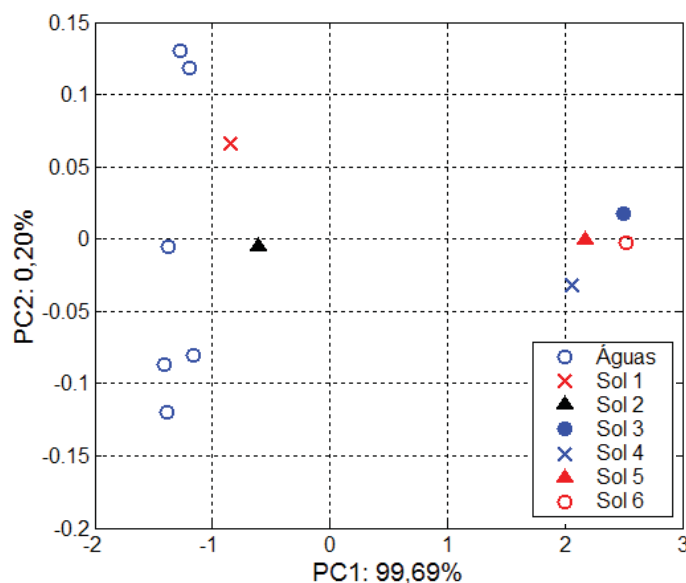


Figura 37 – Gráfico PCA gerado a partir do “ $\log(R)$ ” para diferentes soluções analisadas através de uma “língua eletrônica microfluídica”.

Devido à amplitude observada para o parâmetro R (ver Tabela 7 e/ou Figura 36), o gráfico PCA da Figura 37 foi gerado a partir do logaritmo desses valores. De forma equivalente, para entender o motivo deste pré-tratamento dos dados basta notar que os gráficos referentes às medidas elétricas geralmente são apresentados em escala logarítmica (Figura 34). A análise de componentes principais é feita de maneira que a primeira delas (PC1) contenha a máxima variância dos dados. Para o conjunto de dados cujo resultado é apresentado na Figura 37, a separação das amostras é feita quase que exclusivamente através da PC1: note que todas as águas estão agrupadas à esquerda, não se misturando com nenhuma das demais soluções analisadas, mesmo com o alto grau de diluição envolvido (1:1000 em volume). Neste PCA gerado em função do parâmetro R observa-se boa diferenciação entre os padrões amargo e doce, mas o placebo (Sol 6) fica agrupado conjuntamente com as soluções contendo o princípio ativo.

Como mencionado na seção 2.4, nas aplicações típicas de “línguas eletrônicas” baseadas em medidas de impedância elétrica, a análise de componentes principais geralmente é feita a partir de valores de capacitância real retirados em alguma frequência fixa na região

de kHz. Desta forma, na Figura 38 é apresentado o gráfico PCA gerado a partir do logaritmo dos valores de C' retirados em 1 kHz.

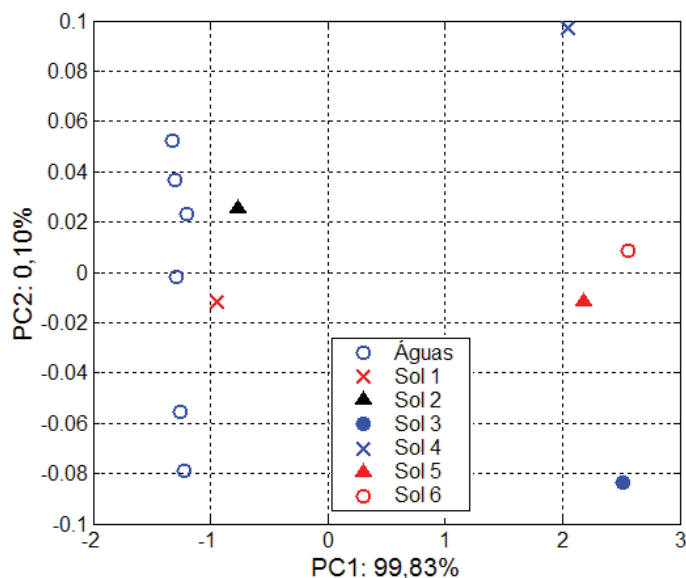


Figura 38 – Gráfico PCA gerado a partir do “ $\log(C')$ ” retirados em 1 kHz para diferentes soluções analisadas através de uma “língua eletrônica microfluídica”.

A semelhança observada entre os gráficos PCA da Figura 37 e da Figura 38 é justificada pelo fato de que a dispersão nas curvas de C' (Figura 34b) ocorre na região de frequências cuja resposta elétrica do sistema é dominada pela resistividade da solução, como exposto na seção 2.5.2.

Para finalizar, o desempenho da “língua eletrônica microfluídica” foi confrontado com os resultados apresentados por uma “língua eletrônica convencional”, na qual as unidades sensoriais são mergulhadas em béqueres contendo as amostras a serem analisadas. Os resultados desses experimentos estão ilustrados na Figura 39.

