

DESENVOLVIMENTO DE CROMATÓGRAFO MINIATURIZADO PARA ENSINO DE FENÔMENOS RELEVANTES NA ÁREA DE ANÁLISES

Alexsander Tressino de Carvalho- tressino@lsi.usp.br
Escola Politécnica da USP- Departamento de Sistemas Eletrônicos
Av. Professor Luciano Gualberto, 158 travessa 03 sala A1-46
CEP: 05508-900 – São Paulo- SP

Roberto da Rocha Lima- rrlima@if.usp.br
Instituto de Física da USP- Laboratório de Acelerador Linear
Av. Professor Luciano Gualberto, 158 travessa 03 sala A1-46
CEP: 05508-900 – São Paulo- SP

Eliphaz Wagner Simões- eliphaz@lsi.usp.br
Escola Politécnica da USP- Departamento de Sistemas Eletrônicos
Av. Professor Luciano Gualberto, 158 travessa 03 sala A1-46
CEP: 05508-900 – São Paulo- SP

Maria Lúcia Pereira da Silva- malu@lsi.usp.br
Escola Politécnica da USP- Departamento de Sistemas Eletrônicos
Av. Professor Luciano Gualberto, 158 travessa 03 sala A1-46
CEP: 05508-900 – São Paulo- SP

Resumo: *Atualmente, para o ensino como na área de engenharias é imprescindível não só o conhecimento sobre equipamentos de análise como também a compreensão de sua fenomenologia. Um modo eficiente de prover tais requisitos é pela miniaturização que, além de ambientalmente correta, influi positivamente no custo de tais ferramentas e, portanto, favorece a inclusão de minorias nestas áreas de ensino. Assim, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um equipamento miniaturizado para ensino dos fenômenos da cromatografia que apresentasse custo baixo, portabilidade e mediana performance na detecção de compostos orgânicos voláteis. O sistema desenvolvido mostrou-se não só de baixo custo como também altamente reprodutível e com limite de detecção de ppb a ppm para tais compostos. O conjunto em questão utilizado tanto no ensino de nível médio como no superior. Portanto, este também pode ser um veículo para pesquisa, mesmo que incipiente, no nível médio.*

Palavras-chave: *Cromatografia, Miniaturização, Filmes finos, Compostos orgânicos voláteis*

1 INTRODUÇÃO

O ensino na área de engenharia, por seu conteúdo altamente tecnológico, tende a utilizar equipamentos custosos. Algumas de suas áreas, devido à contínua necessidade de inovação, exigem bons conhecimentos sobre análises químicas/ambientais além de facilidade de manipulação de conceitos. Todas essas mudanças provocaram grandes reformas curriculares (FELDER, 2000; FELDER, 2004; STICE, 2000) e tornaram corriqueiro o uso como ferramenta de ensino da abordagem PBL (*problem based learning*), ou seja, ensino pelo cumprimento de tarefas, e/ou pesquisa incipiente, o que está, de certo modo, também se popularizando no ensino médio, por exemplo pela criação da FEBRACE (Feira Brasileira de Ciências e Engenharia) (FEBRACE, 2006).

Dentre as grandes inovações da engenharia, uma das mais proeminentes, derivada dos processos de Microeletrônica, é a miniturização de dispositivos eletromecânicos (MEMS - *Microelectromechanical Systems*) (HO,1998; NGUYEN,2002; NAUKERMANS,2001; GRAYSON, 2004) para cumprir uma série de funções, incluindo análises químicas, e, assim, o desenvolvimento de uma classe de dispositivos miniaturizados conhecida como micro-TAS (*micro-total analysis system*) (LICHTENBERG, 2002) é há muito perseguido.

Essa miniaturização, por sua vez, está de acordo com princípios ambientais modernos, como o de Ecologia Industrial - que preconiza a necessidade de processos mais similares aos biológicos, resultando em pouco ou nenhum impacto ambiental, com otimização do uso de recursos, energia e capital, além de promover intensas trocas de matéria e energia (JELINSKI, 1992; ALLENBY, 2004; ALLENBY,1994, AYRES, 1994) – obedece aos “12 princípios da engenharia verde” (SHONNARD, 2003; HJERENSEN, 2000) é aderente às recomendações da Agenda 21 (AGENDA 21, 1992). Assim, a miniaturização favorece a sustentabilidade porque, em última instância, permitirá a obtenção de equipamentos menos custosos e favorecerá deste modo a inclusão de minorias ao ensino de engenharias, ou seja, atenderá ao tripé econômico-social-ambiental.

