

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Mestrado Profissional em Física com Ênfase em Instrumentação
Científica

**Projeto e fabricação de uma sonda de RMN com
microressonador planar integrado à um dispositivo de
microfluídica para amostras com volumes nanométricos.**

Josie Pereira da Silva

Orientador

Alexandre Martins de Souza

Co-orientador

Ivan S. Oliveira

Rio de Janeiro
2023

**“PROJETO E FABRICAÇÃO DE UMA SONDA DE RMN COM
MICRORESSONADOR PLANAR INTEGRADO À UM DISPOSITIVO DE
MICROFLUÍDICA PARA AMOSTRAS COM VOLUME NANOMÉTRICOS”**

JOSIE PEREIRA DA SILVA

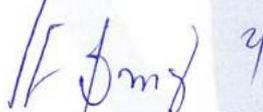
Dissertação de Mestrado Profissional em Física
com ênfase em Instrumentação Científica,
apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas
Físicas do Ministério da Ciência Tecnologia e
Inovação. Fazendo parte da banca examinadora
os seguintes professores:



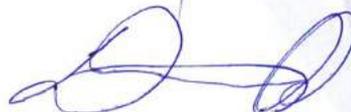
Alexandre Martins de Souza – Orientador/CBPF



Ivan dos Santos Oliveira Junior - Coorientador/CBPF



Alviclér Magalhães - UFRJ



Daniel Martelozo Consalter - FIT

RESUMO

Sondas de ressonância magnética nuclear (RMN) para amostras líquidas são amplamente utilizadas em diversos campos de pesquisa nas mais variadas aplicações, principalmente em física, química, biologia e seus respectivos desdobramentos. A técnica já consagrada por sua aplicabilidade, possui limitações relacionadas à sua sensibilidade. Todavia, existem meios para ampliarmos seu alcance, tais como aumento do campo externo B_0 , a utilização de técnicas de hiperpolarização ou no caso de amostras com volume reduzido, a construção de microressonadores, aumentando, dessa forma, o acoplamento entre o sensor e a amostra. Este trabalho apresenta o desenvolvimento e a fabricação de uma sonda de RMN utilizando microressonadores planares e microfluídica no sistema de amostragem para investigarmos amostras com volumes nanométricos. Esta sonda foi projetada para operar em alto campo com magneto de 11.7 T, sintonizada em 500MHz com processamento de sinal realizado pelo console da Bruker. Com a minituarização do sistema de medida, conseguiu-se aplicar a técnica de espectroscopia de RMN em 32 nanolitros de amostra.

Palavras-chave: RMN; Microslot; Microressonador planar; Nanoamostras; Nanofabricação; Microfluidica;

ABSTRACT

Nuclear magnetic resonance (NMR) probes for liquid samples are widely used in several research fields in the most varied applications, mainly in physics, chemistry, biology and their respective developments. However, the technique already established for its applicability has limitations related to its sensitivity. Nonetheless, there are ways to broaden its scope, such as increasing the external field B_0 , the use of hyperpolarization techniques or, in the case of samples with reduced volume the construction of microresonators, thus increasing the coupling between the sensor and the sample. This work presents the development and fabrication of an NMR probe using planar micro-resonators and microfluidics in the sampling system to investigate samples with nanometer volumes. This probe was designed to operate at high field with a 11.7 T magnet, tuned at 500MHz with signal processing performed by Bruker's console. By minituarizing the measurement system, it was possible to apply the NMR spectroscopy technique to 32 nanoliters of sample.

Keywords: NMR; Microslot; Planar Microresonator; Nanosample; Nanofabrication; Microfluidic;

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a oportunidade de estar aqui hoje escrevendo. Isto foi possível graças a inúmeras pessoas que passaram pela minha vida. Por isso, tenho muito a agradecer, desde a bolsa de estudos no primeiro ciclo, passando pelas ótimas escolas públicas que estudei, tanto municipais quanto estaduais em diferentes municípios do Rio de Janeiro. Eram ótimas porque havia um corpo docente dedicado, que tinha, acima de tudo, amor pelo serviço prestado à sociedade. Todos se importavam com o desenvolvimento de cada um dos seus alunos, do professor de música e artes ao de português, história e matemática.

Quero agradecer ao professor Jorge Branco, com quem tive a oportunidade de estudar duas matérias específicas para o vestibular. Professor Jorge Branco nunca cobrou nenhum dos seus alunos particulares, por nenhuma das aulas ministradas, graças a ele fui aprovada para o curso de história na UERJ, depois para o curso de estatística na UNIRIO. Porém não foi possível concluir nenhum deles em função das aulas serem ministradas em horários não regulares e da minha necessidade de trabalhar em um horário regular. Por fim, ainda com base nesse mesmo período de estudo, fiz o ENEM e, em seguida, inscrevi-me no PROUNI. Ambas iniciativas do governo tornaram possível a finalização do curso de nível superior, pois as aulas eram todas concentradas em um único período, além, claro, da bolsa integral que me garantiu a isenção das mensalidades.

Um pouco mais de dez anos após a conclusão do curso superior, dei início a este novo ciclo. Foi gratificante poder trabalhar com profissionais tão dedicados como os que aqui encontrei. Por isso, gostaria de agradecer a todos os pesquisadores, técnicos, tecnologistas, pós docs, mestrandos e doutorandos com quem convivi. Pessoas que dedicam suas vidas, ao desenvolvimento de novos recursos para o Brasil e para o mundo, ainda que haja uma grande limitação de verba para tal fim. Por sorte, temos a quem recorrer em busca de investimento para o desenvolvimento de todos. O apoio da Petrobras ao nosso projeto de pesquisa, foi crucial ao trabalho aqui exposto, bem como muitos outros que não cabe a mim citar. Sendo assim, gostaria

de agradecer ao Eldues Oliveira Martins, não só por representar a Petrobras, mas também coordenar o projeto no CENPES, trabalhar em prol de todos, colaborando e apoiando o desenvolvimento do projeto.

Agradeço imensamente ao meu orientador Alexandre Souza, por sua dedicação, paciência, bem como proatividade, apoio, orientação e parceria durante a execução do trabalho.

Agradeço ao meu co-orientador e coordenador do projeto no CBPF, Ivan Oliveira, por sua cooperação com todos do grupo, por estar sempre literalmente de portas abertas, disposto a ouvir e nos orientar em todos os aspectos.

Agradeço aos professores e pesquisadores desta instituição, em especial João Paulo Sinnecker, Roberto Sarthour e Alexandre Mello, por todos os conselhos e orientações ao longo do curso.

Agradeço à toda equipe dos laboratórios que trabalhei. A Mariana Giffoni, do Laboratório de química. A Magda Bittencourt, pesquisadora responsável pela Criogênia. No Labnano, em especial à Juciane Alves. No MAGDYN, em especial ao Bruno Silva, Diego e ao pesquisador Rubem Sommer. À todos do LITMEC, em especial ao Elmo Brandão, Fernando Pinto (em memória), Bruno Rangel, Igor Silva, Ronaldo Soares e José Eduardo.

Agradeço a todos os colegas do grupo de trabalho, Bruno Chencarek, Moacyr Nascimento, Maury Duarte, Leonardo Cirto, Linneu Arcturus, Filipe Melo, Renan Loretto, Naiara Klein e Arthur Rebelo, por cada momento e conhecimento compartilhado entre um trabalho e outro. Aprendi muito com vocês!

Quero agradecer aos amigos que colaboraram não só com o trabalho, mas também nos momentos essenciais de descontração, quer tenham sido compartilhados para comemorar as vitórias ou para superar os dias não tão felizes. Todos foram importantes. Riccardo Belvedere, Grecia Gomez, Daniela Leite, Ivana Cavalcanti, Jade Barreto, Bianca Galeano, Erich Cavalcanti, Victor Martinez, Gabriela Cerqueira, Adnan Syed, Jaime Oliveira, Fabricio Borgui e a irmã que o

CBPF me deu, Roberta Dutra.

Agradeço aos que de alguma forma se mobilizaram a favor do bom andamento das atividades, o trabalho dessas pessoas em algum momento fez toda diferença na viabilidade do projeto proposto, algumas não estão mais no CBPF, mas deixaram sua contribuição. Aqui gostaria de citar, em especial a equipe de segurança, a toda equipe de eventos, Denise Coutinho, Elisabete Vicente, mais conhecida como Bete, Ricardo José (em memória), Edileuza, Claudia, Rogério, Krystal Brant, Lesslie Jorquera e Cilene Labre.

Agradeço, desde já, à banca, pelo tempo dedicado à leitura, à correção e sugestões a este trabalho.

Por fim, gostaria de agradecer ao Queda Livre, por encher de boa música os corredores do CBPF, tornando nossos dias melhores.

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha família e aos amigos próximos que formam a minha rede de apoio e foram minha sustentação diante de todos os acontecimentos dos últimos anos: Rosi Alves, Juliane Alves, Josiane Alves, Raphaela Alves, Maria José, Fernanda Clemente, Fábio Cândido, Priscilla Pinheiro, Daniele Sandes, Lucas Sandes, Gisele Sandes, Vitória Sandes, Bárbara Aguiar, Rodrigo Félix, Nicolas, Heloísa e, em especial, Barbara Ducos.

"A educação é um ato de amor e o amor um ato de coragem. A educação não muda o mundo, mas muda as pessoas e as pessoas mudam o mundo."

Paulo Freire

Sumário

Resumo	ii
Abstract	iv
Agradecimentos	v
1 Introdução	1
2 Conceitos básicos	5
2.1 Introdução a RMN	5
2.1.1 Experimento de RMN	5
2.1.2 Sensibilidade	8
2.2 Circuitos ressonantes	8
2.2.1 Tipos de Circuito RLC	8
2.2.2 Fator de preenchimento	10
2.2.3 Fator Q	10
2.2.4 <i>Microslot</i>	11

3	Desenvolvimento e fabricação	13
3.1	Microressonador planar: simulação e fabricação eletrônica	14
3.1.1	Simulação do desempenho eletromagnético dos microressonadores	14
3.1.2	Projeto da PCB	17
3.1.3	Fabricação na prototipadora	19
3.1.4	Acabamento da placa	22
3.2	Desenvolvimento e fabricação do invólucro e demais componentes mecânicos	24
3.2.1	Projeto técnico - <i>Solidworks</i>	25
3.2.2	Fabricação mecânica	29
3.3	Porta amostras: microfluídica - desenvolvimento e nanofabricação . .	34
3.3.1	Desenvolvimento: projeto em CAD	34
3.3.2	Fabricação da <i>Hardmask</i>	35
3.3.3	Fabricação do molde de SU8	38
3.3.4	Produção dos dispositivos de PDMS e testes	44
4	Caracterização, testes e discussão	48
4.1	Validação e testes	48
4.1.1	Capacitância	48
4.1.2	Resistência	50
4.1.3	Ajuste de sintonia	52
4.2	Sintonia no console	52

4.3	Medidas	55
4.3.1	Medidas em alto campo com capilar	55
4.3.2	Medidas em alto campo com o dispositivo de microfluídica	55
4.3.3	Medidas de amostras de sacarose	59
4.3.4	Medidas T2	61
4.3.5	Medidas de amostras de flúor	62
5	Considerações Finais	64
	Bibliography	65

Lista de Tabelas

3.1	Receita para aplicação de SU8 na <i>Spin Coater</i>	40
3.2	Etapas de fabricação do molde de SU8 realizadas no labnano	41
4.1	Medida de resistividade	51