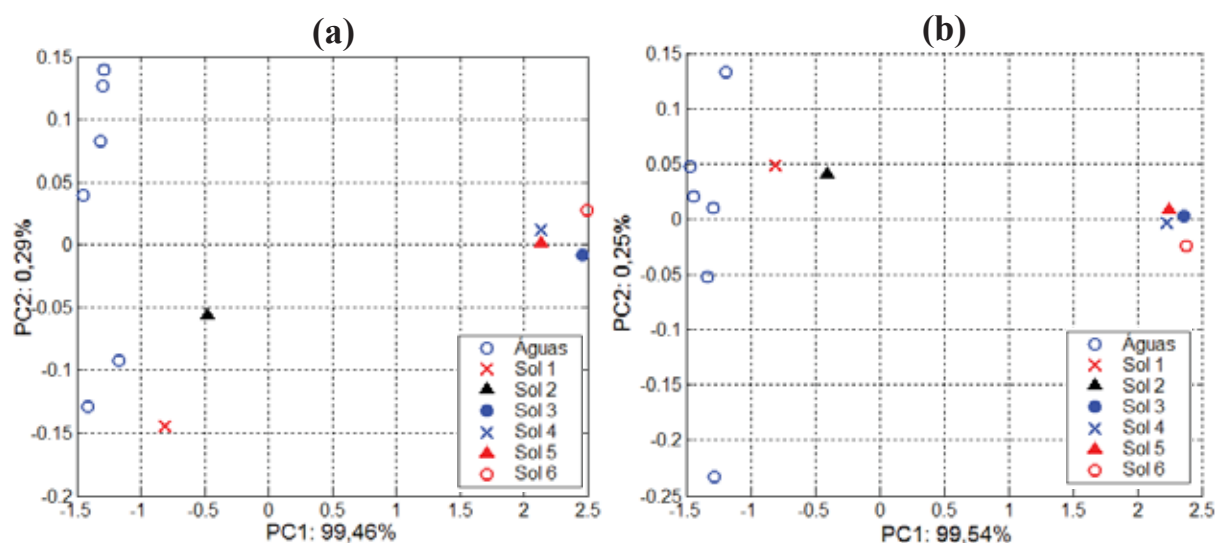


Figura 39 – Gráficos PCA gerados a partir (a) do “ $\log(R)$ ” e (b) do “ $\log(C')$ ” para soluções analisadas através de uma “língua eletrônica convencional”.

Mesmo com a mudança de sistemas (microcanal para béquer), os gráficos PCA gerados a partir de valores distintos ($\log R$ e $\log C'$) continuam sendo equivalentes, conforme ilustrado nos itens “a” e “b” da Figura 39. Qualitativamente, o aumento da região ativa dos IDEs devido à mudança do microcanal para o béquer, não traz nenhuma vantagem neste tipo de análise, cujo objetivo é a identificação de padrões associados às amostras. De fato, a equivalência entre os sistemas pode ser feita através da k_{cela} dos IDEs, de modo que a contribuição das amostras são semelhantes em ambas a “línguas eletrônicas” utilizadas. Neste sentido, ressaltamos as vantagens de trabalharmos com microlitros de análises e descartes, além das possibilidades de integração dos dispositivos microfluídicos, em comparação ao sistema convencional.

5 – CONCLUSÕES

Técnicas de fotolitografia foram utilizadas na fabricação de eletrodos interdigitados de ouro e de microcanais replicados em PDMS, os quais foram eficazmente selados através de exposição a plasma de oxigênio, não havendo problemas com vazamentos. Através de uma adaptação da técnica LbL, filmes de materiais orgânicos (PAH/PPy e PAH/NiTsPc) foram depositados no interior de microcanais selados sobre IDEs, o que permitiu o desenvolvimento da “língua eletrônica microfluídica” apresentada neste trabalho de doutorado. Tais filmes foram caracterizados *in-situ*, isto é, no interior dos microcanais, através de medidas de espectroscopia de impedância elétrica e espalhamento Raman. As medidas de impedância foram realizadas durante o processo de deposição dos filmes orgânicos e os dados oriundos dessas medidas foram analisados em termos de circuitos elétricos equivalentes, com indícios positivos da formação dos filmes LbL. Complementarmente, medidas de espalhamento Raman comprovaram a presença e uniformidade dos filmes recém-depositados no interior dos microcanais; tais medidas também confirmaram a boa adsorção dos filmes, os quais não foram removidos nem mesmo por um processo de lavagem intensiva. Como prova de conceito, uma “língua eletrônica microfluídica” e uma “língua eletrônica convencional” (ambas compostas por três unidades sensoriais: IDEs sem filme, PAH/PPy e PAH/NiTsPc), foram utilizadas na avaliação de determinado antitérmico à base de paracetamol, com soluções variando desde o ativo (antitérmico com padrão de amargo) diluído no veículo do produto, até o placebo de ativo (padrão de doce). As Análises de Componentes Principais indicaram respostas semelhantes entre o sistema microfluídico e o sistema convencional, sem qualquer indício de perda de sensibilidade em função da miniaturização dos dispositivos. Apesar da semelhança de desempenho apresentada por ambos os sistemas, ressaltamos as vantagens de análises feitas com quantidades reduzidas de amostras (microlitros de reagentes e descartes), assim como o aumento da quantidade de dados obtidos em menores intervalos de

tempo devido à possibilidade de realizar as medidas elétricas com fluxo, pois não há necessidade do “tempo de espera” para estabilização resposta. Adicionalmente, salientamos o ineditismo do trabalho aqui desenvolvido para este tipo de sensoriamento e que aplicação da microfluídica à “*língua eletrônica*” abre portas para a integração de múltiplas funções em um único dispositivo.

Referências

- AOKI, P. H. B. et al. Coupling Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering and Electronic Tongue as Characterization Tools to Investigate Biological Membrane Mimetic Systems. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 9, p. 3537-3546, 2010.
- ARIGA, K.; HILL, J. P.; JI, Q. M. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 19, p. 2319-2340, 2007.
- AUBIN, J.; FERRANDO, M.; JIRICNY, V. Current methods for characterising mixing and flow in microchannels. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 6, p. 2065-2093, 2010.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2nd. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2005. 616 ISBN 978-0-471-64749-2.
- BARTLETT, P. N. et al. **Conducting Polymer Films**. Patent Cooperation Treaty: PCT/GB1996/001724, 1997.
- BECCHI, M. et al. Impedance spectroscopy of water solutions: The role of ions at the liquid-electrode interface. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 49, p. 23444-23449, 2005.
- BERRUETA, L. A.; ALONSO-SALCES, R. M.; HEBERGER, K. Supervised pattern recognition in food analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1158, n. 1-2, p. 196-214, 2007.
- BHATTACHARYA, S. et al. Studies on surface wettability of poly(dimethyl) siloxane (PDMS) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 14, n. 3, p. 590-597, 2005.
- BORATO, C. E. et al. Layer-by-layer films of poly(o-ethoxyaniline), chitosan and chitosan-poly(methacrylic acid) nanoparticles and their application in an electronic tongue. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 13, n. 5, p. 1101-1109, 2006.
- BURG, T. P. et al. Weighing of biomolecules, single cells and single nanoparticles in fluid. **Nature**, v. 446, n. 7139, p. 1066-1069, 2007.
- CAI, D. K. et al. Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet-visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials. **Journal of Molecular Structure**, v. 976, n. 1-3, p. 274-281, 2010.
- CALIXTO, W. P. **Aplicação do mapeamento conforme no cálculo do fator de Carter**. 2008. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2008.
- CAMPOS, I. et al. A method of pulse array design for voltammetric electronic tongues. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 161, n. 1, p. 556-563, 2012.

