

DESENVOLVIMENTO DE TESTES SEMI-AUTOMATIZADOS DE MINIESTRUTURAS

L.C. Santos; F.P. Beraldo; L.F. Hernandez; R.A.M. Carvalho, M.L.P. da Silva*
*Departamento de Sistemas Eletrônicos da EPUSP e Faculdade de Tecnologia de São Paulo
Sala A1-46, Av. Luciano Gualberto, 158 – trav. 03 – 05508900 – São Paulo – SP - Brasil*

Recebido: 26 de Julho, 2005; Revisado: 13 de Maio, 2006

Palavras-chaves: estruturas miniaturizadas, QCM, retenção de compostos.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de equipamento de baixo custo para análise de estruturas miniaturizadas. O equipamento foi idealizado para avaliar a retenção de compostos químicos – tanto em fase líquida quanto gasosa – ou microrganismos, medidas eletroquímicas e catálise. O sistema foi testado principalmente para compostos orgânicos, para simular a detecção de compostos orgânicos voláteis, e retenção de partículas presentes em um líquido, para simular remoção de microrganismos. Os resultados foram comparados com equipamentos convencionais e mostraram boa concordância.

ABSTRACT

The aim of this work is the development of low cost equipment useful for evaluation of miniaturized structures. The equipment was designed to evaluate the retention of chemical compound, in gas or liquid phase, or microorganisms, electrochemical analysis and catalysis. The system was tested using organic compounds, to simulate volatile organic compounds, and removal of particles from a liquid, to simulate microorganism's retention. The results were compared with regular equipment and show good response.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a miniaturização de estruturas úteis no pré-tratamento de amostras, tanto na área de análises químicas como biológicas, levou à necessidade de melhores detectores e de integração computacional entre equipamentos e a análise de dados [1,2]. Assim, softwares especializados foram desenvolvidos.

A Engenharia Química e a Mecatrônica são algumas das áreas mais afetadas pela miniaturização. Nestas áreas a miniaturização e/ou automação de sistemas levou ao rápido desenvolvimento das estruturas MEMS (*Microelectromechanical System*), onde atuadores e sistemas eletrônicos foram simultaneamente produzidos e integrados [3,4], levando à existência de menores equipamentos de controle, como válvulas, que, aliados ao desenvolvimento computacional das últimas décadas,

permitiram a obtenção de reatores mais eficientes. Na área Química se observa uma notável evolução, onde a miniaturização pode ser muito útil, tanto para preparativa quanto analítica, por permitir a obtenção ou manipulação de amostras em volume muito pequeno. Nesta última área a idéia do microsistema de análise total (μ TAS – *micro total analysis system*) é perseguida por muitos autores [5,6].

Sistemas miniaturizados (μ TAS) permitem uma análise em tempo curto, utilizando poucos recursos. Assim, a análise utilizando volume da ordem de microlitros colabora para o desenvolvimento de tecnologias mais limpas de muitos modos: permite menor uso de reagentes e menor descarte de produtos; utiliza dispositivos que, via de regra, exigiram pouca matéria-prima para sua produção, não apresentam grandes dificuldades para descarte, etc. [7,8].

Dentre os muitos usos para estruturas miniaturizadas, alguns são de extrema importância, tais como: retenção de compostos químicos ou microrganismos, medidas eletroquímicas, catálise, principalmente de compostos orgânicos, e remoção/destruição de microrganismos em amostras complexas.

Para a retenção de compostos químicos, uma série de técnicas e/ou equipamentos tiveram grande desenvolvimento recentemente. Um bom exemplo são as estruturas de pré-concentração para testes de explosivos, drogas, VOC's (compostos orgânicos voláteis), etc., desenvolvidas pelo Sandia Lab, EUA, no intuito de obter um sistema completo de análise [9-13]. Outros sistemas foram miniaturizados e projetados para serem acoplados a sistemas mais complexos, como cromatógrafos a gás [15,16] ou líquido [16].

Para medidas eletroquímicas, é fundamental o desenvolvimento de matrizes de microeletrodos para a investigação de propriedades comportamentais de sistemas biológicos, que podem ser utilizadas em várias áreas, tais como: neurobiologia celular, eletrofisiologia, bioengenharia e microeletrônica, na avaliação de novos materiais [17-22]. Para catálise [23], a produção de filmes nanoestruturados e/ou *clusters*, permite que haja uma fusão com os processos de microeletrônica. Quanto aos possíveis filmes a serem usados em catálise, materiais porosos, como os produzidos com organo-silanos [24], metais [25] ou mesmo metais depositados sobre óxido [26], já foram testados, contudo, os mais promissores são os nanoestruturados [27,28].

* malu@lsi.usp.br

Por fim, deve-se ressaltar que muitas estruturas usadas na retenção e/ou pré-concentração fazem uso de filmes adsorventes; assim, também é de fundamental importância determinar-se a capacidade de adsorção de filmes finos [29].

Portanto, os sistemas de análise atuais são, via de regra, complexos e muito especializados. Por outro lado, há necessidade de abordar uma série de problemas, preferencialmente com sistemas baratos e de uso simples. Assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver um sistema simples, porém integrado, capaz de exercer as funções acima descritas.

