

Resumo

Um dos desafios que actualmente se apresenta à química analítica é a determinação e quantificação de um número cada vez maior de parâmetros analíticos num intervalo de tempo reduzido, com maior precisão e exactidão, gerando o menor volume possível de efluentes. Um caminho possível para atingir este objectivo reside no desenvolvimento de micro-sistemas completos de análise (do inglês micro-total analysis system), que consistem na miniaturização e integração de todas as etapas que constituem o procedimento analítico num substrato rígido de reduzidas dimensões.

Desde a introdução do conceito de micro-sistemas de análise, vários trabalhos têm sido publicados apresentando diferentes materiais como substrato, diferentes técnicas de construção e a miniaturização e integração de vários componentes que constituem a montagem analítica, como por exemplo etapas de pré-tratamento e unidades de propulsão, comutação e detecção.

No âmbito desta dissertação, desenvolveu-se um processo de construção de micro-sistemas de análise, onde foram integrados detectores ópticos. Os micro-sistemas desenvolvidos, assim como os detectores integrados foram avaliados e aplicados na determinação de substâncias com interesse alimentar, farmacêutico e ambiental, de forma a verificar e comprovar as suas potencialidades.

Os micro-sistemas fluídicos foram construídos por ablação mecânica em substratos poliméricos, nomeadamente em poli (metil metacrilato) (PMMA). A selecção deste substrato deveu-se às suas características físico-químicas, nomeadamente o excelente comportamento durante o processo de construção e de selagem, a elevada resistência química aos solventes e reagentes utilizados ao longo de todo o trabalho e as características ópticas que permitiram simplificar o processo de integração dos detectores.

A selagem dos micro-sistemas fluídicos é considerada uma etapa crucial do processo de fabrico, uma vez que pode provocar a obstrução ou alterações à superfície dos micro-canais, condicionando a sua utilização e conseqüentemente a sua aplicabilidade. Neste sentido, foram avaliadas várias estratégias, tendo a fotopolimerização do ácido acrílico com radiação ultra-violeta mostrado ser a mais eficiente, para além de ser bastante simples e rápida.

Ao longo de todo o trabalho desenvolvido, foram usadas micro-bombas solenóides como sistema de propulsão das soluções. O recurso à propulsão por multi-impulsão apresentou várias vantagens, das quais se destacam: as reduzidas dimensões dos

sistemas de análise desenvolvidos, dado que as micro-bombas são de pequenas dimensões; a obtenção de um fluxo pulsado, o que favorece a mistura sem afectar a dispersão; e a redução do número de componentes activos que constituem o micro-sistema, visto que funcionam como elemento de propulsão mas também como elemento de comutação.

Os primeiros estudos dos dispositivos micro-fluídicos tiveram como objectivo a avaliação das suas características hidrodinâmicas. Seguidamente, avaliaram-se as suas potencialidades e aplicabilidade através do desenvolvimento de um micro-sistema para a determinação espectrofotométrica de cálcio e magnésio em águas naturais.

Os resultados obtidos nos estudos descritos anteriormente não deixaram dúvidas sobre as potencialidades dos micro-sistemas fluídicos desenvolvidos. Face a isto, iniciou-se a integração de detectores no micro-sistema. Primeiro, desenvolveu-se e integrou-se um detector óptico para medições espectrofotométricas. Este detector era composto por um díodo emissor de luz (LED) e uma resistência dependente da luz (LDR), como fonte e receptor de luz, respectivamente. O desempenho do micro-sistema fluídico com o detector óptico integrado foi avaliado na determinação de cloro-hexidina, um anti-séptico, em formulações farmacêuticas.

Por último, estudou-se a integração de detectores fotométricos matriciais baseados em semi-condutores para medições de quimiluminescência. A análise das características de funcionamento destes sensores permitiu verificar a sua aplicabilidade em análise quantitativa. Com o intuito de avaliar a performance do micro-sistema fluídico com estes detectores integrados, desenvolveu-se uma metodologia para a determinação de nitritos em águas de poço. Esta aplicação permitiu avaliar outras potencialidades dos micro-sistemas fluídicos, nomeadamente na obtenção de uma mistura rápida e eficaz, o que caracteriza a reacção de quimiluminescência utilizada.

Palavras-chave: *micro-sistemas de análise; substratos poliméricos; ablação mecânica; integração de detectores ópticos; multi-impulsão.*

Abstract

One of the challenges presented nowadays to analytical chemistry is the determination and the quantification of a growing number of analytical parameters in a small amount of time, with greater precision and accuracy, producing a small volume of waste. A possible strategy to accomplish this task lies in the development of micro-total analysis systems, which comprises the miniaturization and integration of all the stages of the analytical procedure in a stiff substrate of small size.

Since the establishment of the concept of the micro analysis systems, several works have been published presenting different substances as substrates, different construction techniques and the miniaturization and integration of several components that compose the analytical setting, like for instance stages of pre-treatment and units of propulsion, commutation and detection.

In the scope of this thesis, a process of construction of micro analysis systems was developed, in which optical detectors were integrated. The micro analysis system developed, as well as the detectors integrated, were evaluated and applied in the determination of specimens with alimentary, pharmaceutical and environmental interest, so that their potential could be proved and verified.

The microfluidic systems were built by mechanic ablation on polymeric substrates, namely on poly (methyl methacrylate) (PMMA). The preference for this substrate resulted from its physical and chemical properties, namely the excellent performance during the assembling and sealing processes, the high chemical resistance to solvents and reagents used throughout all the work and the optical characteristics that allowed to simplify the detectors integration process.

The sealing of microfluidic systems is regarded as one critical stage of the production process, given that obstructions or alterations on the micro-channels surface can arise, limiting its use and hence its applicability. Therefore, several strategies were evaluated, the photo-polymerization of acrylic acid with ultra-violet radiation being the most efficient, simple and fast.

Along all the developed work, solenoid micro-pumps were used as the solution propulsion system. The usage of multi-pumping showed several advantages, among them: the reduced dimensions of the developed micro analysis systems, as micro-pumps have small dimensions; the achievement of a pulsed flow, which increases the mixing without affecting the dispersion level; and a decreased number of active components that

constitute the micro analysis system, since they work both as propulsion units and commutation elements.

The first studies of the microfluidic devices aimed the evaluation of their hydrodynamic characteristics. Next, their potential and applicability were assessed through the development of a micro analysis system for the spectrophotometric determination of calcium and magnesium in natural waters.

The results obtained in the previously described studies left no doubts about the potential of the developed microfluidic systems. Taking this in consideration, the integration of the detectors on the micro analysis systems was started. At first, an optical detector was developed and integrated for spectrophotometric measurements. This detector was composed by a light emitting diode (LED) and a light dependence resistance (LDR), the former as a light source and the later as a receptor. The performance of the microfluidic system with the integrated optical detector was assessed in the determination of chlorhexidine, an anti-septic, in pharmaceutical formulations.

At last, took place the integration of photometric detectors based on semi-conductors matrixes, for chemiluminescence measurements. The analysis of the working characteristics of these sensors confirmed their applicability in quantitative analysis. Intending to assess the performance of the microfluidic system with these detectors integrated, a methodology was developed for the determination of nitrite in well waters. This application showed other potentials of the microfluidic systems, namely in the achievement of a fast and efficient mixing, which characterizes the used chemiluminescence reaction.

Keywords: *micro analysis systems; polimeric substrates; mechanic ablation; integration of optical detectors; multi-pumping.*