Lista de Figuras

2.1	Na figura (a) temos o FID da sacarose e na figura (b) o espectro respectivo, após aplicarmos a transformada de Fourier. Imagem produzida no CBPF.	7
2.2	Circuito ressonante típico de uma sonda de RMN. Imagens produzidas no CBPF.	9
2.3	Nas figuras acima temos a representação gráfica 3 <i>microslots</i> fabricados em uma <i>microstrip</i> de cobre com 35μ de espessura; (a) é um <i>Slot</i> quadrado $400 \times 400 \mu$; (b) é um <i>microslot</i> redondo com 500μ de diâmetro; (c) o <i>microslot</i> fabricado com $400 \times 800\mu$. Imagens produzidas no <i>Altium</i>	12
3.1	Detalhamento da <i>microstrip</i> e do <i>microslot</i> . A <i>microstrip</i> tem 1mm de largura (w) e 10mm de comprimento (d). O <i>microslot</i> possui $0.4\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ (Eixo x e Eixo y). Imagem produzida no <i>HFSS</i>	15
3.2	Perfil do campo B1 e sua respectiva intensidade, resultado das simulações realizadas no <i>HFSS</i> para o circuito fabricado. A região amarela evidência que o campo é mais intenso próximo ao <i>microslot</i> . O campo B1 é perpendicular ao campo externo B0. Imagem produzida no <i>HFSS</i>	15

- 3.3 Relação entre o campo B1 (normalizado) e a distância no eixo x. A concavidade central mostra a relação do campo B1 com a geometria do *microslot*, ou seja, no centro do *microslot* (centro da curva) é praticamente nulo e maior sobre o cobre nas laterais nas laterais. Imagem produzidas no *HFSS*. 15
- 3.4 Imagem 3D da placa com os capacitores variáveis e conector, à direita destaque para o conector específico para circuitos de RF. Imagem produzida no Solidworks. 17
- 3.5 Designer do microressonador planar a ser fabricado, em destaque uma *microstrip* com o *microslot* no centro da mesma. Imagem produzida no *Altium Designer*. 18
- 3.6 *Designer* da PCI - placa de circuito impresso. Vista frontal e vista traseira. Imagem produzida no *Altium designer*. 18
- 3.7 Tela do programa de fabricação onde é possível visualizar a escolha e configuração do material à ser usinado à direita, na tela em destaque e à esquerda a estrutura do circuito ressonador à ser usinada na placa de circuito impresso da *Rogers*. Imagens produzidas no *Circuit Pro*. 20
- 3.8 Tela do processo de usinagem em execução. Na janela à direita é possível visualizar a lista de etapas à serem executadas e à esquerda parte do processo que esta sendo executado: caminho à ser percorrido pela ferramenta de desbaste em azul e furos à serem executados em verde. Imagens produzidas no *Circuit Pro*. 21
- 3.9 a) Prototipadora LPKF S104 utilizada para a fabricação das PCIs; b) Vista lateral do circuito fabricado com capacitor variável posicionado para fins de ilustração; c) vista superior de uma placa de circuito impressa dentro da prototipadora. Imagens produzidas no CBPF. 21

- 3.10 Aplicação das técnicas de preparação de amostras para metalografia, etapas de lixamento evolução da esquerda para a direita. Acima em destaque antes do processo e ao final da etapa de polimento. Imagens produzidas no CBPF, microscópio ótico. 23
- 3.11 Ressonador antes do polimento à esquerda. Ao centro e à direita, vemos o ressonador polido. Imagem produzida no CBPF. 24
- 3.12 Microressoador planar fabricado para operar em alto campo, sintonizado em 500MHz 24
- 3.13 Vista explodida de todas as peças que compõe a sonda. (a) Tubo externo; (b) Base da sonda; (c) tampa da base; (d) flange de fixação, para fixar a sonda no espectrômetro; (e) estabilizador anti-vibração; (f) peça responsável pela estabilidade do sistema, anti-vibração e responsável por manter as hastes em uma posição fixa, evitando deslocamento axial; (g) Conjunto de ajuste dos capacitores variáveis; (h) suporte do microressoador; (h)Hastes de ajuste e seus respectivos manipuladores; (i) tubo interno que garante o encaminhamento do cabo que interliga o sensor com o console; (j) Microressoador. 26

- 3.14 A sonda foi projetada com um conjunto de peças que permite a integração do ressonador com o magneto, na vista explodida (fig. 3.13) é possível visualizar todas as peças soltas. Nesta imagem, temos: (a) Montagem externa; (b) Montagem interna; Branco - tubo externo, sua finalidade é proteger o sistema como um todo; Verde - base da sonda; Marrom claro - tampa da base; azul - flange; cinza - duas bases estabilizadoras que evitam deslocamento lateral e reduz possíveis vibrações mecânicas; amarelo - peças que compõe sistema de ajuste dos capacitores; Preto - base de suporte para o microressonador; Laranja - hastes de ajuste e seus respectivos manipuladores; Azul claro - o tubo interno que garante o encaminhamento do cabo que interliga o sensor com o console; Marrom escuro / cobre - microressonador planar. Imagem produzida no *Solidworks*. 27
- 3.15 Projeto do sistema de engrenagens do contador de giros, imagem produzida no *Solidworks*. 28
- 3.16 Sistema de sintonia, *Tunning* e *Matching*. (a) Vista frontal do sistema; (b) Chave interna de ajuste, entrando no corpo do capacitor variável; (c) Vista frontal com destaque para a chave de ajuste em contato com o parafuso em sua posição máxima; Imagem produzida no *Solidworks*. 28
- 3.17 Sonda de alto campo fabricada: (a) Sonda conectada ao espectrômetro de alto campo; (b) Corpo da sonda de inserção, vista externa; (c) Corpo da sonda de inserção, vista interna; (d) Destaque para o microressonador planar. 30
- 3.18 Conjunto mecânico que compõe a sonda, o objetivo deste componente é aumentar a estabilidade do ajuste de sintonia. Destaque para o sistema de acoplamento da peça (a) e (b) ao capacitor. 31

- 3.19 – Produtos finalizados. (a) base onde o contador de giros está alocada; (b) Vista superior do sistema composto por três engrenagens conectadas; (c) vista lateral do sistema contador de giros;(d) vista frontal do contador de giros; (e) sistema de ajuste de tuning e matching; (f) peça responsável pelo travamento do movimento axial das hastes; (g) peça responsável pelo posicionamento [altura do sensor x centro do campo magnético B0]; (h) destaque para o display do contador de giros. 33
- 3.20 Na imagem acima temos duas máscaras produzidas no *librecad* e utilizadas no processo de fabricação dos dispositivos de microfluídica. Imagem produzidas no *Librecad*. 35
- 3.21 À direita temos um conjunto de máscaras projetadas no *librecad* e utilizadas no processo de fabricação dos dispositivos de microfluídica, à esquerda a máscara já fabricada no substrato de quartzo com cromo. Imagens produzidas no *Librecad*. 36
- 3.22 Da esquerda para a direita temos o substrato de quartzo dentro da *spin coater*, no centro o substrato na mesa pneumática da *laser writer* e por fim à direita o resiste sensibilizado com o desenho impresso por fotolitografia em resiste aplicado acima da camada de cromo do substrato de quartzo. Imagens produzidas no CBPF. 37
- 3.23 Substratos expostos ao plasma de oxigênio. Imagens produzidas no CBPF. 39
- 3.24 (a) fotoalinhadora no momento da exposição; (b) substrato de silício durante o processo de remoção de resíduos / revelação; (c) molde de SU8, pós revelação. Imagens produzidas no CBPF. 40
- 3.25 (a) máscara produzida para ser usada na fotoalinhadora; (b) molde de SU8; (c) destaque do ponto central do molde onde a amostra posteriormente estará alocada. Imagens produzidas no CBPF. 42

- 3.26 Medidas realizadas no perfilometro do IME, esta medida possibilita avaliarmos se o molde de SU8 fabricado possui a altura projetada para os canais de microfluídica. 43
- 3.27 (a) centrifuga de Falcon com os dispenses dentro dela antes da centrifugação; (b) tubos tipo Falcon com o PDMS totalmente homogêneo sem bolhas de ar; (c) PDMS no molde, dentro de um dessecador de vidro, onde será o processo de cura, ou seja, onde ficará por 24 horas até que o PDMS esteja totalmente curado. Imagens produzidas no CBPF. 44
- 3.28 (a) Dispositivo recortado e removido do molde; (b) perfuração do ponto de entrada e saída de amostras; (c) dispositivo selado com o vidro. Imagens produzidas no CBPF. 45
- 3.29 (Da esquerda para a direita temos as) etapas de adesão do pdms ao vidro, (a) plasma etcher com a camara aberta; (b) no centro da camara de plasma temos o pdms e o vidro antes da exposição; (c) tela de controle do equipamento. Imagens produzidas no CBPF. . . . 46
- 3.30 Sequência de testes: adesão e estanqueidade. (a) seringa com amostra fluorescente; (b) dispositivo de microfluídica com a amostra inserida no canal fabricado é possível visualizarmos claramente que todo o canal esta totalmente preenchido com o fluido aplicado; (c) na imagem temos um dispositivo de microfluídica integrado ao microressonador, alinhado com o microslot. Imagens produzidas no CBPF. 47
- 3.31 Na sequência de imagens acima é possível visualizarmos da esquerda para direita o dispositivo projetado posicionado em cima microressonador planar, nas imagens do centro e da direita este encontra-se conectado à um *tubing* que conduz a amostra até o dispositivo. 47

- 4.1 No conjunto de imagens é possível ver o medidor RLC modelo 880 fabricado pela BK Precision e um capacitor variável conectado ao medidor via pontas Kelvin sendo ajustado para operar em 13,5 PF (conforme simulações realizadas). (a) medidor conectado ao capacitor variável; (b) display do medidor onde podemos visualizar os parâmetros usados na medida ESR; (c) pontas de Kelvin conectadas aos pinos do capacitor variável. Imagens produzidas no CBPF. 49
- 4.2 Aparato experimental pra realização de medida de resistência à quatro fios realizada com analisador de parâmetros B1505A da Keysight. Imagens produzidas no CBPF. 50
- 4.3 É possível visualizarmos os parâmetros à esquerda e à direita uma vista lateral que possibilita visualizarmos a posição que foi adotada para as pontas nesta a medida. Imagens produzidas no CBPF. 51
- 4.4 Na imagem acima temos a medida do segundo ponto, à esquerda o gráfico e seus parâmetros respectivos e à direita vista superior que possibilita a visualização da posição adotada para as pontas nesta medida. Imagens produzidas no CBPF. 51
- 4.5 Medições de transmissão/reflexão realizados com analisador de RF. Imagens produzidas no CBPF. 53
- 4.6 Da esquerda para direita temos as medidas de reflexão do sinal, realizadas nas sondas: Varian, Bruker e Microresonador com analisador de rede N9923A da Keysight. Imagens produzidas no CBPF. 53

4.7	(a) o magneto de 11.7 teslas instalado no laboratório de RMN do CBPF, ele é o responsável pelo campo externo; (b) sonda conectada ao magneto (fixada pelo flange); c)circuito e acima o circuito com o dispositivo de microfluídica integrado; (d) corpo da sonda totalmente montado e aberto onde podemos ver o sensor exposto.	54
4.8	Destaque para o flange de fixação e para a interligação do sensor ao console do espectrômetro.	54
4.9	Medida realizada com a sonda fabricada. Amostra: 20% H ₂ O diluído em 80% D ₂ O, medida em alto campo (11.7 T) e sintonizada em 500 MHz. Do lado esquerdo temos o FID e do lado direito temos a FFT (espectro). Imagem produzida no CBPF.	55
4.10	Medida de sacarose diluída em H ₂ O realizada no laboratório de RMN do CBPF. Imagem produzida no CBPF.	56
4.11	À esquerda dispositivo de microfluídica integrado ao microressonador, em destaque o <i>microslot</i> , ao centro, medida realizada com dispositivo vazio e à direita sinal obtido da microfluídica e da amostra.	57
4.12	Tratamento do sinal: filtro de T2 para remoção do sinal do PDMS.	57
4.13	Tratamento do sinal: Calibração, shimming eco de spin.	58
4.14	Tratamento do sinal: Sequência PROJECT	58
4.15	Medidas com diferentes concentrações e volumes de sacarose.	59
4.16	À esquerda temos uma medida realizada utilizando um capilar como porta amostras e à direita a mesma medida realizada com um dispositivo de microfluídica utilizado como porta amostras. Em ambos os casos foi utilizada a mesma amostra.	60
4.17	Medida realizada com um dispositivo de microfluídica 4,0 x 1,6mm	60
4.18	T2	61

4.19 Flúor - Sintonizado em 470MHz	62
4.20 Background e sinal do flúor	62
4.21 Flúor - Medida de amostra com flúor.	63

Capítulo 1

Introdução

O fenômeno de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi observado pela primeira vez na matéria condensada, há mais de cinquenta anos, em 1946 dois cientistas anunciaram os resultados de suas pesquisas associadas a ressonância magnética [1, 2]. As pesquisas foram conduzidas simultaneamente, em diferentes grupos de trabalho, Edward Purcell pesquisava os sólidos em Havard e Félix Bloch estudava os líquidos em Stanford. Ambos receberam o prêmio Nobel em 1952 por descobrirem o fenômeno da ressonância magnética independentemente [3].