- CHANG, H. et al. Simulation study of an integrated methanol micro fuel processor and fuel cell system. **Chemical Engineering Science**, v. 74, p. 27-37, 2012.
- CHAU, K. N. et al. Dependence of the quality of adhesion between poly(dimethylsiloxane) and glass surfaces on the composition of the oxidizing plasma. **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 10, n. 4, p. 907-917, 2011.
- CHEN, Y. et al. Surface-modified silicon nano-channel for urea sensing. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 133, n. 2, p. 593-598, 2008.
- CIOSEK, P.; WROBLEWSKI, W. Sensor arrays for liquid sensing - electronic tongue systems. **Analyst**, v. 132, n. 10, p. 963-978, 2007.
- COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 4, p. 341-351, 1941.
- DANTAS, C. A. R. **Fabricação de microcanais para integração de uma “língua eletrônica” em um sistema lab-on-a-chip**. 2009. 60 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais/POSMAT) - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2009.
- DE FARIA, D. L. A. et al. Raman microspectroscopy of phthalocyanine intercalates: Tetrasulphonated cobalt and nickel phthalocyanines in layered double hydroxide. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 29, n. 2, p. 103-108, 1998.
- DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. **Science**, v. 277, n. 5330, p. 1232-1237, 1997.
- DOS SANTOS, D. S. et al. A layer-by-layer film of chitosan in a taste sensor application. **Macromolecular Bioscience**, v. 3, n. 10, p. 591-595, 2003.
- DUFFY, D. C. et al. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 23, p. 4974-4984, 1998.
- EL-ALI, J.; SORGER, P. K.; JENSEN, K. F. Cells on chips. **Nature**, v. 442, n. 7101, p. 403-411, 2006.
- FIEDLER, S. et al. Dielectrophoretic sorting of particles and cells in a microsystem. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 9, p. 1909-1915, 1998.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física III: Eletromagnetismo**. 6 ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2003. 281 p.
- HAMEDI, M. et al. Bridging Dimensions in Organic Electronics: Assembly of Electroactive Polymer Nanodevices from Fluids. **Nano Letters**, v. 9, n. 2, p. 631-635, 2009.
- HOFMANN, T. et al. Fluid characterization using sensor elements based on interdigitated electrodes. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 37, n. 1-2, p. 37-42, 1996.
- HONG, J. et al. AC frequency characteristics of coplanar impedance sensors as design parameters. **Lab on a Chip**, v. 5, n. 3, p. 270-279, 2005.

_____. A dielectric biosensor using the capacitance change with AC frequency integrated on glass substrates. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v. 43, n. 8A, p. 5639-5645, 2004.

HOSSEIN-BABAEI, F.; NEMATI, K. A concept of microfluidic electronic tongue. **Microfluidics and Nanofluidics**, 2012. ISSN 1613-4982. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10404-012-0967-x>>.

HUI, A. Y. N. et al. Microwave plasma treatment of polymer surface for irreversible sealing of microfluidic devices. **Lab on a Chip**, v. 5, n. 10, p. 1173-1177, 2005.

JANG, H.; KIM, S.; CHAR, K. Multilayer line micropatterning using convective self-assembly in microfluidic channels. **Langmuir**, v. 19, n. 8, p. 3094-3097, 2003.

JO, B. H. et al. Three-dimensional micro-channel fabrication in polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 9, n. 1, p. 76-81, 2000.

KIM, H. J. et al. Dynamic sequential layer-by-layer deposition method for fast and region-selective multilayer thin film fabrication. **Langmuir**, v. 21, n. 18, p. 8532-8538, 2005.

LEE, M. et al. Multilayer deposition on patterned posts using alternating polyelectrolyte droplets in a microfluidic device. **Lab on a Chip**, v. 10, n. 9, p. 1160-1166, 2010.

LEFAUX, C. J.; MATHER, P. T. Build-up of multilayered thin lines using sequential adsorption of polymers in microfluidic channels. **Nontraditional Approaches to Patterning**, p. 47-49, 2004.

LEGIN, A. et al. Evaluation of Italian wine by the electronic tongue: recognition, quantitative analysis and correlation with human sensory perception. **Analytica Chimica Acta**, v. 484, n. 1, p. 33-44, 2003.

_____. Tasting of beverages using an electronic tongue. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 44, n. 1-3, p. 291-296, 1997.

LI, Y. et al. **Methods and Systems for Detection of Contaminants**. Patent Cooperation Treaty: PCT/US2007/077376, 2008.

LOCKHART, D. J. et al. Expression monitoring by hybridization to high-density oligonucleotide arrays. **Nature Biotechnology**, v. 14, n. 13, p. 1675-1680, 1996.

MACDONALD, J. R. THEORY OF SPACE-CHARGE POLARIZATION AND ELECTRODE-DISCHARGE EFFECTS. **Journal of Chemical Physics**, v. 58, n. 11, p. 4982-5001, 1973.

Manual Operacional: 1296 Dielectric Interface. SOLARTRON ANALYTICAL, 1999.

Manual Operacional: ZView 3.3c. SCRIBNER ASSOCIATES, 2012.