2. METODOLOGIA

2.1. Definição das partes funcionais do equipamento

Software: O software escolhido para o desenvolvimento foi o LabVIEW[®] da National Instruments[®]. O LabVIEW[®] é uma plataforma desenvolvida voltada à criação de aplicações flexíveis para medições e testes elétricos, bem como o controle de outras aplicações e de equipamentos especializados. Neste software é possível reproduzir graficamente os sinais adquiridos, análise das medições e apresentação geral dos dados, seja em forma de gráficos, apresentação direta ou geração de tabela de dados para tratamento em outros softwares. A metodologia seguida no desenvolvimento considerou testes usando ferramenta própria do software (teste de debug).

Sistemas de detecção: Para a detecção dos sinais, dois tipos de detectores são comuns, encontram-se disponíveis – ou seja, sua construção é de fácil execução – e foram adaptados ao equipamento: 1) microbalança de quartzo e 2) eletrodos. A técnica de microbalança de quartzo baseia-se na medida da variação de massa. Para tanto utiliza-se um cristal piezelétrico de quartzo (PQC) e um circuito oscilador ajustado à frequência de oscilação do PQC [30]. Esta técnica é bastante sensível e pode ser utilizada tanto para medidas em fase líquida, para avaliação de adsorção no caso de filmes finos [29], como de estruturas [31], para análise de retenção [32]. No primeiro caso o filme sob análise é depositado diretamente sobre o cristal piezelétrico, mas no segundo utiliza-se um cristal modificado por um filme adsorvente e a estrutura é colocada imediatamente antes do cristal. O filme utilizado para testes do equipamento aqui descrito foi obtido pela polimerização por plasma de hexametildissilazana [29] [29], devido às suas boas características de adsorção de compostos orgânicos. O uso de eletrodos necessita apenas da adição de filamentos ao sistema e é facilitado pelo programa utilizado, pois este possui um módulo responsável pela aplicação de tensão.

Sistemas de admissão: Para testes de microestruturas e/ou filmes, é necessária a admissão de um fluxo contínuo e constante de gás e/ou líquido. Nos equipamentos convencionais, os reagentes são impulsionados, na fase gasosa por N₂ e na líquida por bomba dosadora. Normalmente estes dois casos são de alto custo. Contudo, Matos [33] observou que bombas de aquário, de baixo

custo, podem substituir a bomba dosadora. Deste modo, o sistema foi projetado com uma bomba de aquário, que mostrou ser possível substituir tanto a bomba dosadora quanto o torpedo de N₂, como será descrito posteriormente.

Catálise: Para que o equipamento possa ser usado para testes de catálise é necessária a construção de um módulo capaz de aquecer uma estrutura e/ou filme até 300 °C. Souza [34] propôs um arranjo experimental de baixo custo que pode, em cerca de 10 s, aquecer controladamente uma estrutura a temperaturas da ordem de 200°C e este foi o arranjo adotado neste equipamento.

Sistemas eletrônicos de apoio: a microbalança de quartzo necessita de um circuito oscilador e um medidor de frequência, no caso um freqüencímetro com alta sensibilidade. Para diminuir o custo, uma opção é o uso de um sistema divisor de frequência, e esta foi a opção implantada. O software exige placas de interfaciamento dedicado, o sistema de catálise necessita de medição da temperatura e os eletrodos podem exigir o uso de eletrodos padrão. O conjunto possui uma fonte de 12 V DC para alimentação de todas as partes anteriormente descritas, outras tensões são obtidas diretamente da rede (220V AC). O sistema foi projetado para receber estruturas de até 10 cm de comprimento, exceção aos eletrodos, que podem ser adequados tanto a estruturas pequenas quanto grandes. Os filmes adsorventes devem ser depositados em PQCs de 10 mm de diâmetro.

2.2. Construção do equipamento

Neste item, a descrição da construção do equipamento será dividida em desenvolvimento de software e obtenção do sistema físico.

2.2.1. Desenvolvimento de software

O software utilizado exige um computador (Processador Intel Pentium III 800 MHz ou equivalente, 64 MB de Memória RAM, 1,5 GB livre de HD) e placas de interface como segue:

- Placa DAQ da National Instruments^(R)
- Placa GPIB
- SCB-100 da National Instruments^(R) ou equivalente

O software necessita apenas para ser desenvolvido da plataforma LabVIEW[®] e, após sua construção, pode-se gerar um executável, o que o torna de fácil implantação em um computador convencional. O diagrama de blocos necessário à obtenção do software de análise de dados é mostrado na Figura 1. Os módulos podem ser entendidos como segue:

Catálise: Sistema de aquisição de tensão, a partir de um NTC, e posterior conversão de valores para temperatura, seguindo calibração anteriormente definida.

Eletrodos: Aquisição de tensão gerada por microeletrodos, através da interface SCB-100 e DAQ.