A técnica possui três áreas de atuação principais. A primeira delas é a tomografia por ressonância magnética nuclear (MRI), do inglês *Magnetic Resoanace Image*, que se destaca principalmente na medicina e pode ser utilizada para se obter uma imagem interna de objetos e do corpo humano. A segunda vertente é a espectroscopia por RMN, muito utilizada em química, física e biologia. Essa aplicação é capaz, por exemplo, de determinar a fórmula molecular e estrutural de moléculas. A terceira aplicação consiste em estudar os tempos de relaxação dos momentos magnéticos dos núcleos atômicos, esta técnica é conhecida como RMN-DT. Existem mais de 200 isótopos que têm momentos magnéticos, que podem ser estudados por RMN [4]. Dentre as várias utilidades, esta técnica é muito utilizada na indústria, como por

exemplo, na definição de padrões de controle de qualidade de diversos produtos e na avaliação do potencial produtor de um reservatório de petróleo [5–10].

A RMN é sensível ao movimento da magnetização nuclear. Alguns núcleos atômicos possuem momento magnético, isso significa de modo simplificado que o núcleo se comporta magneticamente como se fosse um ímã. Em um experimento de RMN, um campo magnético externo e constante é inicialmente aplicado na amostra estudada. O campo induz o alinhamento dos momentos magnéticos, a soma de todos os momentos magnéticos resulta em uma magnetização nuclear. Por outro lado, a energia térmica tende a desalinhar os momentos magnéticos. Dessa maneira, a detecção de um sinal de RMN para amostras com massa ou volume limitados pode ser desafiador. Para contornar essas dificuldades, pode-se aplicar campos magnéticos de alta intensidade, tipicamente até 20T, usar as chamadas técnicas de hiperpolarização [11] ou construir equipamentos de medição mais adequados ao tamanho da amostra (miniaturização) [12–15].

Em um equipamento de RMN a excitação da amostra e detecção do sinal são feitas através de uma sonda, que resumidamente consiste de um circuito ressonante e seu invólucro. Usualmente as sondas comerciais de RMN não possuem sensibilidade para detectar sinais de amostras com massa e volume pequenos, como por exemplo, moléculas isoladas, nanopartículas e algumas amostras biológicas. Uma maneira de aumentar a sensibilidade da técnica de RMN consiste na utilização de ressonadores planares com dimensões reduzidas [16–20], desta forma o acoplamento entre sonda e a amostra pode ser potencializado para que seja o melhor possível. Sistemas com alta sensibilidade podem ser importantes ferramentas em física fundamental e também na indústria [21, 22].

Tendo em vista a baixa sensibilidade da técnica de RMN, o objetivo deste trabalho é construir sondas para experimentos de RMN com amostras de volume reduzidos, tipicamente da ordem de dezenas a centenas de nanolitros. O circuito ressonante

utilizado foi um microressonador planar [16, 18, 21, 23–27]. Este tipo de sonda é adequada para amostras de tamanhos reduzidos, pois além de permitir o aumento de sensibilidade em várias ordens de magnitude, também possibilita a construção de equipamentos de RMN portáteis, os chamados "*lab on chip*" [17,28]. Para manipular a amostra e acoplar a sonda produzimos dispositivos de microfluídica [20, 29, 30]. Entretanto as medidas apresentadas neste trabalho, no capítulo 4, foram realizadas utilizando tubos capilares.

O trabalho realizado pode ser dividido em três partes: na primeira parte do trabalho realizou-se a pesquisa conceitual, o projeto técnico e simulações numéricas. Na segunda parte do trabalho foram fabricados os microressonadores planares, as peças que compõe o corpo da sonda de inserção e por fim a fabricação do dispositivo de microfluídica para a adição (ou inserção) das amostras. A terceira e última etapa compreende toda a montagem e testes de validação da sonda.

As atividades desenvolvidas para a realização do projeto proposto se iniciaram com uma pesquisa de novas técnicas disponíveis para a construção de circuitos ressonadores. As técnicas estudadas neste trabalho foram de corrosão química, eletroquímica aplicada à corrosão, manipulação e operação com plasma e técnicas de formação de filmes finos por deposição utilizando a técnica de *sputtering*. Além dessas técnicas, a pesquisa se estendeu ao processo de nanolitografia, microfluídica e fabricação de microdispositivos via usinagem à frio.

Para o desenvolvimento dos projetos do invólucro da sonda, do circuito ressonante e, por fim, do dispositivo de microfluídica, foram utilizados diferentes *softwares* comerciais como o *SolidWorks*, *software* de simulação em CAD 3D para o projetar o invólucro da sonda, bem como os demais componentes mecânicos do conjunto. O *Altium*, *software* de automação de PCB e *design* eletrônico para as placas de circuitos impresso e o *LibreCAD software* de desenho para projetos 2D. A simulação das propriedades elétricas foi feita com o *software ANSYS – HFSS*

utilizado para análise de elementos finitos.

Todas as técnicas estudadas foram comparadas entre si para que o método final escolhido alcançasse o maior nível de eficiência e reprodutibilidade. Vários pré-protótipos foram fabricados para este fim. Foram utilizados recursos dos laboratórios de mecânica (Litmec), laboratório de nanotecnologia (Labnano), laboratório de química, laboratório de superfícies e nanoestruturas (Labsurf) e Laboratório de Eletrônica. Todos os laboratórios citados fazem parte do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF.

A dissertação foi dividida da seguinte maneira: no capítulo 2 revisamos alguns conceitos básicos de RMN correlacionados com o trabalho. No capítulo 3 são apresentadas as técnicas e materiais utilizados na fabricação da sonda; composta por: circuito ressonador, corpo da sonda e porta amostras - microfluídica. No capítulo 4 serão apresentados os resultados obtidos e, por fim no capítulo 5 apresentamos as considerações finais e perspectivas futuras.

Capítulo 2

Conceitos básicos

2.1 Introdução a RMN

Sondas de RMN constituem uma parte importante em um espectrômetro de RMN pois é através da sonda que o espectrômetro se acopla a amostra [31–34]. Neste capítulo iremos revisar alguns conceitos de RMN, desde o fenômeno físico observado no experimento até os conceitos de eletrônica necessários para a construção de uma sonda.

2.1.1 Experimento de RMN

Núcleos atômicos com spin diferente de zero possuem momento magnético, ou seja, comportam-se como pequenos ímãs. Quando uma amostra, que nada mais é do que um conjunto desses núcleos, interage com um campo magnético externo, os spins tendem a se alinhar com a direção do campo aplicado. Define-se, então, que o sistema adquire magnetização macroscópica. A magnetização total (macroscópica) é a soma dos momentos magnéticos de todos os núcleos.

O movimento da magnetização nuclear sob a ação de um campo magnético externo ocorre sob a forma de um movimento de precessão em torno do campo aplicado. Esse movimento é conhecido como precessão de Larmor. A frequência de precessão do spin é chamada de frequência de ressonância ou frequência de Larmor ω_L [35]. Na equação 2.1 temos a relação estabelecida entre a frequência de Larmor, o fator giromagnético γ (uma propriedade intrínseca de cada núcleo) e o campo externo B_0 .

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (2.1)$$

O experimento de RMN é baseado na interação entre um campo magnético e os núcleos atômicos que compõem a amostra a ser analisada [36]. Quando a amostra é colocada sob a ação de um campo magnético externo B_0 , os núcleos atômicos se alinham a esse campo. Em seguida, um pulso de radiofrequência é aplicado à amostra, fazendo com que os núcleos atômicos absorvam energia e mudem seu alinhamento.

A precessão dos spins durante a relaxação, resulta na variação de intensidade do fluxo magnético, que forma o decaimento observado nos gráficos. Por indução de Faraday, é possível observarmos uma corrente elétrica em uma bobina receptora colocada próximo a amostra. [37] O resultado variação do fluxo gera um gráfico que relaciona o sinal oscilante na bobina x tempo, este gráfico é conhecido como o sinal de FID (*free induction decay*), figura 2.1. Esses sinais são processados eletronicamente para gerar um espectro de RMN, que fornece informações sobre a estrutura e composição da amostra [32].

Durante o processo de detecção é possível observar o decaimento do sinal. No início da medida, os spins estão precessionando com a mesma frequência. Porém, como o campo externo aplicado não é perfeitamente homogêneo, com o decorrer do

processo, perdem fase e começam a precessionar com frequências diferentes. Consequentemente, o sinal total vai diminuindo exponencialmente para que, no fim, desapareçam por completo, formando o sinal de FID anteriormente mencionado [38].

A frequência de ressonância de um determinado núcleo muda, dependendo da vizinhança química. Esse efeito é conhecido como desvio químico e significa que a frequência de ressonância de um mesmo tipo de núcleo atômico pode mudar dentro de uma mesma molécula, além disso, o acoplamento entre spins pode resultar em novas frequências de ressonância. Sendo assim, um mesmo tipo de núcleo atômico pode exibir muitas frequências de ressonância dentro de uma molécula. Neste caso, o sinal detectado (FID) é um sinal composto, que possui diferentes frequências. [39,40]

Para obtermos a distribuição de frequências do sinal do FID, utilizamos a transformada de Fourier. As frequências do espectro de RMN correspondem aos diferentes ambientes químicos, no qual estão presentes o elemento que está sendo observado (vide fig.: 2.1).

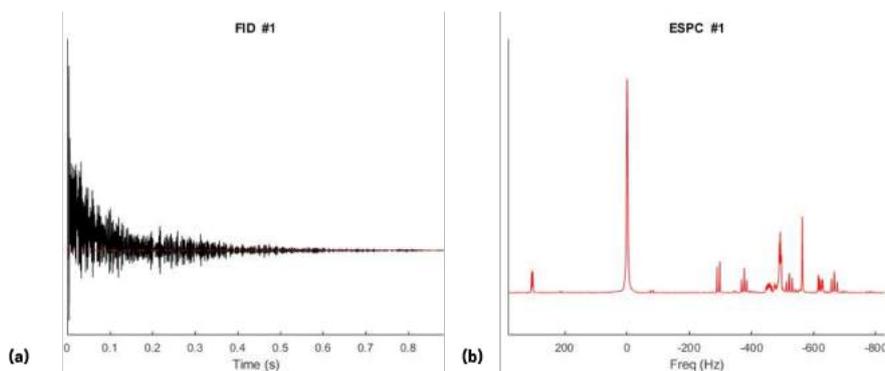


Figura 2.1: Na figura (a) temos o FID da sacarose e na figura (b) o espectro respectivo, após aplicarmos a transformada de Fourier. Imagem produzida no CBPF.