Apesar das vantagens do uso de sistemas miniaturizados tais dispositivos não são comumente destinados ao ensino o que também não incentiva que ocorra pesquisa nessa área. Em estudos anteriores, estruturas miniaturizadas foram construídas e usadas para o ensino de operações unitárias da Engenharia Química (SILVA, 2006). Algumas destas estruturas podem ser usadas para o ensino de cromatografia, porém, o detector a elas acoplado é de alto custo (SANTOS, 2006), o que incentivou o desenvolvimento de detectores de menor custo (KAMEOKA, 2007). Assim, a próxima etapa de desenvolvimento foi a construção de um sistema similar a um cromatógrafo miniaturizado. As condições de contorno para tal equipamento é que seja útil para ensino dos fenômenos da cromatografia, que apresente custo baixo, portabilidade e mediana performance na detecção de compostos orgânicos voláteis. Deste modo, tal equipamento apresenta características que possibilitam seu uso no ensino de nível médio e/ou superior e também favorecem o uso em pesquisa, mesmo que incipiente, no nível médio.

2 METODOLOGIA

Estabeleceram-se como premissas irrevogáveis as mesmas utilizadas para a definição do detector de tal equipamento, a saber: 1) o uso da abordagem PBL, 2) produção de sistemas de baixo custo e ambientalmente corretos, 3) utilização de componentes de fácil acesso, isto é, tanto quanto possível nacionalização de partes e peças, que possam ser automatizados futuramente, 4) miniaturização de coluna cromatográfica, mas testes limitados à fase gasosa e à detecção de compostos orgânicos voláteis.

A simulação da coluna cromatográfica foi otimizada utilizando FEMLAB 3.2®, com o auxílio de um microcomputador *Pentium IV* com plataforma de 2.4 GHz, 2 GB de RAM, e de

acordo com condições de contorno consagradas (SIMÕES, 2005) para estudos do comportamento de microcanais.

Todos os reagentes utilizados são P.A e ar foi usado como fase móvel (fluido de arraste). O procedimento de inserção da amostra é manual. A obtenção dos cromatogramas e respectiva análise de dados são descritas no item resultados e discussão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este item descreve a montagem do arranjo experimental, a ser testado como um cromatógrafo miniaturizado, a simulação de comportamento de sua coluna e os principais resultados obtidos.

3.1. DEFINIÇÃO/CONSTRUÇÃO DO ARANJO EXPERIMENTAL

Um cromatógrafo é essencialmente formado por: sistema de admissão, coluna e controle de temperatura e detecção. Portanto, montou-se um arranjo experimental, apresentado na Figura 1, com as seguintes características:

- Sistema de admissão: baseado em válvulas e conexões de baixo custo além de compressor (Vigo-flex LTDA., Vigo Ar 300, Brasil) e rotâmetro de precisão (Supelco, LO33, Brasil). O compressor permite impulsionar o ar, que foi usado como fase móvel. Devido à grande estabilidade do compressor, o rotâmetro pode ser eliminado em testes de menor reprodutibilidade, ou mesmo substituído por outro, de pouca precisão, para testes onde a precisão de medida é importante. A Figura 1A permite apresenta detalhes de tal sistema;
- Coluna: composta por uma estrutura miniaturizada formada por canal tridimensional de 100 μ m de largura e 73cm de comprimento. A obtenção do canal exige a usinagem de um canal (Figura 1B) e de uma rosca (Figura 1C) em duas barras. Estrutura semelhante foi previamente caracterizada por Lima (LIMA, 2005), mas em acrílico, o que não permite aquecimento. Testes prévios de estrutura confeccionada em aço inoxidável mostrou que o aquecimento controlado é possível (CARVALHO, 2006).
- Fase estacionária: Algumas colunas foram modificadas pela deposição de filme fino de cobre, que funciona como adsorvente, ou seja, fase estacionária. Este filme foi caracterizado previamente (CARVALHO, 2006) e mostraram boas características de adsorção para compostos orgânicos voláteis;
- Controle de temperatura: utiliza sistema simples de pirômetro e resistência de alumínio. Para garantir a boa troca de calor com a coluna, a resistência deve ser inserida na parte interna do bloco, como mostra a Figura 1C. O equivalente ao forno usado para garantir a reprodutibilidade da temperatura nos cromatógrafos convencionais trata-se de uma cápsula feita de celeron, como mostra a Figura 1D.
- Detecção: com detetor de baixo custo (KAMEOKA, 2007), porém, para validar os resultados obtidos possui-se sistema automatizado (CARVALHO, 2006). No sistema de detecção utilizado neste trabalho o sensor é um semicondutor (TGS 2620, Figaro, USA) de baixo custo, mas bastante sensível à compostos orgânicos voláteis (CAI, 2006). A sua utilização requer uma fonte de alimentação de 5 V e detecção da variação de resistência, na ordem de ohms. Portanto, a construção do suporte eletrônico para uso do sensor é simples ou pode ser processada usando multímetro; contudo, este trabalho também fez uso de sistema comercial de alta precisão (HP 4156, USA, para caracterização elétrica), para verificar a exatidão nos dados.