QCM: Aquisição de sinal através da interface Freqüencímetro/GPIB. O sinal gerado pelo PQC passa por um circuito divisor de frequências para ser medido pelo freqüencímetro, que envia a informação à placa GPIB.

Por fim, necessita-se da demonstração gráfica dos dados e armazenamento em disco rígido.

A conexão física entre o software e o equipamento é através da placa SCB-100, como mostrada na Tabela 1. Para os eletrodos a conexão só necessita de um cabo de 16 vias; para os detectores e catalise utilizam-se apenas os canais 1 e 2.

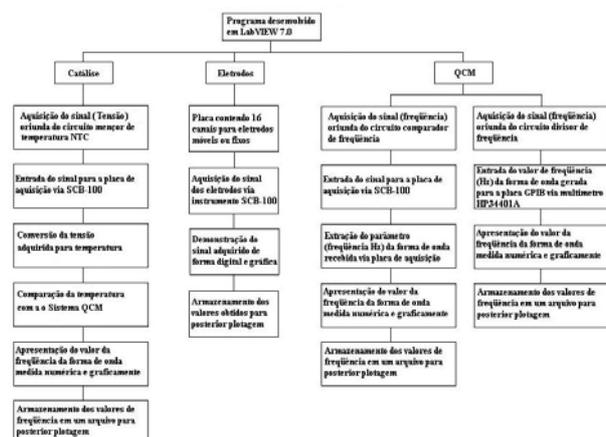


Figura 1 - diagrama de blocos necessário à obtenção do software de análise de dados. O programa LabVIEW® foi utilizado no desenvolvimento

Tabela 1 - Esquema de ligação de eletrodos, visto no diagrama da Figura 1, e placa de interface SCB-100

Pinagem	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Sinal	GND (TERRA)	GND (TERRA)	CH.IN.0	CH.IN.08	CH.IN.01	CH.IN.09	CH.IN.02	CH.IN.10	CH.IN.03	CH.IN.11	CH.IN.04	CH.IN.12	CH.IN.05	CH.IN.13	CH.IN.06	CH.IN.14	CH.IN.07	CH.IN.15	CH.OUT.01	CH.OUT.02	CH.OUT.01	CH.OUT.02	GND (TERRA)

2.2.1. Obtenção do sistema físico

Sistemas de admissão: Para a admissão de um fluxo líquido ou gasoso só é necessária a construção de um *manifold*, isto é, de um sistema de tubulações, de acordo com o esquema geral apresentado na Figura 2. Neste sistema, o comprimento da tubulação deve ser o menor possível, para evitar possível adsorção dos reagentes nas tubulações e posterior contaminação, pela dessorção, em medidas subsequentes. No presente caso, para o sistema gasoso utilizou-se tubulações em polipropileno de 1/4" de diâmetro externo, da Polyflow, e válvulas abre/fecha em latão, da Limarco. Para controle do fluxo, utilizou-se um rotâmetro para cromatografia, portanto de boa precisão, e faixa de medida entre 1-10 ml/min, da Supelco. Quando não é necessário o uso de nitrogênio, usa-se ar como fluido e este é impulsionado por compressor de ar para aquários (modelo Twister II, 150 L/hora, Equipaarium Ind. e Com. Ltda). O borbulhador trata-se de um "dedo frio" de 10 mL, vidraria comum para a laboratórios de Química (Casa Americana Ltda.), com 1/4" de diâmetro externo. Para fazer a conexão entre o borbulhador e as tubulações usa-se borracha de silicone, também com 1/4" de diâmetro externo; qualquer outra conexão é padrão NPT (anilha).

No sistema líquido os recipientes, para "líquido" e "descarte", são de vidro comum e volume de 1 litro, podendo ser usado recipientes para produtos químicos que foram descartados. Usam-se conexões de polietileno, também da Limarco, com 1/4" de diâmetro externo até a entrada no recipiente de líquido, após o que usa-se 3 mm de diâmetro externo. Para injeção de amostras nas estruturas usam-se seringas hipodérmicas de 0,5 mL de volume total, portanto, na conexão com a estrutura utiliza-se borracha de látex (vulgarmente conhecida como tripa de mico).

Sistemas de detecção: Para o uso de microbalança de quartzo, este sistema é composto por um compartimento onde se encontra o PQC, denominado cela de detecção, e um circuito oscilador. À cela de detecção são adicionadas as admissões, tanto para reagentes líquidos quanto gasosos [29,31,35]. Esta cela foi projetada de acordo com os desenhos técnicos de Jesus [36] e um diagrama e vista explodida encontram-se na Figura 3 [31]. O PQC utilizado foi de 4,096 MHz (Hosonic do Brasil) [31] de 10 mm de diâmetro, assim, seu circuito oscilador tem o diagrama elétrico semelhante ao proposto por Jesus [36] e um esquema encontra-se na Figura 4. Outros PQC's podem ser usados desde que o circuito oscilador utilizado esteja de acordo com o estabelecido pelo respectivo fornecedor.