Os espectros de RMN são amplamente utilizados em química e biologia para identificar moléculas e determinar suas estruturas, além de serem usados em medicina para diagnóstico de doenças e na pesquisa de novos medicamentos. O experimento de RMN é uma técnica poderosa e versátil, ou seja, uma ferramenta

importante para a análise de uma ampla variedade de amostras [17,41,42].

2.1.2 Sensibilidade

Como mencionado anteriormente, quando uma amostra de RMN é colocada em um campo magnético externo e constante, os momentos magnéticos nucleares tendem a se alinhar com o campo. Porém, apenas uma pequena fração de todos os momentos magnéticos se alinham, pois a energia térmica na temperatura ambiente é muito maior que a energia de interação entre os momentos magnéticos e o campo externo. [43].

Devido a baixa polarização dos spins, a técnica de RMN é dita ser de baixa sensibilidade. A situação é mais crítica quando o volume ou massa da amostra são limitados. Neste caso o mais adequado é construir ressonadores de RMN com melhor fator de preenchimento possível em relação à sonda [15].

2.2 Circuitos ressonantes

2.2.1 Tipos de Circuito RLC

Os circuitos RLC são circuitos elétricos que contêm resistores (R), indutores (L) e capacitores (C). Esses circuitos podem ser configurados para operar em série ou em paralelo.

Nos circuitos RLC em série, os componentes R, L e C são conectados em série, como consequência, a corrente elétrica que flui através de cada componente é a mesma. Já nos circuitos RLC em paralelo, os componentes R, L e C são conectados em paralelo fazendo com que a tensão em cada componente seja a mesma. A impedância de um circuito RLC depende da frequência. [44].

A frequência de Larmor do Hidrogênio em um campo de 11.7 Tesla é de 500 MHz. Como as linhas de transmissão em geral possuem 50 Ohms de impedância característica, uma sonda RMN, neste caso, deve ser constituída por um circuito RLC cuja impedância na frequência de 500 MHz é 50 Ohms. É importante que a impedância do sistema esteja casada com a impedância da linha, para que o sinal injetado no circuito não seja refletido de volta, para a própria fonte [45].

Um circuito típico de uma sonda de RMN é mostrado na figura 2.2. Este circuito possui capacitores ligados em série e em paralelo com o indutor. Os capacitores usados, em geral, são variáveis e podem ser utilizados para ajustar a ressonância do circuito, ou seja, para ajustar a impedância em 50 Ohms na frequência de interesse.

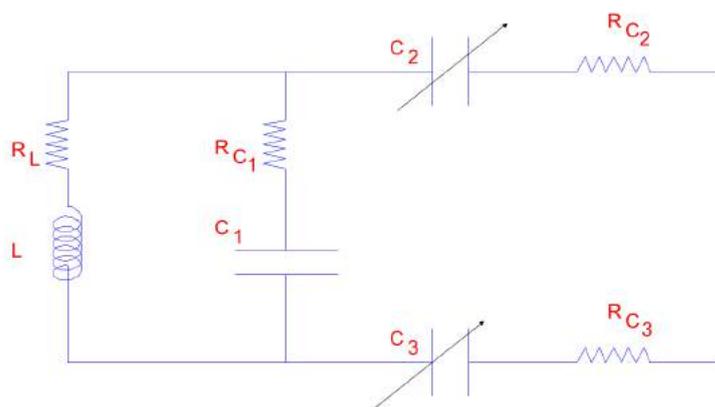


Figura 2.2: Circuito ressonante típico de uma sonda de RMN. Imagens produzidas no CBPF.

O indutor é o elemento utilizado para acoplar diretamente a amostra. Quando uma corrente oscilante passa pelo indutor este induz um campo magnético oscilante que é responsável por tirar a amostra do equilíbrio. O mesmo indutor usado para excitar a amostra é também usado para captar o sinal de RMN, induzido pela precessão dos spins.

O indutor utilizado pode ser um solenoide, por exemplo, porém existem muitos outros formatos utilizados, cada um projetado para diferentes aplicações e amostras [34,46].

Para projetar um indutor adequado ao experimento de RMN, temos que antes de tudo ter em mente que o campo oscilante gerado por ele deve estar perpendicular ao campo externo aplicado. Outra propriedade importante é o fator de preenchimento, como explicado a seguir.

2.2.2 Fator de preenchimento

O fator de preenchimento é um parâmetro importante e pode ser definido como sendo a proporção da amostra que é efetivamente atingida pelo campo magnético uniforme produzido pelo ressonador de RMN.

Um fator de preenchimento alto é importante para aumentar a sensibilidade da técnica, o que pode levar à obtenção de uma melhor relação sinal-ruído. Um fator de preenchimento mais alto pode ser alcançado projetando bobinas de radiofrequência que se ajustem mais precisamente ao tamanho da amostra.

O fator de preenchimento é um conceito importante na RMN, pois influencia a qualidade dos espectros obtidos e a sensibilidade da técnica. Por essa razão, é importante otimizar o fator de preenchimento sempre que possível para obter dados com mais qualidade.

2.2.3 Fator Q

O fator de qualidade, também conhecido como fator Q, é uma medida de quão ressonante é um circuito. Ele é definido como a relação entre a frequência de ressonância e a largura da linha de ressonância [47, 48].

Para medir o fator Q no domínio da frequência utiliza-se um analisador de rede. A frequência de ressonância e a largura de banda do circuito da sonda são determinadas a partir da curva de resposta de frequência [49].

O fator Q pode então ser calculado utilizando a relação:

$$Q = \frac{f_0}{\delta f}, \quad (2.2)$$

onde f_0 é a frequência de ressonância e δf é a largura total à meio-máximo (FWHM) do pico de ressonância. O FWHM pode ser determinado a partir da curva de resposta de frequência medindo a distância entre os pontos em ambos os lados do pico [50,51].

Um alto fator de qualidade implica em um circuito altamente ressonante. Esses circuitos tendem a oferecer uma melhor relação sinal-ruído, porém funcionam em uma banda, δf , mais estreita. Em geral procuramos o maior fator de qualidade possível, respeitando a banda de atuação que o circuito deve trabalhar.

2.2.4 *Microslot*

O *microslot* é um ressonador proposto para medir amostras com volume da ordem de alguns nanolitros. A sonda *microslot* é composta por uma pequena fenda ou *slot* feito em um *stripline*. Essa fenda funciona como um indutor e por tanto pode ser utilizado como ressonador de RMN (vide figura: 2.3) [12,18,21,24].

A principal vantagem da sonda *microslot* é a sua alta sensibilidade e resolução espacial. Como a fenda na ponta da sonda é muito pequena, ela pode ser posicionada com precisão em pequenas amostras ou em áreas específicas de amostras maiores, permitindo a coleta de espectros de alta qualidade em áreas muito pequenas [52].

Além disso, as sondas *microslot* também são muito úteis para amostras de baixa concentração, pois a pequena fenda na ponta da sonda aumenta a relação sinal-ruído, permitindo que os sinais da amostra sejam detectados mesmo quando o volume ou a massa da amostra é limitada [29,41].

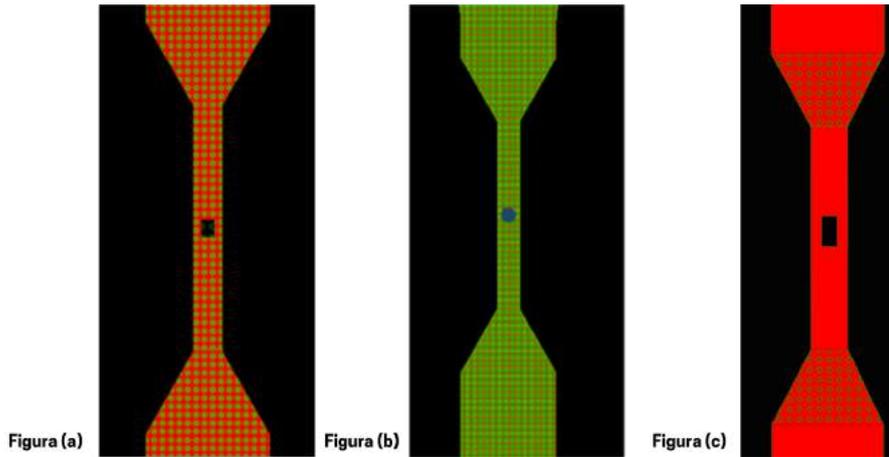


Figura 2.3: Nas figuras acima temos a representação gráfica 3 *microslots* fabricados em uma *microstrip* de cobre com 35μ de espessura; **(a)** é um *Slot* quadrado $400 \times 400 \mu$; **(b)** é um *microslot* redondo com 500μ de diâmetro; **(c)** o *microslot* fabricado com $400 \times 800\mu$. Imagens produzidas no *Altium*

As sondas *microslot* são amplamente utilizadas em muitas áreas de pesquisa, incluindo química, biologia e física de materiais [53]. Elas são particularmente úteis para estudos de pequenas moléculas, materiais complexos e biológicos, bem como para aplicações em que é importante a coleta de dados em áreas muito específicas da amostra [17].

O campo magnético gerado pelo microressonador planar é perpendicular ao plano do substrato, isto significa que as amostras podem ser colocadas diretamente sobre a superfície do dispositivo, diferente de uma sonda convencional [30].

Neste trabalho construímos uma sonda de RMN *microslot* com sensibilidade para detectar amostras com apenas alguns nanolitros de volume, como explicaremos a seguir.

Capítulo 3

Desenvolvimento e fabricação

Neste capítulo descrevemos o processo de desenvolvimento e fabricação da sonda, incluindo todos os métodos e materiais utilizados. O desenvolvimento se iniciou com a simulação dos circuitos a serem fabricados. Uma vez concluída as simulações, de acordo com os resultados obtidos, foram projetados os protótipos em CAD (*Computer Aided Design* - desenho assistido por computador) e posteriormente fabricados por meio de técnicas que vão desde usinagem a frio até nanofabricação. Os conjuntos foram divididos em três grupos e serão apresentados neste capítulo da seguinte forma: corpo da sonda (peças mecânicas), circuito ressonante (componentes eletrônicos) e porta amostras (microfluídica). Todos os itens que compõe a sonda foram fabricados nos laboratórios do CBPF.

3.1 Microressonador planar: simulação e fabricação eletrônica

3.1.1 Simulação do desempenho eletromagnético dos microressonadores

O *HFSS* (*High-Frequency Structure Simulator*) é um *software* de simulação eletromagnética baseado em Método de Elementos Finitos (FEM) amplamente utilizado na indústria de microondas e comunicação para projetar e analisar estruturas de alta frequência, como antenas, circuitos integrados, dispositivos de comunicação sem fio e outros componentes eletromagnéticos [54].

Para realizar uma simulação no *HFSS*, se faz necessário desenhar a geometria da estrutura desejada usando o ambiente de modelagem 3D, atribuir as propriedades dos materiais, como constantes dielétricas e condutividade elétrica e, também, definir as condições de contorno do modelo, como a definição das portas de entrada e saída. É possível configurar os parâmetros da simulação, como a frequência de operação e os parâmetros de solução, como o nível de precisão. Após a definição de todos os parâmetros e a simulação ser executada, dá-se início à análise dos resultados da simulação usando as ferramentas de pós-processamento do *HFSS*. Com elas é possível obter gráficos de diagrama de *Smith*, animações e distribuição de campos eletromagnéticos. Caso seja necessário são realizados ajustes no modelo e executa-se novamente a simulação para verificar se as alterações tiveram o efeito desejado [55].