- MARTIN, J. I. et al. Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 256, n. 1-3, p. 449-501, 2003.
- MATA, A.; FLEISCHMAN, A. J.; ROY, S. Characterization of polydimethylsiloxane (PDMS) properties for biomedical micro/nanosystems. **Biomedical Microdevices**, v. 7, n. 4, p. 281-293, 2005.
- MCDONALD, J. C. et al. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). **Electrophoresis**, v. 21, n. 1, p. 27-40, 2000.
- MCDONALD, J. C.; WHITESIDES, G. M. Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 7, p. 491-499, 2002.
- MEINHART, C. D.; WERELEY, S. T.; SANTIAGO, J. G. PIV measurements of a microchannel flow. **Experiments in Fluids**, v. 27, n. 5, p. 414-419, 1999.
- MIJATOVIC, D.; EIJKEL, J. C. T.; VAN DEN BERG, A. Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up - a review. **Lab on a Chip**, v. 5, n. 5, p. 492-500, 2005.
- MILLARE, B. et al. Dependence of the Quality of Adhesion between Poly(dimethylsiloxane) and Glass Surfaces on the Conditions of Treatment with Oxygen Plasma. **Langmuir**, v. 24, n. 22, p. 13218-13224, 2008.
- MIMENDIA, A. et al. Use of Sequential Injection Analysis to construct a potentiometric electronic tongue: Application to the multidetermination of heavy metals. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 146, n. 2, p. 420-426, 2010.
- MIN, M. et al. Top-down shaping of metal nanoparticles in solution: partially etched Au@Pt nanoparticles with unique morphology. **Chemical Communications**, v. 47, n. 28, p. 8079-8081, 2011.
- MINEV, I. R. et al. High sensitivity recording of afferent nerve activity using ultra-compliant microchannel electrodes: an acute in vivo validation. **Journal of Neural Engineering**, v. 9, n. 2, 2012.
- MOREIRA, N. H. et al. Fabrication of a multichannel PDMS/glass analytical microsystem with integrated electrodes for amperometric detection. **Lab on a Chip**, v. 9, n. 1, p. 115-121, 2009.
- NGUYEN, H. Electrical properties and adhesion of metal/polymer layered structures for cross-linked polymer electro-optic modulators. **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 16, n. 2, p. 66-72, 1997.
- OLIVEIRA, O. N.; RIUL, A.; LEITE, V. B. P. Water at interfaces and its influence on the electrical properties of adsorbed films. **Brazilian Journal of Physics**, v. 34, n. 1, p. 73-83, 2004.

OLTHUIS, W.; STREEKSTRA, W.; BERGVELD, P. Theoretical and experimental-determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 24, n. 1-3, p. 252-256, 1995.

OU, J. et al. Fabrication of a hybrid PDMS/SU-8/quartz microfluidic chip for enhancing UV absorption whole-channel imaging detection sensitivity and application for isoelectric focusing of proteins. **Lab on a Chip**, v. 9, n. 13, p. 1926-1932, 2009.

PFLUGER, P. et al. The chemical and physical-properties of pyrrole-based conducting polymers - the oxidation of neutral polypyrrole. **Journal of Chemical Physics**, v. 78, n. 6, p. 3212-3218, 1983.

RATNER, B. D.; BRYANT, S. J. Biomaterials: Where we have been and where we are going. **Annual Review of Biomedical Engineering**, v. 6, p. 41-75, 2004.

RIUL, A. **A Ciência Imitando o Corpo Humano**. Revista Physicae. 3: 7 p. 2002.

RIUL, A. et al. Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 98, n. 1, p. 77-82, 2004.

_____. Artificial taste sensor: Efficient combination of sensors made from Langmuir-Blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex and self-assembled films of an azobenzene-containing polymer. **Langmuir**, v. 18, n. 1, p. 239-245, 2002.

RIUL, A., JR. et al. Recent advances in electronic tongues. **Analyst**, v. 135, n. 10, p. 2481-2495, 2010.

RIUL, A. et al. An artificial taste sensor based on conducting polymers. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 18, n. 11, p. 1365-1369, 2003.

_____. An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 132, n. 2, p. 109-116, 2003.

RIUL JR., A. et al. **The use of nanostructured films in sensing applications**. In: LVOVA, L.; KIRSANOV, D. et al. (Ed.). **Multisensor systems for chemical analysis – materials and sensors**: Pan Stanford, 2013. cap. 8, p.350. ISBN 9789814411158.

RODRIGUEZ-MENDEZ, M. L.; APETREI, C.; DE SAJA, J. A. Evaluation of the polyphenolic content of extra virgin olive oils using an array of voltammetric sensors. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 20, p. 5867-5872, 2008.

SANTIAGO, J. G. et al. A particle image velocimetry system for microfluidics. **Experiments in Fluids**, v. 25, n. 4, p. 316-319, 1998.

SILVA, J. R.; DE SOUZA, N. C.; OLIVEIRA, O. N. Adsorption kinetics and charge inversion in layer-by-layer films from nickel tetrasulfonated phthalocyanine and poly(allylamine hydrochloride). **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 18-19, p. 937-940, 2010.

SIQUEIRA, J. R., JR. et al. Immobilization of biomolecules on nanostructured films for biosensing. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 25, n. 6, p. 1254-1263, 2010.

_____. Processing of electroactive nanostructured films incorporating carbon nanotubes and phthalocyanines for sensing. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 24, p. 9050-9055, 2008.

SMITH, R. R. et al. Layer-by-layer assembly of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate). **Macromolecules**, v. 39, n. 18, p. 6071-6074, 2006.

SQUIRES, T. M.; QUAKE, S. R. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. **Reviews of Modern Physics**, v. 77, n. 3, p. 977-1026, 2005.

STREETER, V. L.; WYLIE, E. B. **Mecânica dos Fluidos**. 7 ed. São Paulo, SP: McGraw-Hill, 1982. 585 p.

TAYLOR, D. M.; MACDONALD, A. G. AC admittance of the metal-insulator-electrolyte interface. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 20, n. 10, p. 1277-1283, 1987.

TOKO, K. Taste sensor with global selectivity. **Materials Science & Engineering C-Biomimetic Materials Sensors and Systems**, v. 4, n. 2, p. 69-82, 1996.

TOMA, H. E.; BONIFACIO, L. D.; ANAISSI, F. J. From colors to inexistent colors: A reflection on electronic spectra and chromatic effects. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 897-900, 2005.

VAN GERWEN, P. et al. Nanoscaled interdigitated electrode arrays for biochemical sensors. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 49, n. 1-2, p. 73-80, 1998.