O procedimento de inserção de compostos orgânicos voláteis foi manual, correspondeu a pulsos de 10 μ g de reagentes e utilizou como recipiente seringa com volume total de 1mL

(SILVA, 2005). Deve-se salientar que o arranjo experimental completo exige pouco espaço físico para sua montagem.

3.2. SIMULAÇÃO DO ARANJO EXPERIMENTAL

O principal componente do arranjo é a coluna, pois esta define o comportamento do fluido, ou seja, o resultado do cromatograma. Portanto, nesta coluna deseja-se fluxo laminar, para evitar a dispersão das amostras inseridas. Devido ao grande tamanho e pequena dimensão, a queda de pressão na coluna é significativa, contudo, apesar da alta temperatura espera-se uma variação sutil da queda de pressão, para que o fluxo mantenha-se laminar

Assim, foram feitas simulações do aquecimento da coluna. Inicialmente supôs-se a pressão de entrada de 200 KPa e um fluxo de N₂ de 10 mL padrão/min. O uso de N₂, em lugar de ar, deve-se a limitações do programa. Os valores utilizados correspondem aos menores valores requeridos para ocorrer fluxo constante neste canal, determinado experimentalmente. Verificou-se que a velocidade de dispersão, ou seja, aquela que permite uma difusão aleatória no canal é cerca de 5 vezes menor que as componentes de velocidade responsáveis pelo fluxo no canal. Portanto, este microcanal possui comportamento semelhante ao de uma coluna cromatográfica, no que concerne ao fluxo do gás carregador. Ademais, como pode ser observado na Figura 2, a queda de pressão é homogênea sobre toda a extensão do canal.

Colunas cromatográficas não são utilizadas acima de 200°C, para garantir que não ocorra decomposição da fase estacionária. No presente caso, a fase estacionária é metálica e não deve apresentar reações antes de 300°C, que corresponde a temperatura mínima para ocorrer catálise em filmes de cobre (ANDERSON, 1984; DINES, 1992). Mesmo a 300°C, o perfil de aquecimento do canal difere significativamente se o bloco onde o canal é usinado é aquecido internamente ou externamente ao bloco e a Figura 3 mostra resultados típicos. Nesta figura usou-se perfil triangular porque este descreve mais apropriadamente o perfil do canal, o que é crítico em caso de aquecimento. No caso de aquecimento externo (Figura 3A) a carga térmica é aplicada em apenas uma face enquanto no aquecimento interno (Figura 3B) a carga térmica é aplicada nas duas faces em contato com o trocador de calor. Portanto, o primeiro caso gera um alto gradiente de temperatura dentro do canal, mas não o segundo, o que corresponde à condição ideal.