O *HFSS* fornece muitas opções de simulação avançadas para analisar o desempenho eletromagnético de um componente ou estrutura. Por exemplo, é possível simular a radiação eletromagnética de uma antena, calcular a impedância de uma linha de transmissão, ou analisar o acoplamento eletromagnético entre componentes em um circuito. O *HFSS* também permite simulações paramétricas,

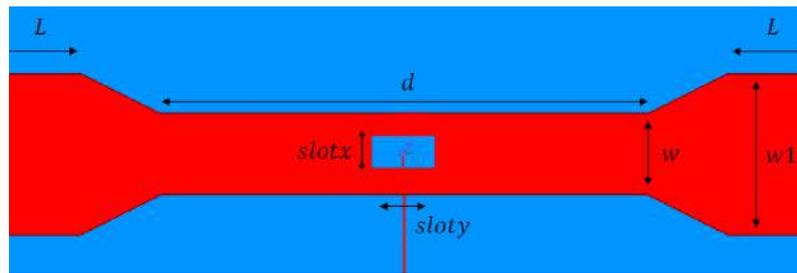


Figura 3.1: Detalhamento da *microstrip* e do *microslot*. A *microstrip* tem 1mm de largura (w) e 10mm de comprimento (d). O *microslot* possui 0.4mm x 0.8mm (Eixo x e Eixo y). Imagem produzida no *HFSS*

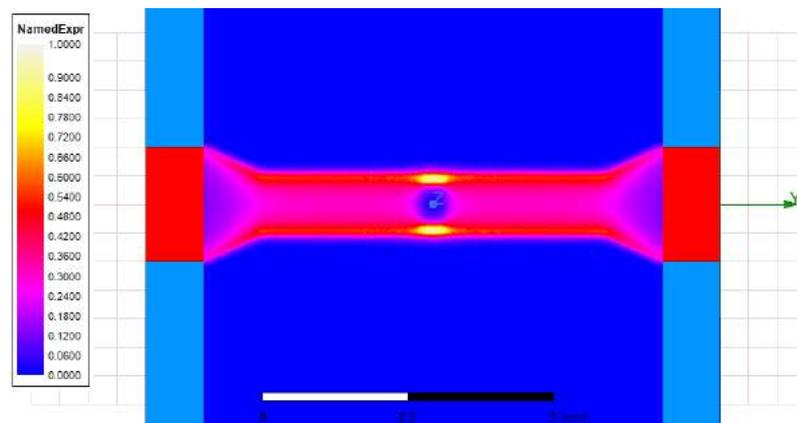


Figura 3.2: Perfil do campo B_1 e sua respectiva intensidade, resultado das simulações realizadas no *HFSS* para o circuito fabricado. A região amarela evidencia que o campo é mais intenso próximo ao *microslot*. O campo B_1 é perpendicular ao campo externo B_0 . Imagem produzida no *HFSS*

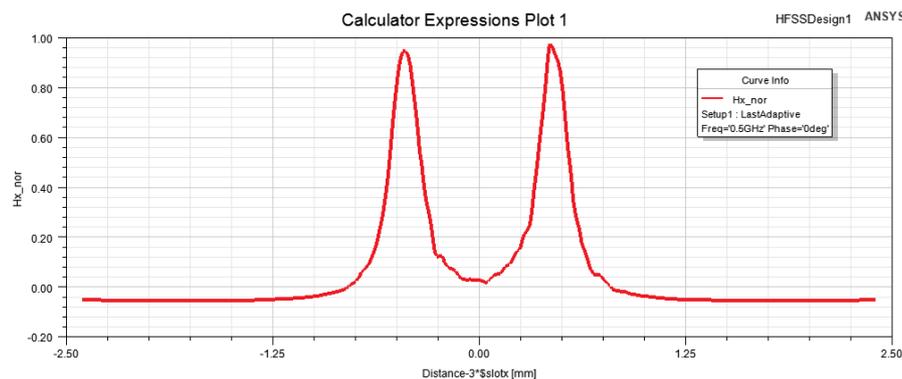


Figura 3.3: Relação entre o campo B_1 (normalizado) e a distância no eixo x . A concavidade central mostra a relação do campo B_1 com a geometria do *microslot*, ou seja, no centro do *microslot* (centro da curva) é praticamente nulo e maior sobre o cobre nas laterais nas laterais. Imagem produzidas no *HFSS*.

em que pode-se variar um ou mais parâmetros do modelo (como a frequência de operação ou a geometria do componente) e observar o efeito dessas mudanças no desempenho eletromagnético do sistema. Isso ajuda a otimizar o desenho do componente ou estrutura para atender aos seus requisitos de desempenho [56]. Os resultados obtidos, a partir das simulações, estão resumidos nas figuras 3.3, 3.1 e 3.2, onde temos respectivamente a estrutura geométrica simulada, o circuito equivalente e a distribuição de campo magnético.

Nas simulações realizadas para o circuito projetado, (Figura 3.2), é possível observar que o campo magnético produzido no microressonador planar é concentrado na região ao redor do microslot.

3.1.2 Projeto da PCB

Após o resultado da simulação, foi iniciada a fase de fabricação do circuito. O layout da PCB (*Printed Circuit Board*) foi criado no *Altium* com base na estrutura simulada. *Altium - Designer* é um *software* de projeto de PCB, ou PCI em português (Placa de Circuito Impressa), que permite projetar, testar e documentar placas de circuito impresso para sistemas eletrônicos. Ele oferece ferramentas de captura esquemática, *layout* de PCB, simulação de circuito, análise de integridade de sinal, roteamento de fio e documentação de *design*. Com o *Altium*, podemos projetar PCBs com várias camadas, incluindo camadas de sinal, alimentação, terra e planos de plano de terra. Além disso, podemos também adicionar componentes, conexões e vias ao *design*. O *software* também fornece recursos avançados, como regras de *design* personalizadas, simulação de circuito elétrico e térmico, e análise de integridade de sinal. Após definir todas as camadas exporta-se os arquivos em formato gerber com os parâmetros definidos para cada camada.

O *designer* do microressonador foi desenvolvido para operar em 500MHz no espectrômetro *Bruker*, (ver Figuras 3.4– 3.5), envolve a definição de limites para corte da PCI, a camada de cobre a ser removida, furos e componentes discretos que serão incluídos na PCI após fabricação (capacitores fixos, capacitores variáveis e conectores).

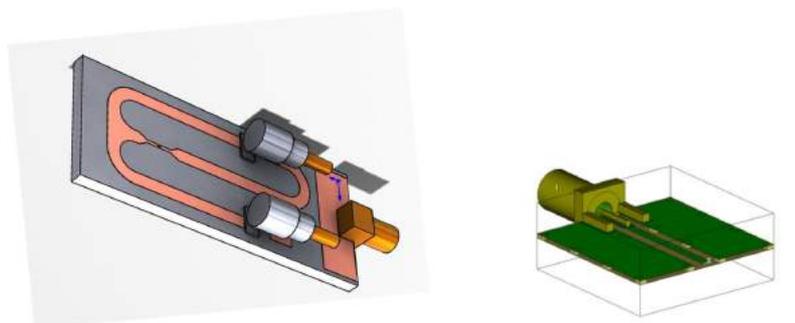


Figura 3.4: Imagem 3D da placa com os capacitores variáveis e conector, à direita destaque para o conector específico para circuitos de RF. Imagem produzida no Solidworks.

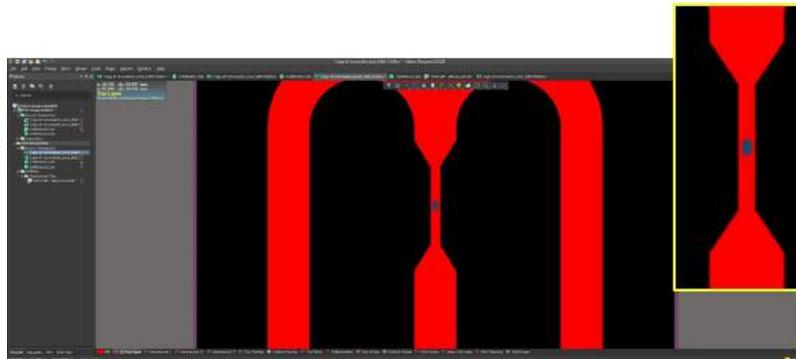


Figura 3.5: Designer do microressonador planar a ser fabricado, em destaque uma *microstrip* com o *microslot* no centro da mesma. Imagem produzida no *Altium Designer*.

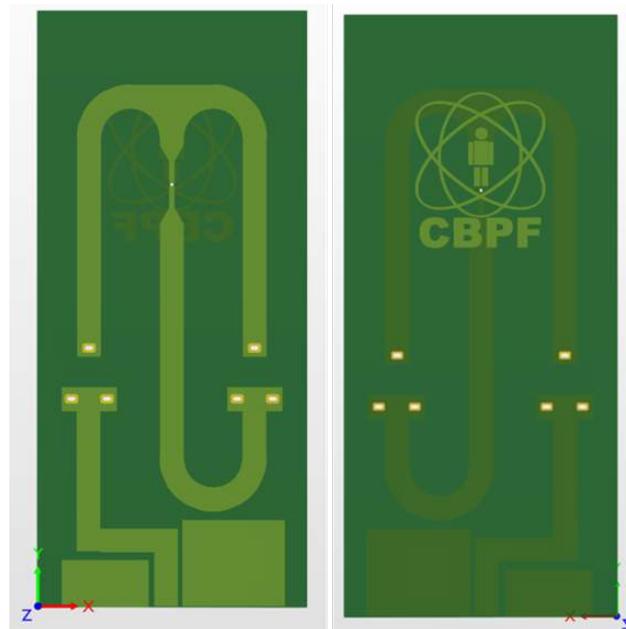


Figura 3.6: *Designer* da PCI - placa de circuito impresso. Vista frontal e vista traseira. Imagem produzida no *Altium designer*.

3.1.3 Fabricação na prototipadora

Finalizado o *designer* da PCI no *altium*, os arquivos exportados serão a base da fabricação realizada na prototipadora LPKF S104. A prototipadora é uma máquina utilizada para fabricação de placas de circuito impresso com rapidez e precisão. Ela utiliza um processo de usinagem que combina perfuração, fresagem e corte para criar PCIs de uma ou duas camadas. O processo de fabricação de PCIs com a prototipadora LPKF S104 envolve os seguintes passos:

1. Criação do *layout* - o *design* da PCB é criado em um *software* CAD (*Altium*) e exportado para a prototipadora (arquivos gerber);
2. A placa de circuito impresso é preparada para a usinagem, a placa utilizada já possui camada de cobre de 35 microns em duas faces (frente e verso).
3. As especificações da placa à ser usinada são inseridas no *software* *Circuit Pro*, desenvolvido pelo fabricante do equipamento. Os parâmetros iniciais são: a espessura total da placa a ser usinada, espessura da camada de cobre que reveste a placa, numero de faces, que podem ser dupla ou simples, a largura e o comprimento. Essa informações são essenciais para que o equipamento possa automaticamente associar aos eixos x, y e z. As ferramentas são utilizadas de acordo com cada operação realizada e com o nível de precisão que for determinado pelo projeto.
4. Ao final da parametrização dá-se inicio a etapa de usinagem da placa, a prototipadora LPKF S104 utiliza um cabeçote de usinagem de alta velocidade para perfurar, fresar e cortar a placa de acordo com o *layout*.

Utilizou-se nesse projeto ferramentas específicas para usinagem de circuitos RF para que as estruturas sejam usinadas com maior precisão, com ângulos de corte retos e com o menor impacto mecânico possível para que o resultado final apresentar o

mínimo de rebarbas possível. Vários testes foram realizados, explorando ao máximo os limites de precisão na execução para que os resultados atuais fossem alcançados. Ao final da fabricação é realizada uma inspeção utilizando um microscópio ótico, modelo *Olympus Z61*, com faixa de ampliação 6,7x, usando oculares de 10x.