VIGMOND, S. J.; GHAEMMAGHAMI, V.; THOMPSON, M. Raman and resonance raman-spectra of polypyrrole with application to sensor - gas probe interactions. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, v. 73, n. 10, p. 1711-1718, 1995.

VOLPATI, D. et al. Exploiting distinct molecular architectures of ultrathin films made with iron phthalocyanine for sensing. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 48, p. 15275-15282, 2008.

_____. Toward the optimization of an e-tongue system using information visualization: a case study with perylene tetracarboxylic derivative films in the sensing units. **Langmuir**, v. 28, n. 1, p. 1029-1040, 2012.

VON KLITZING, R. Internal structure of polyelectrolyte multilayer assemblies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 43, p. 5012-5033, 2006.

WHITE, F. M. **Mecânica dos fluidos**. 13 ed. Rio de Janeiro, RJ: McGraw-Hill, 2002. 570 p.

WHITESIDES, G. M. The origins and the future of microfluidics. **Nature**, v. 442, n. 7101, p. 368-373, 2006.

WILSON, D. et al. Potentiometric electronic tongue-flow injection analysis system for the monitoring of heavy metal biosorption processes. **Talanta**, v. 93, p. 285-292, 2012.

WINQUIST, F. et al. A hybrid electronic tongue. **Analytica Chimica Acta**, v. 406, n. 2, p. 147-157, 2000.

_____. Monitoring of freshness of milk by an electronic tongue on the basis of voltammetry. **Measurement Science & Technology**, v. 9, n. 12, p. 1937-1946, 1998.

WINQUIST, F.; WIDE, P.; LUNDSTROM, I. An electronic tongue based on voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 357, n. 1-2, p. 21-31, 1997.

WOOTTON, R. C. R.; DEMELLO, A. J. Microfluidics - Analog-to-digital drug screening. **Nature**, v. 483, n. 7387, p. 43-44, 2012.

WU, Y. F.; BENSON, J. D.; ALMASRI, M. Micromachined coulter counter for dynamic impedance study of time sensitive cells. **Biomedical Microdevices**, v. 14, n. 4, p. 739-750, 2012.

WU, Z. G.; NGUYEN, N. T. Hydrodynamic focusing in microchannels under consideration of diffusive dispersion: theories and experiments. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 107, p. 965-974, 2005.

YAGER, P. et al. Microfluidic diagnostic technologies for global public health. **Nature**, v. 442, n. 7101, p. 412-418, 2006.

YANG, K. H.; LIU, Y. C.; YU, C. C. Effects of substrate temperatures on improved surface-enhanced Raman scattering. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 17, p. 4202-4207, 2009.

YATSUZUKA, K.; HIGASHIYAMA, Y.; ASANO, K. Electrification of polymer surface caused by sliding ultrapure water. **Ieee Transactions on Industry Applications**, v. 32, n. 4, p. 825-831, 1996.

YI, W. et al. Microchannel plate for high-efficiency field emission display. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 11, p. 1716-1718, 2000.

YUAN, X.-Z. et al. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications**. 1 ed. London, UK: Springer, 2010. 420 p. ISBN 978-1-84882-845-2.

ZAGAL, J. H. et al. Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 23-24, p. 2755-2791, 2010.

ZHENG, S. P. et al. Self-assembly and characterization of polypyrrole and polyallylamine multilayer films and hollow shells. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 19, p. 3677-3681, 2004.

ZOU, Z. W. et al. Functionalized nano interdigitated electrodes arrays on polymer with integrated microfluidics for direct bio-affinity sensing using impedimetric measurement. **Sensors and Actuators a-Physical**, v. 136, n. 2, p. 518-526, 2007.

Trabalhos Produzidos no Período

Capítulo de Livro

[1] Antonio Riul Jr., Celina M. Miyazaki, Cléber A. R. Dantas and Osvaldo N. Oliveira Jr., THE USE OF NANOSTRUCTURED FILMS IN SENSING APPLICATIONS. Cap. 8. In: Larisa Lvova, Dmitry Kirsanov, Andrey Legin and Corrado Di Natale (Eds.), MULTISENSOR SYSTEMS FOR CHEMICAL ANALYSIS – MATERIALS AND SENSORS, Pan Stanford, 2013, 350 p. ISBN: 9789814411158.

Artigos Publicados em Periódicos

[1] Diogo Volpati, Pedro H. B. Aoki, Cleber A. R. Dantas, Fernando V. Paulovich, Maria Cristina F. de Oliveira, Osvaldo N. Oliveira Jr., Antonio Riul Jr., Ricardo F. Aroca e Carlos J. L. Constantino, TOWARD THE OPTIMIZATION OF AN e-TONGUE SYSTEM USING INFORMATION VISUALIZATION: A CASE STUDY WITH PERYLENE TETRACARBOXYLIC DERIVATIVE FILMS IN THE SENSING UNITS, *Langmuir*, 28 (2012) 1029-1040.

[2] A Riul Jr., C.A.R. Dantas, C.M. Miyazaki e O.N. Oliveira Jr., RECENT ADVANCES IN ELECTRONIC TONGUES, *Analyst*, 135 (2010) 2481-2495.

Resumos Publicados em Anais de Congressos

[1] C.M. Daikuzono, C.A.R. Dantas, M.H.O. Piazzetta, A.L. Gobbi e A. Riul Jr., FILMS SELF-ASSEMBLED INSIDE A MICROCHANNEL, Resumo, 2012, Livro de Resumos, 7th International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures (ISAMN), Sorocaba – SP.