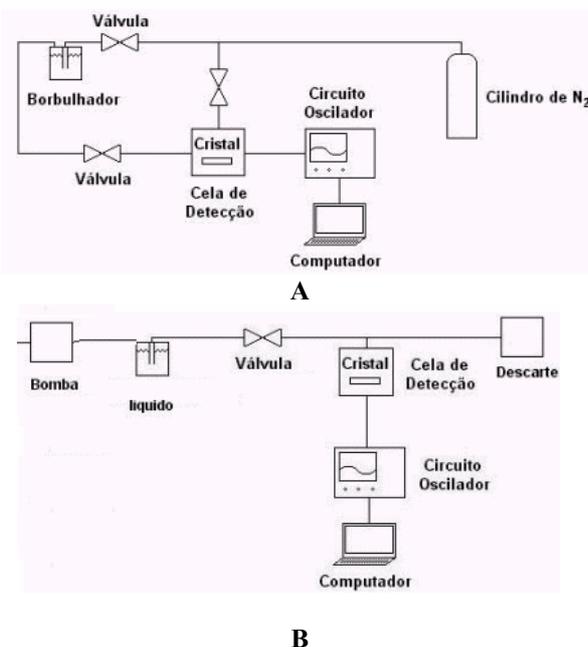


Figura 2 - Esquema das admissões gasosa (A) e líquida (B). [29,31].

Para uso de eletrodos, caso deseje-se mobilidade, um cabo de impressora é adequado. Para evitar a movimentação dos eletrodos, pode-se adaptar o conector deste cabo a uma placa de circuito impresso.

Para ter certeza da medida de tensão, é possível inserir um pequeno eletrodo de Ag/AgCl, que pode ser construído de vários modos, como por exemplo o proposto por Ciobanu [37]. No presente caso, utilizou-se recipiente de coleta de amostra líquida de 10 mL, em polipropileno, e fios de ouro

de 0,3 mm de diâmetro. Os fios foram mergulhados em solução 1N de AgNO_3 para deposição de prata, presos no recipiente e este preenchido com solução 1N de HCl.

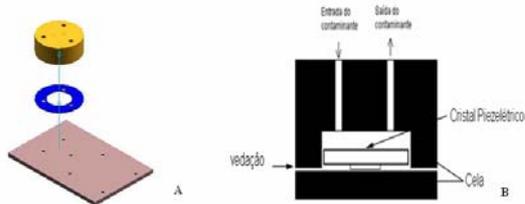


Figura 3 – Cella de detecção utilizada na microbalança de quartzo. (A) Vista explodida da cela evidenciando cavidade onde se insere o PQC e placa onde se encontra o circuito oscilador; (B) Diagrama geral da cela de detecção [31].

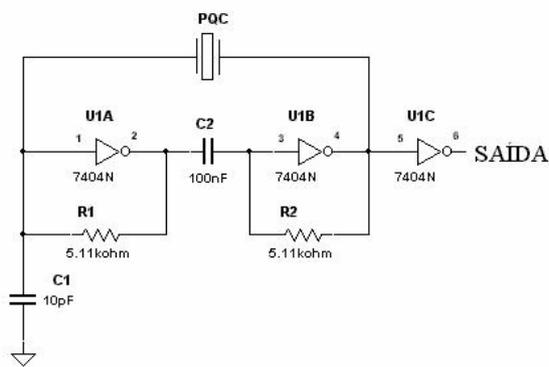


Figura 4 - diagrama elétrico de circuito oscilador utilizado na microbalança de quartzo [36]. O PQC deve estar contido na cela de detecção, como mostrado na Figura 3

Catálise: Este sistema foi reproduzido de acordo com o proposto por Souza [34] e possui uma cela, feita em celerol™, para inserção da estrutura e da resistência (alumina, 220V/75W) para aquecimento, e um controlador de temperatura com termopar tipo J (0-300°C, Contemp Ltda.). A cela corresponde a um cubo de celerol, onde repousa um bloco de alumínio com cerca de 20 g e tamanho adequado às estruturas a serem testadas. Dentro deste bloco encontra-se a resistência e um NTC, 50 Ω , para medição da temperatura. Este NTC é conectado a um dos eletrodos e, como a variação de temperatura induz uma variação de resistência, a tensão é monitorada para avaliar a temperatura. A Figura 5 mostra detalhe da cela de aquecimento utilizada enquanto a Figura 6A mostra a relação entre temperatura e tensão obtida para o NTC utilizado no instrumento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O equipamento construído é pequeno, tendo sido montado em um gabinete de computador. O custo do conjunto, desconsiderando-se as placas de aquisição, é inferior a R\$ 3000 (US\$ 1500). As principais características deste equipamento foram testadas como segue:

Sistemas eletrônicos de apoio: Para a microbalança de quartzo projetou-se um divisor de frequência, conforme mostrado na Figura 6B, que foi usado em conjunto com um freqüencímetro para medidas de 1 MHz com resolução de 1 Hz (no presente caso usou-se o HP 34401A).