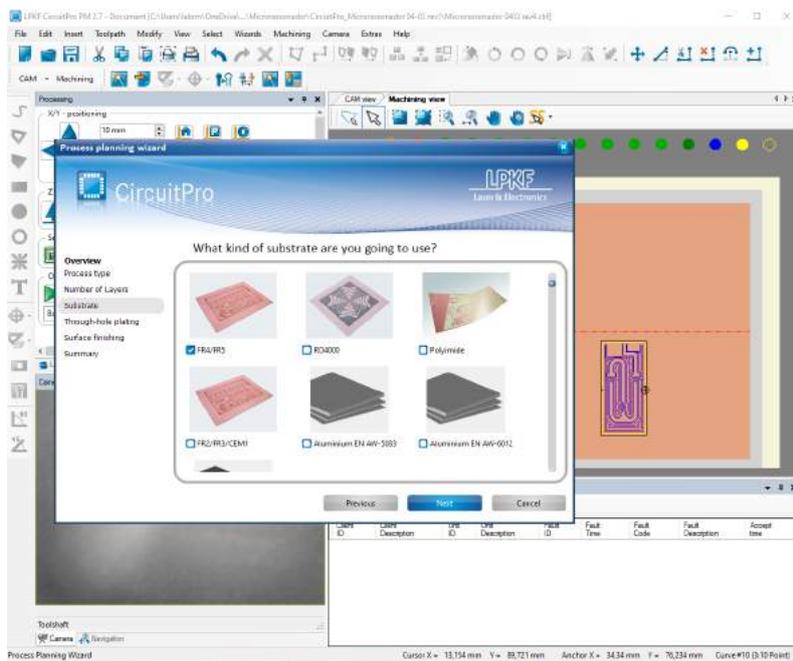


Figura 3.7: Tela do programa de fabricação onde é possível visualizar a escolha e configuração do material à ser usado à direita, na tela em destaque e à esquerda a estrutura do circuito ressonador à ser usinada na placa de circuito impresso da *Rogers*. Imagens produzidas no *Circuit Pro*.

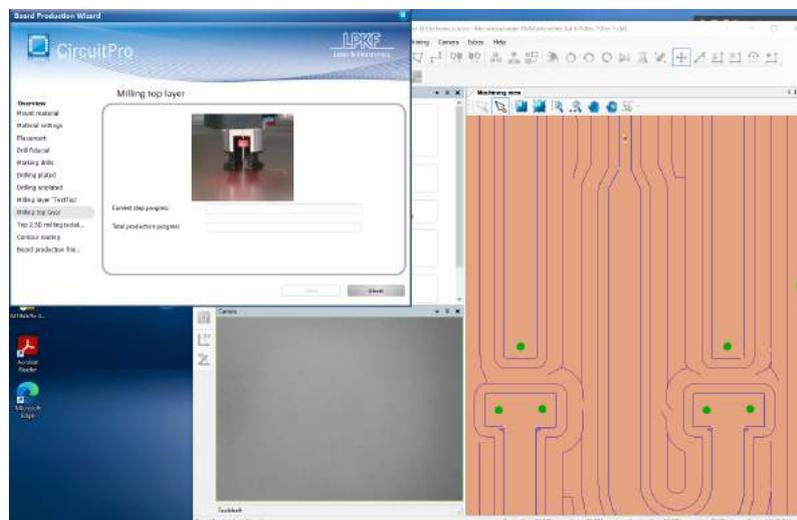


Figura 3.8: Tela do processo de usinagem em execução. Na janela à direita é possível visualizar a lista de etapas a serem executadas e à esquerda parte do processo que esta sendo executado: caminho a ser percorrido pela ferramenta de desbaste em azul e furos a serem executados em verde. Imagens produzidas no *Circuit Pro*.

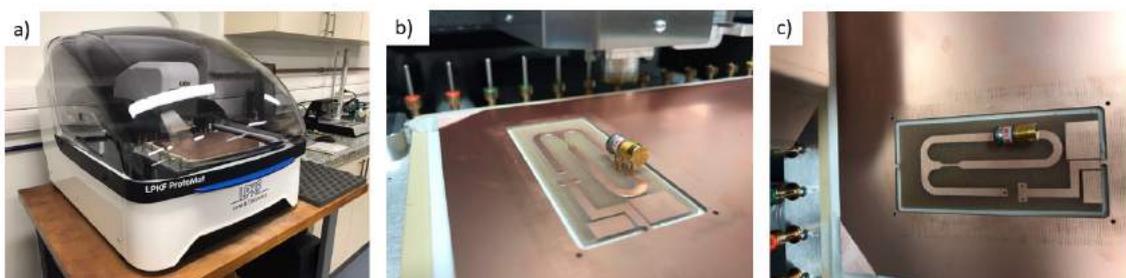


Figura 3.9: a) Prototipadora LPKF S104 utilizada para a fabricação das PCIs; b) Vista lateral do circuito fabricado com capacitor variável posicionado para fins de ilustração; c) vista superior de uma placa de circuito impressa dentro da prototipadora. Imagens produzidas no CBPF.

3.1.4 Acabamento da placa

Rugosidade, rebarbas e demais deformações decorrentes da usinagem bem como as características dos materiais utilizados na fabricação da estrutura do microressonador são alguns dos contribuintes para o aumento da inhomogeneidade do campo B1 gerado pelo microressonador planar na região onde se encontra o *microslot* [16, 20, 23]. Objetivando minimizar essas contribuições que prejudicam a qualidade da medida, foram utilizadas algumas técnicas de preparação de amostras metalográficas [57]. A preparação adequada de amostras é uma etapa importante na análise microestrutural de metais e ligas metálicas. As amostras devem ser preparadas de maneira cuidadosa para evitar alterações na microestrutura ou contaminação da amostra. Algumas etapas comuns na preparação de amostras para análise microestrutural incluem: Corte, lixamento, polimento, ataque químico, lavagem e secagem [58].

A amostra deve ser cortada com ferramenta apropriada para evitar deformações e danos à microestrutura. É importante escolher o ângulo correto para o corte, de acordo com a orientação da microestrutura. No nosso caso, o corte é automaticamente executado pela prototipadora, a placa de circuito impresso onde o microressonador será usinado é fixada à uma mesa pneumática, além disso por precaução, adiciona-se fita adesiva nas quatro extremidades da placa principal aumentando sua fixação à mesa para dessa forma evitar o deslocamento durante a etapa de corte e conseqüentemente deformação mecânica na PCI fabricada.

A superfície da amostra foi lixada para remover quaisquer irregularidades ou deformações na superfície. Isso é importante para garantir um resultado plano e uniforme. Realizou-se uma sequência de lixamento à base de água com granulometria 600, 800, 1.200 e 1.500. A orientação do lixamento deve ser alterada entre cada etapa, ou seja, ao trocar a lixa ou o tecido com diamante em suspensão a amostra deve ser rotacionada. Na figura 3.10 apresentamos os resultados de cada etapa.

A superfície da amostra foi polida para remover riscos e marcas deixadas pelo lixamento. Isso ajuda a obter uma superfície brilhante e lisa como é possível visualizarmos nas figuras 3.10, 3.11 e 3.12. Foram realizadas três sequências de polimento com cinco minutos cada, utilizou-se diamante em suspensão de 9 microns, 6 microns e 1 micron. Depois desta última etapa a amostra é lavada com álcool isopropílico e detergente neutro para remover resíduos químicos e evitar contaminação. Seguiu-se com a secagem completa da amostra utilizando ar comprimido. Isso é importante para evitar a formação de manchas.

Para proteger o cobre do circuito de corrosão, aplicou-se uma camada de verniz incolor próprio para circuitos impressos marca Isotec, composição resina monocomponente e propelente (butano/propano). Antes da aplicação do verniz, os pontos de contato foram protegidos com fita adesiva de carbono, para não comprometer a solda dos componentes discretos.

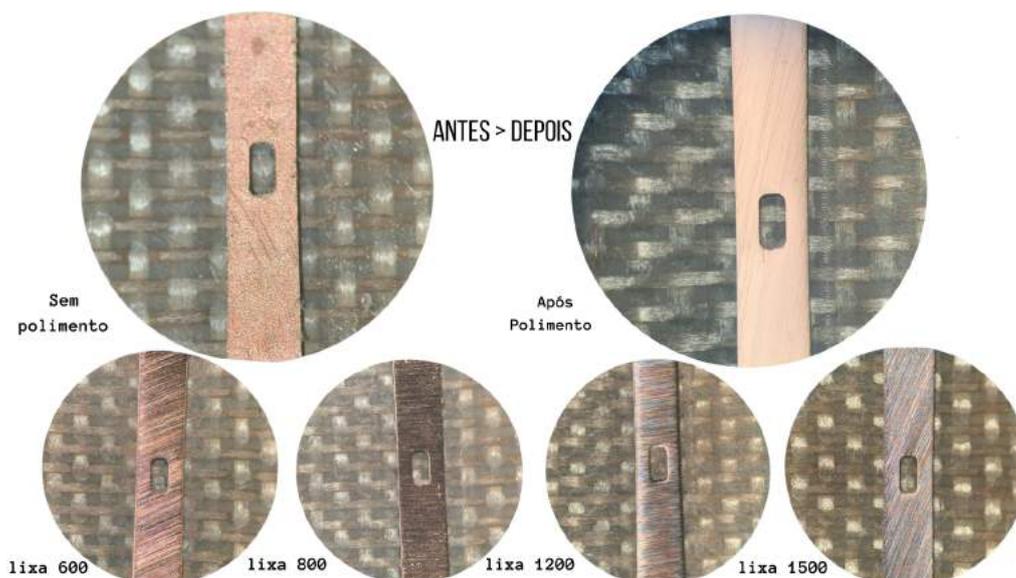


Figura 3.10: Aplicação das técnicas de preparação de amostras para metalografia, etapas de lixamento evolução da esquerda para a direita. Acima em destaque antes do processo e ao final da etapa de polimento. Imagens produzidas no CBPF, microscópio ótico.



Figura 3.11: Ressonador antes do polimento à esquerda. Ao centro e à direita, vemos o ressonador polido. Imagem produzida no CBPF.



Figura 3.12: Microressoador planar fabricado para operar em alto campo, sintonizado em 500MHz

3.2 Desenvolvimento e fabricação do invólucro e demais componentes mecânicos

O invólucro da sonda foi todo desenvolvido com o objetivo de tornar operacional o microressoador fabricado. Utilizou-se como base as demandas operacionais de ajuste dos capacitores, alocação do microressoador no centro do campo magnético B_0 gerado pelo magneto do espectrômetro e estabilidade do sistema.

3.2.1 Projeto técnico - *Solidworks*

Foi utilizado o *SolidWorks*, *software* de CAD (*Computer Aided Design* - Desenho assistido por computador), programa de computação gráfica que permite a criação de objetos com modelagem 3D. *SolidWorks* 3D é utilizado para modelagem de peças e montagens mecânicas. O *software* permite a criação de modelos 3D precisos, desenhos técnicos e simulações para validar o desempenho dos projetos. Algumas das principais funcionalidades do SolidWorks incluem: modelagem paramétricas, biblioteca de componentes, simulação e renderização.

Na modelagem paramétrica o modelo pode ser criado com base em parâmetros específicos, como dimensões, ângulos e propriedades de material, isto foi essencial para o desenvolvimento de estruturas adequadas ao bom funcionamento do microressonador.

Embora a ferramenta possua uma biblioteca de componentes com milhares de peças e montagens prontas para uso, o que agilizaria o processo de modelagem, não foi possível utilizar nenhuma pré definida devido as características do microressonador.