- [2] C.A.R. Dantas, T.P. Almeida, M.H.O. Piazzetta, A.L. Gobbi e A. Riul Jr., PROGRESS OF THE SEALING IN A MICROFLUIDIC DEVICE, Resumo, 2012, Poster Presentations of 4th Workshop INEO, 4º Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), Atibaia – SP.
- [3] C.M. Daikuzono, C.A.R. Dantas, M.H.O. Piazzetta, A.L. Gobbi e A. Riul Jr., ANALYSIS OF THE LBL DEPOSITION INSIDE MICROCHANNELS, Resumo, 2012, Poster Presentations of 4th Workshop INEO, 4º Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), Atibaia – SP.
- [4] T.P. Almeida, C.M. Miyazaki, C.A.R. Dantas, A.L. Gobbi, M.H.O. Piazzetta e A. Riul Jr., USE OF SEL-ASSEMBLED FILMS IN MICROFLUEL CELLS, Resumo, 2012, Poster Presentations of 4th Workshop INEO, 4º Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), Atibaia – SP.
- [5] C.M. Daikuzono, C.A.R. Dantas, M.H.O. Piazzetta, A.L. Gobbi e A. Riul Jr., FLOW EFFECT IN THE ELECTRICAL RESPONSE OF A MICROFLUIDIC SYSTEM, Resumo, 2011, Poster Presentations of 3rd Workshop INEO, 3º Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), Atibaia – SP.
- [6] M.S. Laranjeira, C.A.R. Dantas e A. Riul Jr., IN-SITU IMPEDANCE SPECTROSCOPY MEASUREMENTS DURING THE LbL FILM FABRICATION, Resumo, 2011, Poster Presentations of 3rd Workshop INEO, 3º Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), Atibaia – SP.
- [7] Cléber A.R. Dantas, Diogo Volpati, Carlos J.L. Constantino, Maria H.O. Piazzetta, Angelo L. Gobbi e Antonio Riul Jr., MICROFLUIDICS APPLIED IN THE DEVELOPMENT OF LIQUID SENSORS, Resumo, 2011, Livro de Resumos, Encontro de Física 2011 da Sociedade Brasileira de Física (SBF), Foz do Iguaçu – PR.

- [8] Cléber A.R. Dantas, Diogo Volpati, Carlos J.L. Constantino, Maria H.O. Piazzetta, Angelo L. Gobbi e Antonio Riul Jr., DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS NO INTERIOR DE UMA MICROCANAL, Resumo, 2011, Livro de Resumos, 3ª Reunião Técnica do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), Bauru – SP.
- [9] C.M. Miyazaki, T.P. Almeida, C.A.R. Dantas e A. Riul Jr., LAYER-BY-LAYER TECHNIQUE FORESEEING DEVELOPMENTS IN PROTON EXCHANGE MEMBRANES, Resumo, 2011, Anais do evento, X Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), Gramado – RS.
- [10] C.M. Daikuzono, C.A.R. Dantas, M.H.O. Piazzetta, A.L. Gobbi e A. Riul Jr., FLOW ANALYSIS IN MICROFLUIDIC CHIPS, Resumo, 2011, Anais do evento, X Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), Gramado – RS.
- [11] C.A.R. Dantas, A.L.J. Almeida, M.H.O. Piazzetta, A.L. Gobbi e A. Riul Jr., MICROFLUIDIC CHIPS; Resumo, 2010, Poster Presentations of 2nd Workshop INEO, 2nd Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), Atibaia–SP.
- [12] M.S. Laranjeira, C.A.R. Dantas e A. Riul Jr., ELECTRICAL INVESTIGATION OF THE KINETIC GROWTH OF LbL PEDOT/PAH FILMS, Resumo, 2010, Poster Presentations of 2nd Workshop INEO, 2nd Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), Atibaia–SP.
- [13] C.A.R. Dantas e A. Riul Jr., FABRICAÇÃO DE MICROCANAIS E A DEPOSIÇÃO DE FILMES ORGÂNICOS, Resumo, 2010, CD-ROM of Abstracts, Workshop Materiales de Interes Tecnológico, Presidente Prudente–SP.
- [14] C.A.R. Dantas, M.S. Laranjeira e A. Riul Jr., A MODIFIED LbL TECHNIQUE FOR PAH/PPy FILM DEPOSITION INTO A SEALED MICROCHANNEL, Resumo, 2010, Book

of Abstracts, 1º Workshop em Ciência e Tecnologia de Superfícies e Filmes Finos, Sorocaba–SP.

[15] M.S. Laranjeira, C.A.R. Dantas e A. Riul Jr., IMPEDANCE SPECTROSCOPY MEASUREMENTS APPLIED TO THE LbL TECHNIQUE, Resumo, 2010, Book of Abstracts, 1º Workshop em Ciência e Tecnologia de Superfícies e Filmes Finos, Sorocaba–SP.

[16] C.A.R. Dantas, M.S. Laranjeira, M.H.O. Piazzetta, A.L. Gobbi e A. Riul Jr., SEALING OF MICROCHANNELS ONTO INTERDIGITATED ELECTRODES COVERED WITH NANOSTRUCTURED FILMS, Resumo, 2010, Proceedings CD-ROM, 9th Brazilian MRS Meeting (SBPMat), Ouro Preto–MG.

[17] M.S. Laranjeira, C.A.R. Dantas e A. Riul Jr., STUDY OF THE KINETIC GROWTH OF CHITOSAN LbL FILMS THROUGHOUT ELECTRICAL MEASUREMENTS, Resumo, 2010, Proceedings CD-ROM, 9th Brazilian MRS Meeting (SBPMat), Ouro Preto–MG.

[18] C.A.R. Dantas, M.S. Laranjeira, M.H.O. Piazzetta, A.L. Gobbi e A. Riul Jr., IN THE COURSE OF A MICROFLUIDIC e-TONGUE, Resumo, 2010, Proceedings CD-ROM, 9th Brazilian MRS Meeting (SBPMat), Ouro Preto–MG.

[19] C.A.R. Dantas, A.L.J. Almeida, M.H.O. Piazzetta, A.L. Gobbi e A. Riul Jr; INTEGRANDO OS CONCEITOS DE UM DISPOSITIVO LOC COM UMA LÍNGUA ELETRÔNICA, Resumo, 2009, CD-ROM do I EPCEM; I Encontro de Pesquisadores de Ciência e Engenharia de Materiais, Ilha Solteira – SP.

[20] C.A.R. Dantas, M.H.O. Piazzetta, A.L. Gobbi e A. Riul Jr; MICRO-CHANNEL FABRICATION IN AN e-TONGUE SYSTEM, Resumo, 2009, Livro de resumos da ICAM 2009; 11th International Conference on Advanced Materials, Rio de Janeiro – RJ.