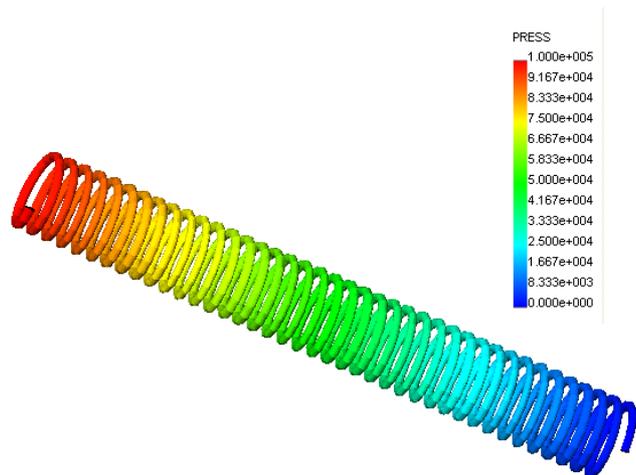


Figura 2: esboço do microcanal tridimensional simulado e a respectiva queda de pressão dentro do canal

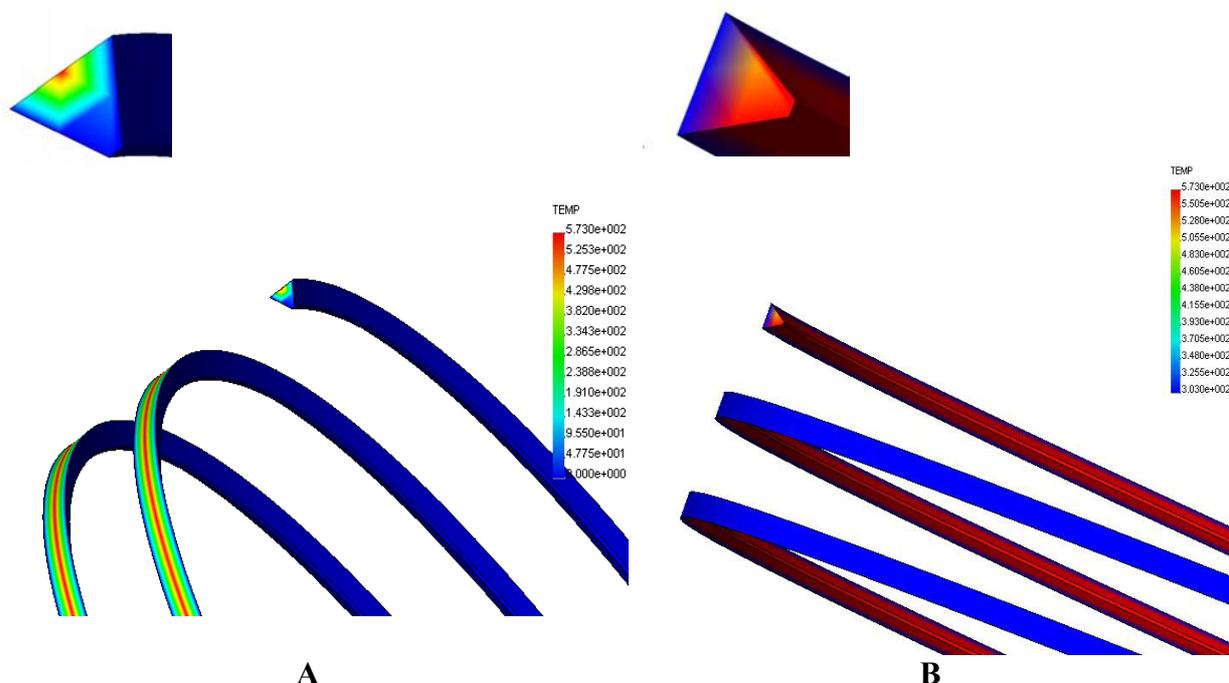


Fig. 3. simulações de aquecimento de um canal tridimensional: a – aquecimento externo; B - . aquecimento interno.

Por outro lado, na temperatura de 300°C as velocidades mudam sensivelmente e a dispersão lateral aumenta, ou seja, a estrutura não mais se comporta como uma coluna cromatográfica. Contudo, como é interesse deste trabalho ensinar conceitos cromatográficos, a possibilidade de usar-se o sistema em altas temperaturas torna-se uma vantagem.