O *SolidWorks* inclui ferramentas de simulação integradas que permitem aos usuários testar e validar o desempenho de seus projetos, incluindo análises de tensão, deformação, fadiga, vibração e fluxo de fluidos. Desta forma foi possível especificar materiais adequados a montagem completa e utilização continuada da sonda.

A criação de imagens fotorrealistas e animações de alta qualidade dos modelos criados, através da renderização, tornou possível a visualização do projeto final antes de seguirmos para a etapa de fabricação, conforme figuras 3.13, 3.15 e 3.16.

Para operar em alto campo utilizando o espectrômetro Bruker 500 MHz, foi

projetada uma sonda em formato cilíndrico/tubular, com flange de fixação para manter a sonda fixada ao corpo do magneto, caixa de acoplamento para alocação e conexão dos cabos, interface de isolamento entre a sonda de inserção e o invólucro externo, haste de fixação e manipulação do microressonador, suporte para estabilizar a haste de fixação (anti-vibração mecânica), suporte para o circuito microressonador e flange de fixação da sonda no espectrômetro (ver figura 3.13 e figura 3.14).

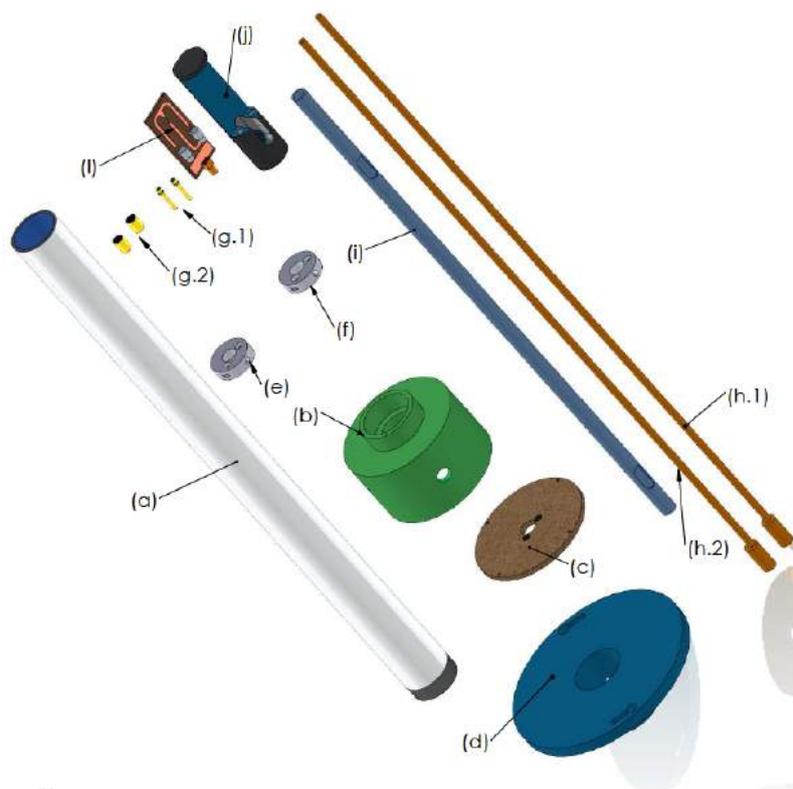


Figura 3.13: Vista explodida de todas as peças que compõe a sonda. (a) Tubo externo; (b) Base da sonda; (c) tampa da base; (d) flange de fixação, para fixar a sonda no espectrômetro; (e) estabilizador anti-vibração; (f) peça responsável pela estabilidade do sistema, anti-vibração e responsável por manter as hastes em uma posição fixa, evitando deslocamento axial; (g) Conjunto de ajuste dos capacitores variáveis; (h) suporte do microressonador; (h) Hastes de ajuste e seus respectivos manipuladores; (i) tubo interno que garante o encaminhamento do cabo que interliga o sensor com o console; (j) Microressonador.

Na figura 3.15 é possível visualizarmos o projeto técnico do sistema que monitora a contagem de giros dos capacitores variáveis. Com ele o operador

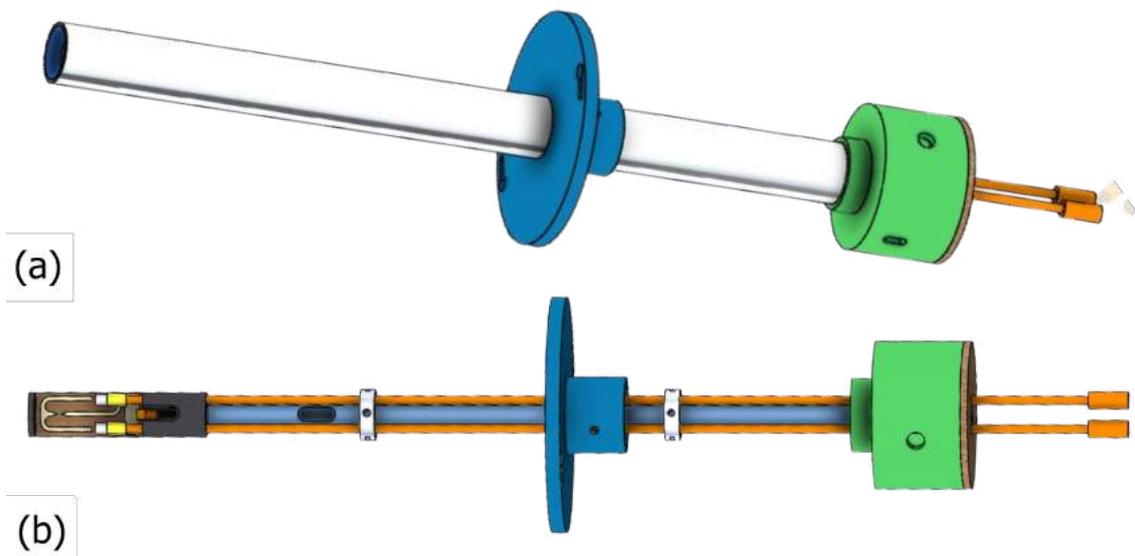


Figura 3.14: A sonda foi projetada com um conjunto de peças que permite a integração do ressonador com o magneto, na vista explodida (fig. 3.13) é possível visualizar todas as peças soltas. Nesta imagem, temos: (a) Montagem externa; (b) Montagem interna; Branco - tubo externo, sua finalidade é proteger o sistema como um todo; Verde - base da sonda; Marrom claro - tampa da base; azul - flange; cinza - duas bases estabilizadoras que evitam deslocamento lateral e reduz possíveis vibrações mecânicas; amarelo - peças que compõe sistema de ajuste dos capacitores; Preto - base de suporte para o microressonador; Laranja - hastes de ajuste e seus respectivos manipuladores; Azul claro - o tubo interno que garante o encaminhamento do cabo que interliga o sensor com o console; Marrom escuro / cobre - microressonador planar. Imagem produzida no *Solidworks*.

consegue identificar a quantidade de giros necessários para sintonizar a sonda. As engrenagens interligam o contador mecânico de giros e a haste de ajuste de *tunning*(sintonia) e *matching*(casamento de impedância).

Como parte do processo de adequação e melhoria continua da sonda, tornou-se necessário o desenvolvimento de novas peças para o conjunto mecânico que compõe a sonda (ver figura 3.16), o objetivo desses novos componentes é o aumento na estabilidade do ajuste de sintonia, isolar o sistema evitando interferências externas, reduzir o passo e aumentar a pressão sobre a chave de sintonia.

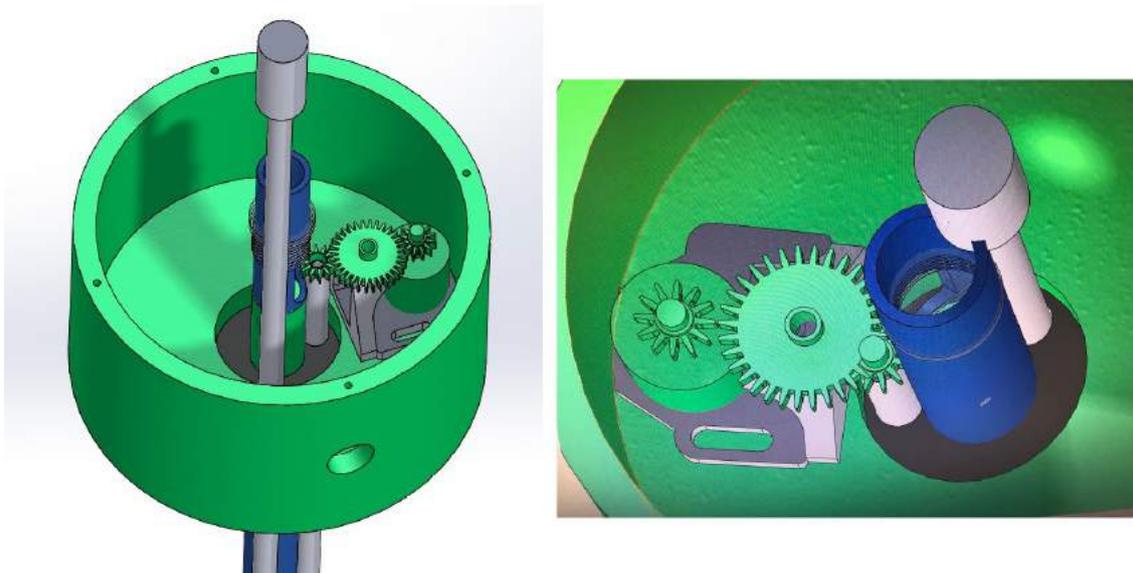


Figura 3.15: Projeto do sistema de engrenagens do contador de giros, imagem produzida no *Solidworks*.

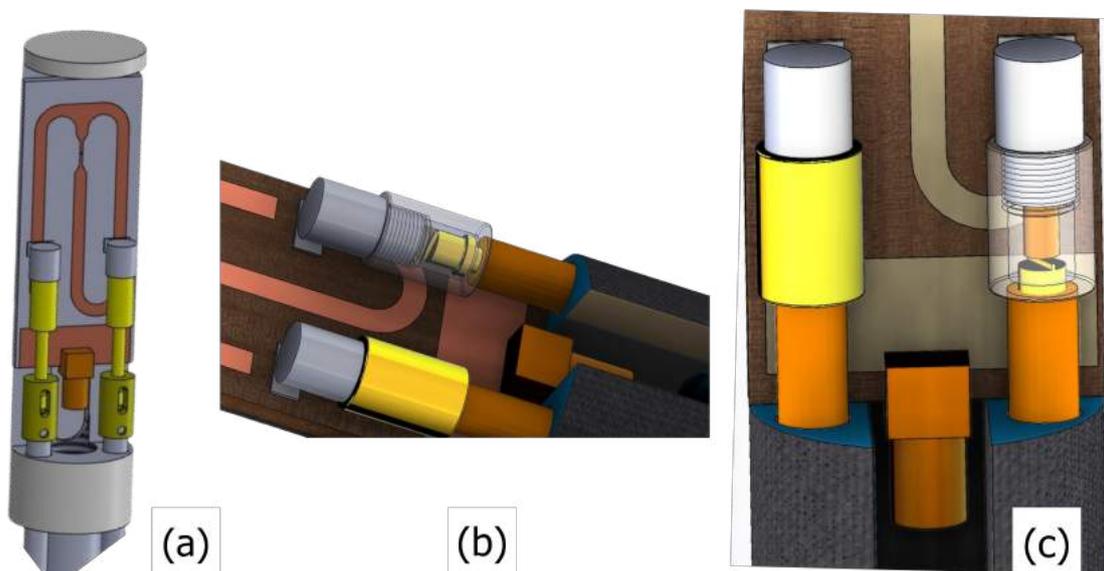


Figura 3.16: Sistema de sintonia, *Tuning e Matching*. (a) Vista frontal do sistema; (b) Chave interna de ajuste, entrando no corpo do capacitor variável; (c) Vista frontal com destaque para a chave de ajuste em contato com o parafuso em sua posição máxima; Imagem produzida no *Solidworks*.