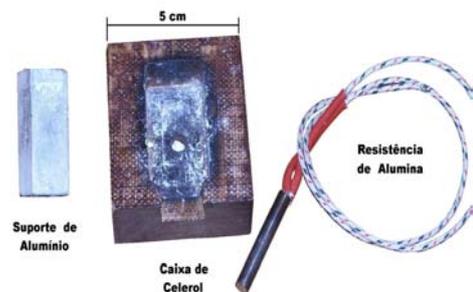


Figura 5 - Detalhe da cela de aquecimento usada no módulo de catálise. O bloco de alumínio permite a inserção em seu núcleo da resistência de alumina e repousa no ressalto da caixa de celerol

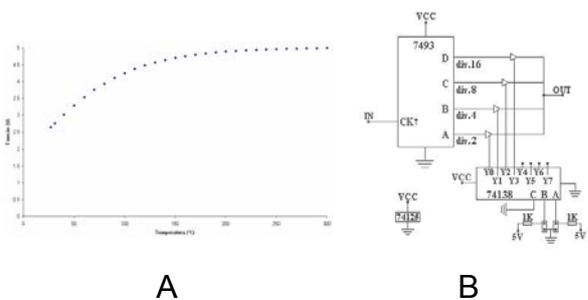


Figura 6 - (A) relação entre temperatura e tensão obtida para NTC de 50 Ω e utilizada para calibração do sistema de aquisição do módulo de catálise (B) divisor de frequência usado imediatamente antes do freqüencímetro, na microbalança de quartzo.

Sistemas de detecção: A microbalança de quartzo foi testada, tanto em líquido como em gás, pela adição de reagentes orgânicos em larga faixa de polaridade e comparação com medida obtida em equipamento já caracterizado. A Figura 7 mostra resultados típicos. Na Figura 7A observa-se várias adições de vapor de álcool isopropílico (da ordem de 0,1 mg a 1mg) ao fluxo de ar. A variação do sinal é proporcional à quantidade injetada. A análise em fase líquida mostrou saturação do detector, mesmo para pequenas quantidades (0,01mL de n-hexano ou solução aquosa 10% de isopropanol), devido à boa adsorção do filme a base de hexametildissilazana. Testes com filme obtido pela polimerização por plasma de acetaldéido mostrou boa sensibilidade e a Figura 7B mostra resultados típicos obtidos com a adição de pequenos volumes de reagentes na fase líquida ao fluxo de água. O maior tempo de resposta entre a adição e a detecção do reagente é esperado na fase líquida. A variação de frequência obtida é da mesma ordem daquela medida usando equipamento caracterizado (Figura 7C). As medidas foram feitas usando o divisor de frequência com fator de divisão 8; portanto, mesmo os resultados menos precisos obtidos pelo conjunto

apresentam bom limite de detecção (\ll mg). Os sistemas de admissão, tanto líquido quanto gasoso, apresentaram boa reprodutibilidade, como pode ser visto pela linha de base obtida na Figura 7.

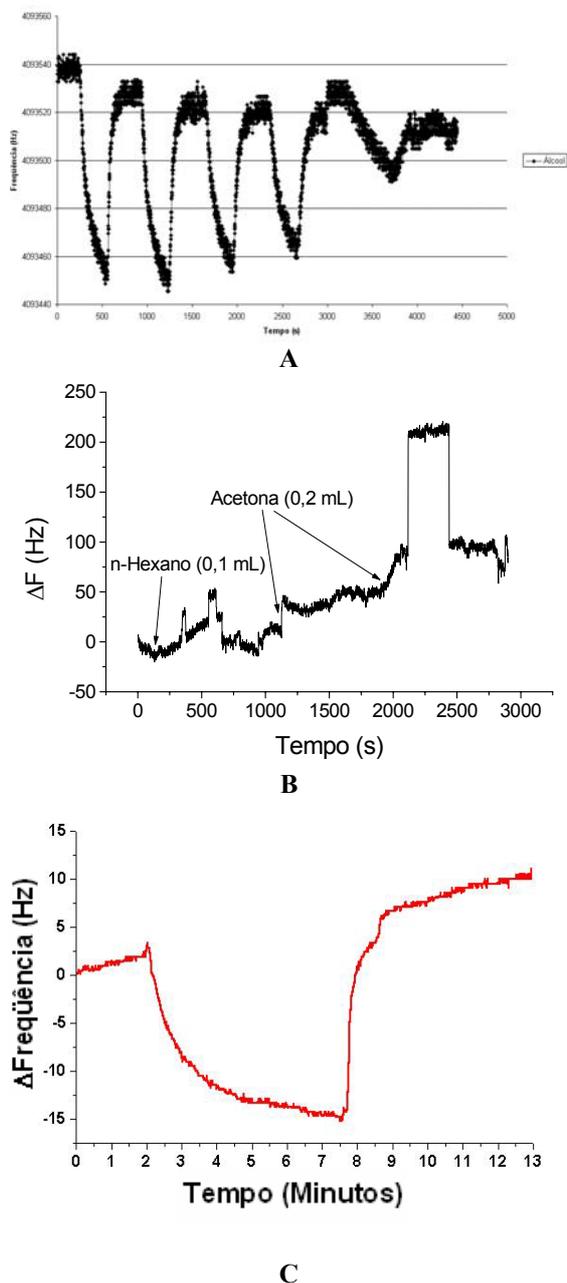


Figura 7 - Medidas de adsorção utilizando PQC modificado pela deposição de filme fino e divisor de frequência em 8x. (A) Filme fino a base de HMDS e ar como fluido, as variações correspondem às adições de álcool isopropílico ao fluxo. (B) Filme fino a base de acetaldéido e água como fluido, as variações correspondem às adições de n-hexano ou acetona ao fluxo. (C) filme fino a base de HMDS, equipamento já caracterizado e sem divisão da frequência. A variação corresponde à adição de álcool isopropílico ao fluxo de nitrogênio [29].