3.3. TESTES DO ARANJO EXPERIMENTAL

O comportamento da coluna foi avaliado dos seguintes modos:

- Aquecimento: para mostrar a importância do aquecimento do sistema e a influência no formato do cromatograma, os seguintes testes são propostos:

Colunas com ou sem deposição de filme de cobre, ou seja, fase estacionária, é usada. A Figura 4 mostra resultado típico para o n-hexano. Nesta figura dois tipos de teste são ilustrados. Inicialmente, o teste consiste apenas na injeção de n-hexano e acompanhamento da saída do reagente do canal, posteriormente tem-se o reagente injetado, a estrutura é aquecida e o sistema é imediatamente fechado por dois minutos e, assim que reaberto, passa-se a fase móvel novamente. No primeiro caso verifica-se como é o comportamento do fluido no canal à temperatura ambiente, enquanto no segundo verifica-se como é a difusão do produto no canal e se a alta temperatura afeta a remoção de reagentes. Na Figura 4A é possível observar gráficos típicos para estrutura sem filme de cobre em sua superfície. Enquanto a adição de reagente à temperatura ambiente permite remover o produto rapidamente, obtendo-se uma curva aproximadamente gaussiana, a remoção após aquecimento exige um maior tempo, devido ao reinício de passagem de nitrogênio, e uma forma alongada devido à difusão do reagente em todo o canal (*eddy diffusion*). A curva para estrutura com filme de cobre é similar. A comparação das figuras 10A e 10B permite verificar, pela forma das curvas com injeção à temperatura ambiente, que o início da saída do reagente ocorre aproximadamente no mesmo tempo, contudo, como revela a forma final da curva, sua total remoção é mais demorada na estrutura com filme de cobre, indicando que houve adsorção. Com o uso de um sistema fechado a alta temperatura, contudo, não só o tempo para a remoção do reagente do canal como a forma da curva são completamente diferentes. Portanto, o maior tempo necessário para o canal com filme de cobre eliminar totalmente o reagente e o formato alongado da curva, devem-se, respectivamente, à adsorção e à provável reação do n-hexano com a superfície. De fato, o cálculo das áreas demonstra que provavelmente 5% do n-hexano foi removido neste caso. O formato das curvas do cromatograma é importante para definir, entre outras, o número de pratos teóricos.

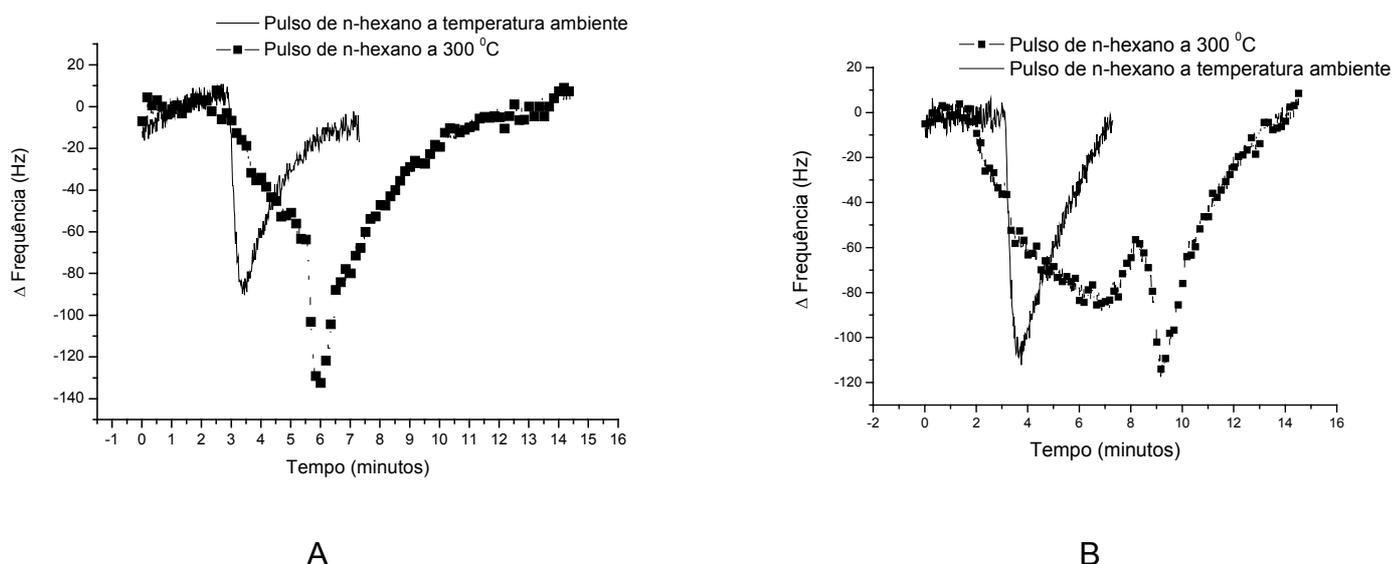


Figura 4 – Análises de colunas sem (A) ou com (B) filme de cobre. - pulso de n-hexano em temperatura ambiente. e pulso de n-hexano a 300°C, o sistema foi imediatamente fechado após o pulso e depois aberto para o fluxo. A injeção de 13 mg de n-hexano ocorre depois de 2 minutos do sistema recebendo o gás de arraste, nitrogênio.