APÊNDICE

Apêndice A – Cálculo do Número de Reynolds

A natureza de um escoamento, laminar ou turbulenta, é expressa pelo número de Reynolds (Re). Para calcular Re , considere um fluido com densidade (d) e viscosidade (η), escoando com velocidade média (U_0) na direção x de um canal de largura (l) e altura (H), conforme representado na Figura A 1.

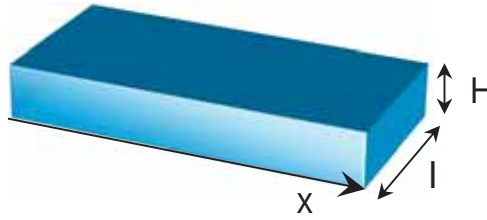


Figura A 1 – Esquema de um canal com área de seção transversal retangular e escoamento na direção do eixo x .

O número de Reynolds associado ao escoamento é definido da seguinte forma:

$$Re \equiv \frac{\text{forças INERCIAIS}}{\text{forças VISCOSAS}} \quad \Rightarrow \quad Re = \frac{d}{\eta} \cdot U_0 \cdot D \quad (A1)$$

A dimensão característica (D), presente na equação A1, às vezes é chamada de escala genérica de comprimento (Squires e Quake, 2005) e depende da geometria do canal. Os microcanais utilizados neste trabalho possuem área de seção transversal retangular, de modo que o cálculo do diâmetro hidráulico (D_h) fornece uma excelente aproximação para a dimensão característica:

$$D \cong D_h \equiv \frac{4A}{P} = 2 \frac{l \cdot H}{l + H} \quad (A2)$$

na qual, A é a área de seção transversal do canal e P é o seu perímetro (White, 2002).

A vazão ($\mathfrak{R}$) de um fluido, ou taxa de escoamento, é dada por:

$$\mathfrak{R} \equiv \frac{\Delta \text{Volume}}{\Delta t} = A \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (A3)$$

O termo “ $\Delta x/\Delta t$ ” da equação A3 representa a velocidade média na direção do escoamento.

Assim:

$$U_0 = \frac{R}{lH} \quad (\text{A4})$$

Finalmente, combinando as equações A1, A2 e A4, temos:

$$\text{Re} = \frac{2d.\mathfrak{R}}{\eta(l+H)} \quad (\text{A5})$$

Deve-se observar que o cálculo do número de Reynolds utilizando a equação A5 é válido apenas para um microcanal de área de seção retangular.

Apêndice B – Dispositivos Fabricados

Através da aprovação de projetos específicos, foi possível utilizar as instalações do Laboratório de Microfabricação (LMF), situado em Campinas/SP, onde foi desenvolvido todo o trabalho de fabricação dos dispositivos, realizado entre maio de 2010 e fevereiro de 2012. Várias arquiteturas e *designs* foram testados com o propósito de melhorar a selagem, facilitar o alinhamento dos componentes, viabilizar a deposição de filmes orgânicos no interior dos microcanais, etc. Neste sentido, alguns testes realizados estão esquematizados na Figura B 1, na qual as siglas D1 a D7 indicam cada tipo de dispositivo fabricado.

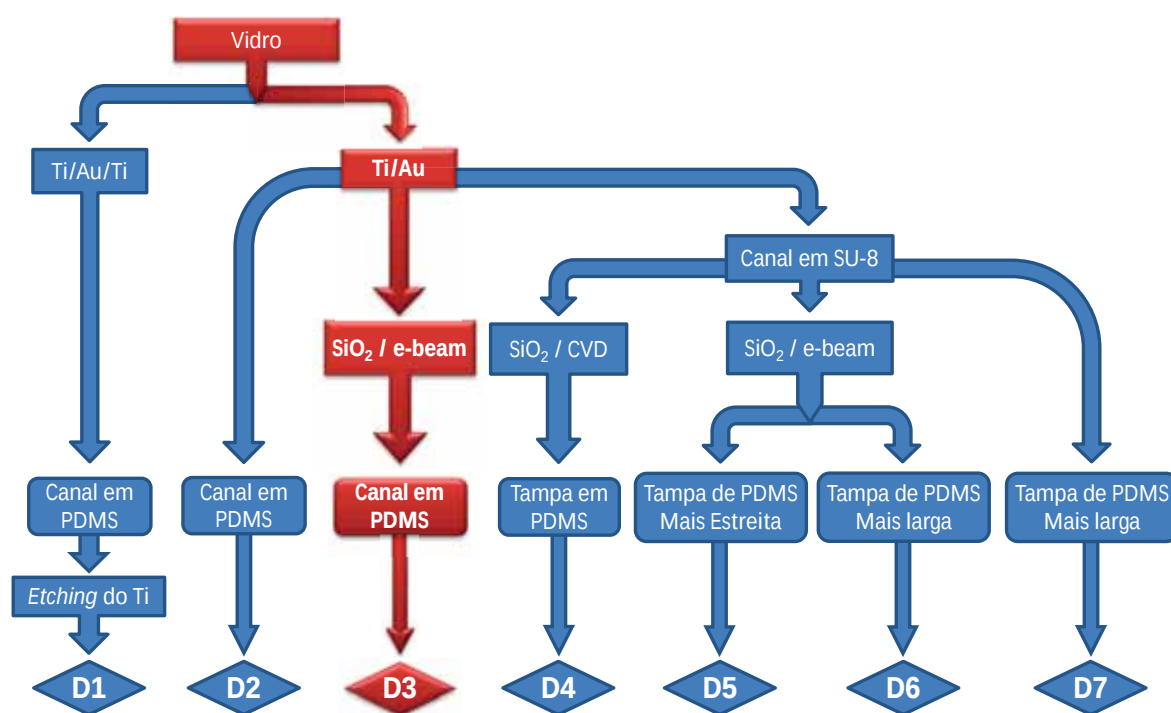


Figura B 1 – Fluxograma das principais arquiteturas testadas quanto à sobreposição de camadas/materiais e algumas técnicas utilizadas na fabricação dos dispositivos microfluídicos.