Nos eletrodos, tanto móveis como fixos, pôde-se medir baixas correntes, o que torna este sub-sistema útil para a área de Engenharia Química, por exemplo, para medidas

eletroquímicas. A Figura 8 mostra o resultado da medida de tensão, feita simultaneamente em 7 canais, para várias concentrações de solução aquosa de sulfato de cobre. AS soluções foram obtidas pela diluição da solução saturada. É possível observar que mesmo para soluções diluídas o valor da tensão é considerável.

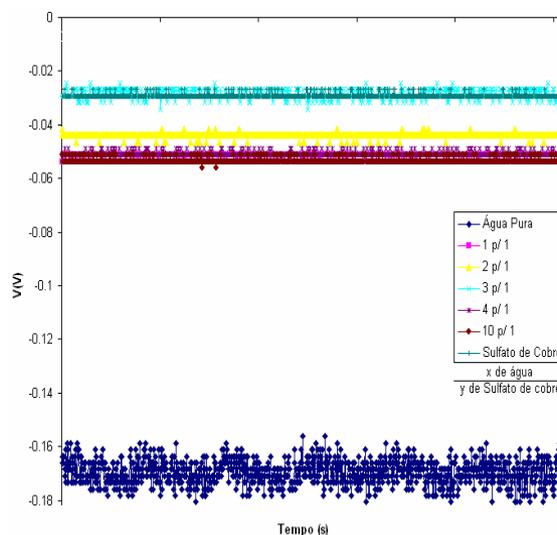


Figura 8 - Medida de tensão em função do tempo. Medição feita simultaneamente em 7 canais para várias concentrações de solução aquosa de sulfato de cobre e água., A legenda indica ao fator de diluição (em vol.) para a solução saturada de sulfato de cobre

Catálise: O NTC utilizado mostrou boa variação de resistência na faixa de temperatura ambiente-300°C, como pode ser visto na Figura 9A. A capacidade de medir temperatura e frequência ao mesmo tempo foi testada utilizando-se freqüencímetro [valor de medida = $(300,0 \pm 0,3)$ kHz] e banho maria ($6,7 \pm 0,3$ °C, respectivamente. Como pode ser visto na Figura 9B, obteve-se bons resultados,.

O equipamento vem sendo usado continuamente há mais de 15 meses, apresentando comportamento estável. Portanto, o equipamento desenvolvido apresenta as características desejadas de reprodutibilidade e limite de detecção. Outros testes, como a detecção de micropartículas, também já foram realizados [38,39], o que torna possível o uso do equipamento para detecção de microorganismos em sistemas miniaturizados, por exemplo.

4. CONCLUSÕES

Obteve-se um equipamento útil para avaliar a retenção de compostos químicos – tanto em fase líquida quanto gasosa – ou micropartículas, como microorganismos, medidas eletroquímicas e catálise. O sistema foi testado principalmente para compostos orgânicos, para simular a detecção de compostos orgânicos voláteis, medida com eletrodos, para avaliar composição de soluções em testes eletroquímicos, e aquecimento, para controlar catálise. Os

resultados foram comparados com medidas obtidas de outra forma, com equipamento convencional, e mostraram boa concordância.

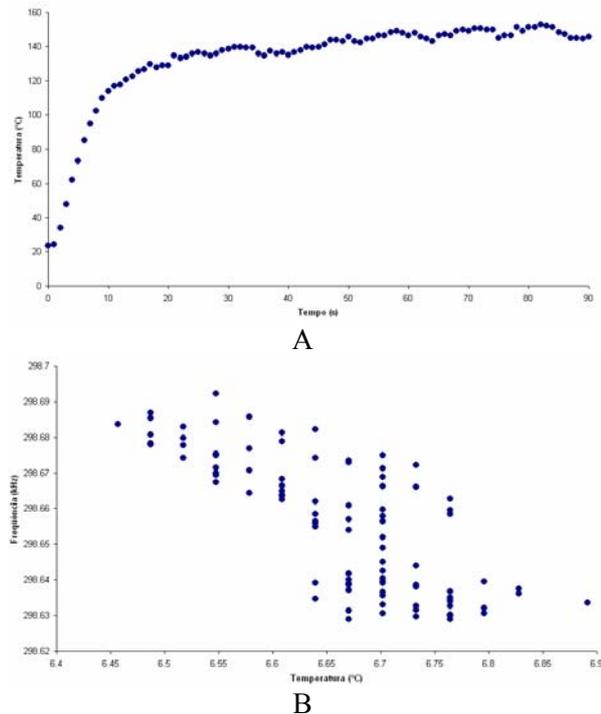


Figura 9 - (A) variação de resistência no NTC em função do tempo na faixa de temperatura ambiente-150°C e (B) medidas de frequência em função da temperatura para o mesmo NTC.