- Tempo de retenção e reprodutibilidade: para mostrar a importância do tempo gasto pela amostra na coluna pode-se usar a injeção de um composto e avaliação da curva obtida.

A Figura 5 mostra típico pulso obtido para 10 μ g n-hexano. Nesta figura, que apresenta a variação da resistência em função do tempo, observam-se respostas no sensor ordem de centenas de segundos ou menos, ou seja, determina-se o tempo de retenção. O formato similar obtido para várias inserções (Figura 5B) demonstra reprodutibilidade do conjunto. O formato do pulso, melhor percebido na Figura 5A, que corresponde a uma “frente” de composto orgânico carregada pelo fluido de arraste deve-se ao volume injetado, inadequado para uma coluna cromatográfica. Assim, o fato de não se obter uma guassiana pode ser elaborado em relação a outros parâmetros cromatográficos, inclusive limite de detecção.

- Limite de detecção: o limite de detecção para n-hexano foi calculado para o conjunto e é da ordem de frações de ppm, ou seja, ppb, o que corresponde a valor menor que o anunciado pelo fabricante. Este melhor valor deve-se ao fato da inserção do reagente sob análise ocorrer diretamente na superfície sensora.

Vários outros parâmetros cromatográficos podem ser ensinados de modo semelhante com tal arranjo. O custo do conjunto foi avaliado e, caso seja desenvolvido o sistema eletrônico para medida da resistência do sensor, isto é, não se utiliza o multímetro, obtém-se um sistema similar a um cromatógrafo a gás por valores menores que R\$ 1000.

Uma etapa importante, além da construção do sistema eletrônico para medida da resistência do sensor, é a automação. Uma opção bastante viável é a utilização de CI dedicado para captação de dados e envio para computador pessoal, via entrada RS232 ou similar. Os dados podem ser transformados em gráficos e/ou analisados por qualquer programa “demo”, ou *freeware*, de aquisição de dados. Estas duas etapas podem ser realizadas por alunos, envolvidos em projetos de pesquisa ou mesmo dentro de disciplina específica.

4 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo mostrar como é possível desenvolver equipamento de baixo custo, portátil e com performance razoável para ser usado no ensino de cromatografia. O cromatógrafo proposto, além de baixo custo pode facilmente detectar compostos orgânicos voláteis, um sério problema ambiental, e aqui se demonstrou seu uso medindo-se n-hexano, mas vários outros compostos, ou misturas, podem ser utilizadas. O baixo custo favorece seu uso para ensino, para inclusão de novos conceitos, no ensino de nível médio. A sua boa performance também permite incentivar pesquisa nesta população estudantil. Por fim, pode ser um instrumento para favorecer a inclusão de minorias no ensino de engenharias.

5 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo apoio financeiro e ao laboratório de Microeletrônica, EPUSP, pela realização das medidas elétricas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agenda 21: Earth Summit - **The United Nations Programme of Action from Rio**, UN, 1992
ISBN: 9211005094 ALLENBY, B. R., **Industrial Ecology: Policy Framework and Implementation**, Prentice Hall, N. Jersey, 1999.

ALLENBY, B.R, **The greening of industrial ecosstems**, The National Academy of Engineering Pub., Washington, DC, 1994.

ANDERSON, J. R., Ed - **Catalysis** - Berlin : Springer, 1984

AYRES, R. U., **Industrial Metabnolism: Therory and Policy, in the greening industrial ecosystems**, National Academy Pres, Washington, DC, 1994.

CAI J, et.al **Tracking Dynamic Source Direction with a Novel Stationary Electronic Nose System**. *Levy Sensors*, 6, p. 1537-1554, 2006.

CARVALHO, A.T et al, **Nanostructured copper thin film used for Catalysis**, International Meeting Chemical Sensors, Italy, 2006.

CARVALHO, A.T. et al, **Uso de microcanais para teste de catálise**, Congresso Brasileiro Aplicação Vácuo na Indústria e na Ciência, CBRAVIC, 2006.