A camada superficial de titânio (Ti), presente em D1, permite a selagem do polidimetilsiloxano (PDMS) sobre os eletrodos (Minev, Chew *et al.*, 2012). Entretanto, devido ao processo de oxidação, o Ti deve ser removido (*etching* do Ti) do interior do microcanal antes da realização de medidas elétricas, o que foi feito com solução aquosa de ácido fluorídrico (HF:H₂O, 1:9 volume). A manipulação do HF deve ser feita de maneira

cautelosa e, além do Ti, ele também ataca o vidro (Moreira, De Almeida *et al.*, 2009), por isso decidimos evitar esta etapa e testar outras arquiteturas na fabricação dos dispositivos. No dispositivo D2 a selagem não é tão boa devido à interface metal/PDMS. Para contornar este problema, foi depositada uma fina camada de SiO_2 no dispositivo D3, exceto nas regiões destinadas ao contato elétrico e ao microcanal. A sobreposição de camadas dos diferentes materiais envolvidos na fabricação dos dispositivos é mais facilmente observada na Figura B 2.

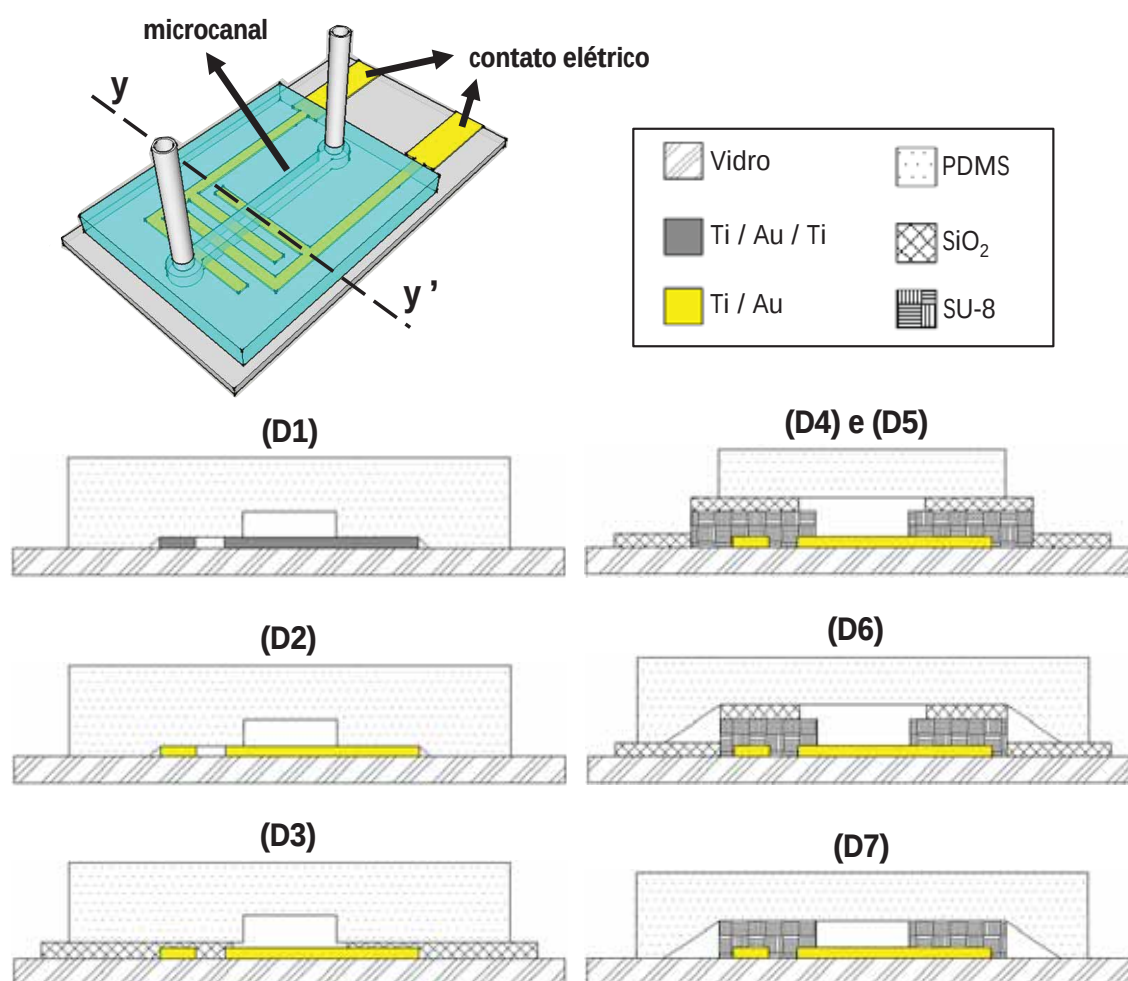


Figura B 2 – Vista superior do microcanal passando sobre os eletrodos interdigitados. Um corte de seção transversal (y y') é utilizado para ilustrar a sobreposição de camadas/materiais em cada um dos dispositivos fabricados (D1 a D7).

Todos os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos com o dispositivo D3, o qual aparece destacado na Figura B 1. Em tal dispositivo, o alinhamento e selagem do microcanal sobre os IDEs é feita manualmente, de modo que é necessário redobrar a atenção

na fabricação dos mesmos. Neste sentido, buscando facilitar e otimizar o processo de fabricação, foram feitos testes para gravar o microcanal em SU-8, diretamente sobre os IDEs, conforme ilustrado nos dispositivos D4 a D7, das Figuras B1 e B2. Nestes últimos dispositivos, não há preocupação quanto ao alinhamento no processo de selagem, pois a placa de PDMS funciona apenas como uma “tampa” para o microcanal já gravado em SU-8 (Ou, Glawdel *et al.*, 2009). Por fim, note que no dispositivo D7 não é necessário depositar SiO_2 , pois a selagem é feita na interface substrato de vidro/PDMS. A deposição de SiO_2 é uma das etapas mais demoradas do processo de fabricação, assim, o dispositivo D7 é uma boa alternativa quanto aos quesitos alinhamento IDEs/microcanal e redução no tempo de fabricação, podendo ser utilizado em trabalhos futuros.