Um esquema das funções de todo o conjunto pode ser visto na Figura 10. A Tabela 2 resume os blocos de função do equipamento desenvolvido, os testes utilizados para certificação dessa função e os principais resultados obtidos.

De modo geral, o baixo custo do equipamento sugere seu uso para ensino, especialmente na área de Engenharia Química, contudo, sua boa reprodutibilidade e baixo limite de detecção permitem que seja usado também em pesquisa. Portanto, é possível que no futuro tal equipamento venha a ser de uso pessoal do pesquisador, permitindo que sua pesquisa o acompanhe, se ocorrer mudança do local de trabalho.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os órgãos FAPESP, CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.

Tabela 2 - Sumário dos blocos de função do equipamento desenvolvido, os testes utilizados para certificação dessa função e os principais resultados obtidos.

Blocos de função	Testes efetuados	Resultados obtidos
Microeletrodos: até 16 eletrodos podem fornecer ou medir tensões em estruturas	- Aquisição de sinal de um sistema elétrico composto por resistores em paralelo - Aquisição de sinais de soluções salinas, para teste de limites e reprodutibilidade da VI (Instrumentações Virtuais)	Boa reprodutibilidade Respostas para ampla faixa de concentração
Sistema para catálise: permite, em poucos segundos, o aquecimento a até 300°C	- Medida com termopar	Aquecimento de estruturas em silício (300°C em 30 s)
Deteção de compostos (fase gasosa): por cristais piezelétricos de quartzo	- Aquisição de sinal de um gerador de funções, para testar a eficácia do sistema de aquisição. - Medida usando estruturas já caracterizadas	Deteção de mg de VOC's (compostos orgânicos voláteis) em fluxo de N ₂ Boa reprodutibilidade
Deteção de compostos (fase líquida)	Similar à fase gasosa	Deteção de mg de VOC's (compostos orgânicos voláteis) em solução aquosa Boa reprodutibilidade

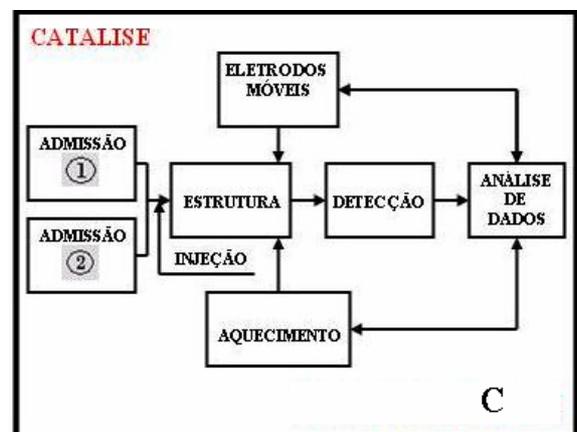
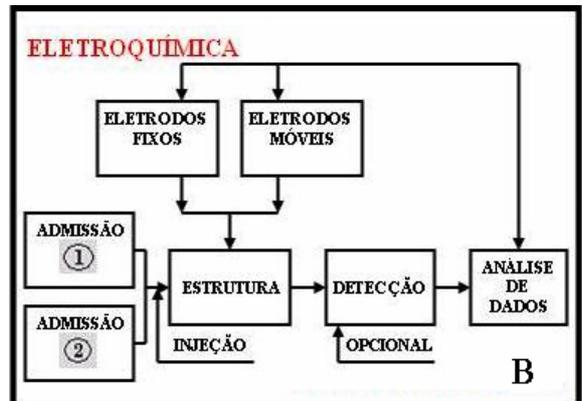


Figura 10 - Desenho esquemático do Sistema para Análise de Filmes e/ou Estruturas Miniaturizadas: A) sub-sistema para análise, em fase líquida ou gasosa, da adsorção em filmes e/ou estruturas; B) sub-sistema para análise usando eletrodos; C) sub-sistema para análise utilizando aquecimento.