HO C.M, et,al, **Micro-Electro-Mechanical-Systems (MEMS) And Fluid Flows**, **Annual Review of Fluid Mechanics**, 30, p. 579-612, 1998.

DINES, T. J.; **Catalysis and surface characterisation** Ed.Cambridge : Royal Society of Chemistry, 1992.

FELDER, R. M. et al, **The Future Of Engineering Education II. Teaching Methods That Work**, **Engr. Education**, 34(1), p. 26–39, 2000.

FELDER, R. M., Brent, R., **The Intellectual Development Of science And Engineering Students 2. Teaching To Promote Growth**, **Journal of Engineering Education**, 93 (4), p. 279–291, 2004.

GRAYSON, R. et al, **A BioMEMS Review: MEMS Technology for Physiologically Integrated Devices**, **IEEE Proceedings**, 92 (1!) p. 6-21, 2004.

HJERESSEN, D.L. el al, **Green Chemistry and Education**, *Journal of Chemical Education* Vol. 77 No. 12 December, p. 1543-1547, 2000.

<http://www.lsi.usp.br/febrace/>

JELINSKI, L.W et al, **Industrial Ecology: Concepts and Approaches**, , DW McCall and CKN Patel *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol 89, p. 793-797, 1992.

KAMEOKA, E, et.al, **Sistemas de baixo custo, para detecção de compostos orgânicos voláteis, úteis no ensino e na PESQUISA**,, **Boletim Técnico da FATEC**, aceito para publicação

LICHTENBERG , J. et al, **Sample pretreatment on microfabricated devices**, *Talanta*, 56, p. 233-266, 2002.

LIMA, R.R. et al, **Production and deposition of adsorbent films by plasma polymerization on low cost micromachined non-planar microchannels for preconcentration of organic compound in air**. **Sensors And Actuators B-Chemical**, v. 108, p. 435-444, 2005.

NEUKERMANS, A., et.al MEMS technology for optical networking applications, **Communications Magazine, IEEE**, 39 (1), p. 62-69, 2001.

NGUYEN, N. T. et al, MEMS-micropumps: a review, **Journal of Fluids Engineering**, 124 (2), p. 384-392, 2002.

SANTOS, L.C. et al, **Desenvolvimento de testes semi-automatizados de miniestructuras**, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 25, n. 2, p. 75-81, 2006.

SHONNARD, D. R., Allen, D. T., Guyen, N., Weilaustin, S., Esketh, A., Green Engineering Education Through A U.S. Epa/Academia Collaboration, **Environ. Sci. Technol.**, 37, p. 5453-5462, 2003,.

SILVA, L. M et al, Low Cost Microstructures for Preconcentration of Polar and Non-Polar Organic Compounds, **Materials**, Aveiro, 2005.

SILVA, M.L.P et al, Development of Miniaturized Structures and Setups for Research and Teaching of New Concepts in Engineering, **9th International Conference on Engineering Education**, M5A-11, July, p. 23 – 28, 2006 San Juan, PR.

SIMOES E. W. et al. Microfluidic oscillator for gas flow control and measurement. **Flow Measurement and Instrumentation**, v. 16, ed.1, p. 7–12, 2005.

STICE ,J.E. et al, The Future Of Engineering Education: IV. Learning How To Teach, **Engr. Education**, 34(2), p. 118–127, 2000.

MINIATURIZED CHROMATOGRAPH DEVELOPMENT FOR TEACHING OF FENOMENA IN ANALYSIS AREA

Abstract: *Teaching in engineering field strongly requires not only the knowledge of analytical instruments but also the comprehension of involved phenomena. Miniaturization allows achieving some of these targets. Furthermore, miniaturization is also environmentally correct, decreases cost and corresponds to a path to involve minorities on engineering carriers. Therefore, the aim of this work is the development of miniaturized equipment with education purposes. The equipment might be a low cost, portable chromatograph useful for phenomena demonstrations explanations. Moreover, a medium performance and ability volatile organic compounds detection is required. The built equipment shows all these characteristics, is reproducible and presents detection limit of ppm or less to volatile organic compounds. The propose system can be used for college or high school experiments, therefore, it can be useful for incipient research attempts on high school classes.*

Key-words: *chromatography, miniaturization, thin films, volatile organic compounds*