REFERÊNCIAS

1. LICHTENBERG, J.; ROOIJ, N.F.; VERPOORTE, E., *Talanta* 56 (2002) 233-266.
2. OGREN, P.J.; HENRY I.; FLETCHER, S.E.S.; KELLY, I., *Journal of Chemical Education* 80 (2003) 699-704.
3. PETERSEN, J., *MEMS: What lies ahead? Digest of Technical papers*, Transducer 95, Eurosensors IX, 1, (1995) 25-45.
4. STREET G., *The many faces of International Education on Engineers*, 2000 ISBN 9058091678.
5. ROOIJ, N.F.; VERPOORTE, E., *Proceedings of the IEEE*, 91, (2003) 930-953.
6. HANRAHAN, G.; PATIL, D.G.; WANG, J., *Journal of Environmental Monitoring* 6 (2004) 657- 664.
7. MAIDER, S.J., *POSTI Workshop*, (1999) 29-30.
8. SHADMAN, F., *Clean Products and Processes* 2 (2000) 2-3.
9. Micro Analytical Systems Department Technology- μ ChemLabTM Fact Sheet; μ ChemLab Technology Team, "Autonomous Micro-Chemical Analysis Laboratory (μ ChemLab Technologies)," Sandia Report, SAND2001-1997, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, Printed July 2001.
10. LINDNER, D., *Lab on a Chip* 1, (2001) 15-19.
11. SYLWESTER, A., *Sandia's ChemLab Program* (2001) 25-27.
12. PARMETER, J.E.; HANNUM, D.W.; LINKER, K.L.; RHYKERD JR, C.L., 16th Annual NDIA Security Technology Symposium & Exhibition (2000) 26-29,
13. PARMETER, J.E., National Institute of Justice (U.S.) – (2001) Report 602-00.
14. MITRA, S, *Journal of Chromatography A* 805 (1998) 169-176 .
15. MITRA, S, *Journal of Chromatography A* 996 (2003) 1-11 .
16. MITRA, S, *Journal of Chromatography A* 904 (2000) 196 .
17. DARIO, P., CARROZZA, M.C.; BENVENUTO, A.; MENCIASSI A.J., *Micromech. Microeng.* 10 (2000) 235-244.
18. FEENEY, R.; KOUNAVES, S.P., *Electroanalysis* 12 (2002) 677 – 684.
19. KALLIO, P.; KUNCOVA J., *Technology Review* 158, (2004) National Technology Agency, Helsinki, Germany,
20. HANEIN, Y.; BÖHRINGER K.F.; WYETH R.C., A.O.D. *Willows Sensors Update* 10 (2002) 47 – 75.
21. DEVIN, Y.; MCALLISTER, V.; ALLEN, M.G.; PRAUSNITZ, M.R., *Annual Review of Biomedical Engineering* 2 (2000) 289-313 .
22. XIA, Y.; GATES, B.; YIN, Y.; LU, Y., *Advanced Materials* 12 (2000) 693 – 713.
23. DANIEL, M.C.; ASTRUC, D., *Chem. Rev.* 104 (2004) 293.
24. HATTON, B.; LANDSKRON, K.; WHITNALL, W., PEROVIC, D.; OZIN, G.A., *Accounts of Chemical Research* 38 (2005) 305-312.
25. BRAUNSTEIN, P.; KORMANN, H.P.; MEYER-ZAIKA, W.; PUGIN, R.; SCHMID, G., *Chemistry-a European Journal* 6 (2000) 4637-4646
26. FU, Q.; WAGNER, T., *Surface Science* 574 (2005) L29-L34.
27. DANIEL, M.C.; ASTRUC, D.; *Chem. Rev.* 104 (2004) 293.
28. SCHMID, G; BAUMLE, M; GEERKENS, M; HELM, I; OSEMANN, C; SAWITOWSKI, T., *Chemical Society Reviews* 28 (1999), 179-185.
29. SILVA, M. L. P.; TAN, I. H.; GALEAZZO, E., *Sensors & Actuators B*91 (2003), 362-369.
30. VARELA, H.; MALTA, M.; TORRESI, R.M., *Química Nova* 23 (2000) 664-679.
31. NASCIMENTO Fo, A.P., *Produção de Novos Filmes para Detecção de Poluentes*, Dissertação de Mestrado, EPUSP, 2002.
32. LIMA, R.R.; CARVALHO, R.A.M.; NASCIMENTO Fo, A.P.; SILVA, M.L.P.; DEMARQUETTE, N.R., *Sensors and Actuators B: Chemical* 108 (2005) 435-444.
33. MATOS, R.C.; GUTZ, I.G.R.; ANGNES, L.; FONTENELE, R.S.; PEDROTTI, J.J., *Química Nova* 24 (2001) 795-798.
34. SOUZA S.G, *Estudo da Viabilidade Técnica da Utilização de Microcanais para Concentração de Produtos Químicos*, Tese, EPUSP 2002
35. NASCIMENTO Fo., A.P.; SILVA, M.L.P.; JESUS, D.P.; DEMARQUETTE, N.R.; CARVALHO A.T., *Chemical Sensors*, 20 - supplement B (2004) 3P105.
36. JESUS, D.P., *Cristais piezétricos de quartzo com eletrodos separados e superfície modificada como sensores em fase líquida*, IQUSP (1999) 105p.
37. CIOBANU, M.; WILBURN, J.P.; BUSS, N.I.; DITAVONG, P.; LOWY, D.A., *Electroanalysis* 14 (2002) 989-997.
38. SANTOS, L.C., *Desenvolvimento de Equipamento e Estrutura para Retenção de Microorganismos Presentes em Fase Líquida*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, (2006), 72 p.
39. BERALDO, F.P., *Desenvolvimento de Equipamento e Estrutura para Retenção de Microorganismos Presentes em Fase Gasosa*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2006) 64p.