3.2.2 Fabricação mecânica

Ao término do projeto técnico, foi iniciada a fase de fabricação, foram utilizadas técnicas de usinagem à frio, impressão 3D e usinagem automatizada. Peças maiores e mais robustas foram fabricadas na CNC (Controle Numérico Computadorizado), este é um método de fabricação que utiliza sistemas computadorizados para controlar o movimento e a operação das ferramentas de usinagem. O método envolve o uso de software de computador pré-programado para controlar o movimento das máquinas-ferramentas e criar peças complexas com um alto grau de precisão.

Todos os materiais utilizados para fabricação da sonda são não magnéticos: cobre, latão, acrílico, filamento ABS MG94, vidro e PDMS. Esses materiais são classificados como diamagnéticos, e possuem magnetização muito pequena quando submetidos a campos magnéticos, característica muito importante visto que a sonda é utilizada em um magneto de 11.7 teslas.

O corpo da sonda foi construído em grande parte com alumínio devido a sua baixa densidade, alta resistência à corrosão e por ser não magnético. Além disto, é o terceiro elemento mais comum na crosta terrestre, encontrado em numerosos minerais, especialmente na bauxita, por esta razão tem baixo valor agregado não onerando desnecessariamente o experimento.

As hastes de ajustes e o suporte onde alocamos o microressonador dentro do corpo da sonda foram fabricados em acrílico, também conhecido como Polimetilmetacrilato (PMMA). É um polímero termoplástico transparente com excelentes propriedades físicas e mecânicas, como facilidade para moldar, cortar e perfurar, além de ter baixa densidade, comparado com o vidro, por exemplo, o acrílico tem aproximadamente metade do peso, entretanto possui uma resistência ao impacto 17 vezes maior, ou seja, mais leve e muito mais resistente a quebra e rachaduras. Tem uma baixa

taxa de expansão térmica, tornando-o muito estável dimensionalmente, mesmo em condições extremas de temperatura, umidade e um bom isolante elétrico, com uma resistividade elétrica de 10^{12} Ohm-cm.

Na figura 3.17 temos a sonda produzida para operar em alto campo. A sonda é composta por um corpo/ invólucro e circuito microressonador planar. Na primeira imagem da esquerda para a direita é possível visualizarmos a sonda conectada no magneto do espectrômetro, nas imagens ao centro da figura, visualizamos o corpo da sonda, montagem externa e interna. Por fim na imagem em destaque no canto direito da figura temos o circuito microressonador.



Figura 3.17: Sonda de alto campo fabricada: (a) Sonda conectada ao espectrômetro de alto campo; (b) Corpo da sonda de inserção, vista externa; (c) Corpo da sonda de inserção, vista interna; (d) Destaque para o microressonador planar.

Embora existam muitas máquinas automatizadas e seu uso seja muito difundido principalmente para aumento de produtividade na fabricação de peças em grandes lotes, existem ainda operações manuais que precisam ser executadas em aplicações onde o uso de uma máquina não seria adequado. Ainda que seja moroso, tornando a fabricação mais longa do que seria se fosse utilizado ferramentas elétricas, foi possível observar que os processos manuais de usinagem foram mais eficazes na produção de pequenas peças com variadas características tais como as produzidas para o sistema de sintonia do ressonador (vide figura 3.18).

O ajuste do ressonador é muito sensível, desta forma os movimentos em torno do próprio eixo e axial foram isolados e limitados dentro dos limites físicos do

capacitor. Os capacitores variáveis são responsáveis pelo ajuste de sintonia (*Tunning*) e acoplamento de sinal (*matching*). O ajuste do *tunning* viabiliza sintonizarmos a sonda na frequência projetada e o ajuste do *matching* viabiliza o perfeito acoplamento do sinal evitando desta forma o desperdício de sinal. Para evitar quaisquer variações indesejadas e uma maior precisão no processo de ajuste, desenvolvemos o conjunto de peças ilustrado na figura 3.18. O movimento axial está limitado entre as peças a e b, o deslocamento possível neste sentido limita-se a variação da posição de ajuste do capacitor respectivo. Fabricamos uma mini chave de fenda que associada ao conjunto permite a movimentação do parafuso interno do capacitor. A peça (a) é rosqueada ao corpo do capacitor, enquanto a peça (b) é fixada na haste via parafuso.

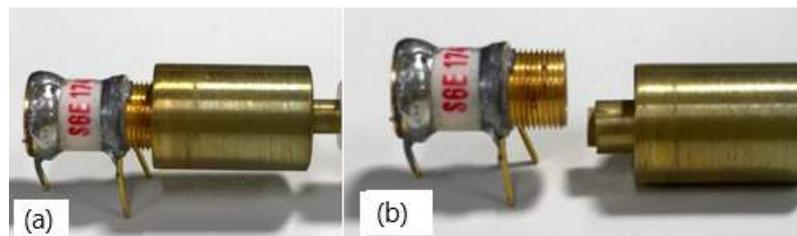


Figura 3.18: Conjunto mecânico que compõe a sonda, o objetivo deste componente é aumentar a estabilidade do ajuste de sintonia. Destaque para o sistema de acoplamento da peça (a) e (b) ao capacitor.

O conjunto de peças citados (vide figura 3.18) foi fabricado com latão. Latão é uma liga metálica que composta principalmente de cobre (Cu) e zinco (Zn), embora possa conter pequenas quantidades de outros metais como chumbo (Pb), níquel (Ni) e alumínio (Al). Tem uma cor dourada ou amarela, dependendo da composição da liga, suas propriedades físicas incluem: alta resistência à corrosão podendo inclusive ser usado em ambientes marinhos, não é magnético, é maleável e dúctil, ou seja, pode ser facilmente moldado em diferentes formas e tamanhos.

Além do conjunto de peças apresentado na fig. 3.16 fabricamos duas peças para auxiliar no intertravamento do movimento axial das hastes conforme visto na fig. 3.18. A peça possui trava mecânica acoplada à haste de acrílico, que é travada

no corpo do posicionador (peça branca em destaque na figura 3.19). Estas peças foram produzidas utilizando-se a técnica de impressão 3D. Já amplamente conhecida, a técnica viabiliza a construção de peças a partir de um modelo tridimensional projetado via *software* de *CAD*. O modelo projetado digitalmente é construído por camadas com filamentos de diversos tipos de materiais, neste projeto utilizamos filamentos de ABS MG94.

O filamento ABS MG94 é uma variante do filamento ABS (Acrilonitrila Butadieno Estireno) que é fabricado com um aditivo de alto impacto chamado MG94. Esse aditivo melhora a resistência do filamento ABS ao impacto e à fratura, tornando-o mais adequado para aplicações em que a resistência mecânica é importante. Este filamento é mais rígido e resistente que o filamento de PLA e possui maior aderência à mesa aquecida, isto ajuda a prevenir o empenamento e o descolamento da peça durante a impressão 3D. Em contrapartida pode ser mais difícil de imprimir do que outros tipos de filamentos, como o PLA, porque requer temperaturas de impressão mais elevadas e uma boa ventilação para evitar o empenamento e o encolhimento da peça durante a fabricação.

Devido a necessidade de uma melhoria no controle do ajuste de sintonia da sonda, foi desenvolvido e fabricado um sistema de engrenagens associado um contador de giros, em destaque à esquerda na figura 3.19. Utilizamos a impressora 3D para fabricação destes componentes entretanto após alguns testes constatamos que a mesma estava operando acima do seu limite de resolução, impactando diretamente na qualidade da peça. Estudamos duas outras formas de fabricação destes itens e ao final do testes fabricamos as peças via usinagem a frio.

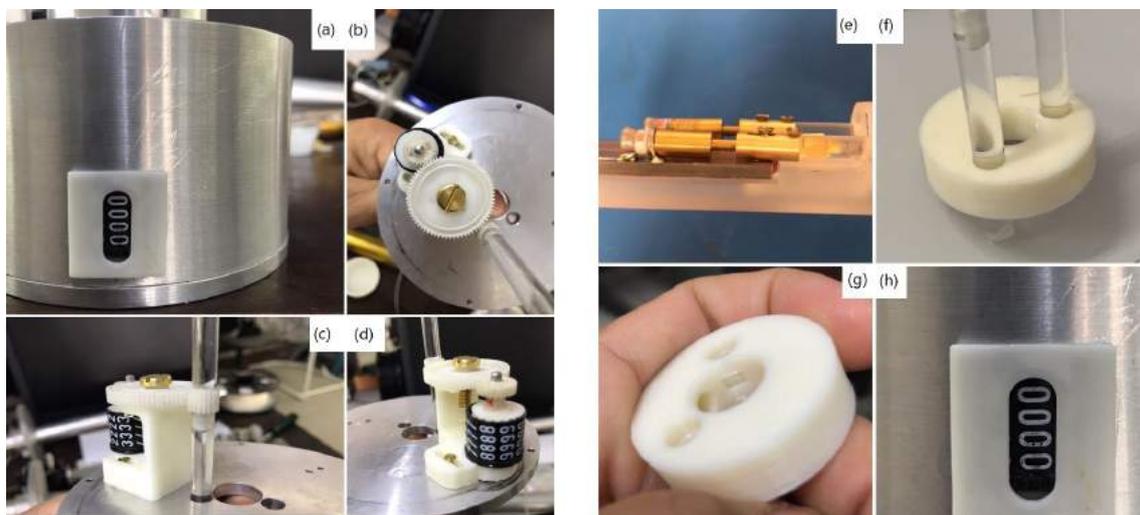


Figura 3.19: – Produtos finalizados. (a) base onde o contador de giros está alocada; (b) Vista superior do sistema composto por três engrenagens conectadas; (c) vista lateral do sistema contador de giros; (d) vista frontal do contador de giros; (e) sistema de ajuste de tuning e matching; (f) peça responsável pelo travamento do movimento axial das hastes; (g) peça responsável pelo posicionamento [altura do sensor x centro do campo magnético B_0]; (h) destaque para o display do contador de giros.

3.3 Porta amostras: microfluídica - desenvolvimento e nanofabricação

Os dispositivos de microfluídica que serão utilizados com as amostras à serem medidas, tem como principal objetivo eliminar o problema de repetibilidade relacionado ao posicionamento das amostras e melhorar o fator de preenchimento. O dispositivo de microfluídica permite trabalharmos com volume reduzido de amostra (nanolitros) além de possibilitar futuras implementações de fluxo laminar controlado [28, 59–62]. Foi projetado utilizando software CAD e fabricado com PDMS.

3.3.1 Desenvolvimento: projeto em CAD

Foi iniciado o desenvolvimento dos dispositivos de microfluídica pelo desenho da estrutura no *LibreCAD*, *software CAD (Computer-aided design)* 2D gratuito e de código aberto que permite aos usuários criar desenhos para diversos fins. É semelhante a outros programas de *software CAD* como o *AutoCAD* e *DraftSight*, mas com foco no desenho 2D. Suporta várias unidades de medida e escalas, tornando-o adequado para uma variedade de aplicações, tais como desenho arquitetônico, mecânico e elétrico, além de uma ampla gama de formatos de arquivo, incluindo DWG, DXF e SVG. O arquivo utilizado pela *laser writer* precisa estar no formato DXF.

Na figura 3.20 mostramos dois projetos de dispositivos de microfluídica criados no Librecad. Os projetos contém apenas um único canal por onde o fluido é inserido e uma cavidade no centro que deve ser posicionada sobre o microslot. Foram produzidos vários protótipos onde o desenho do dispositivo varia em forma e tamanho. Alguns dos padrões fabricados podem ser vistos na figura 3.21.

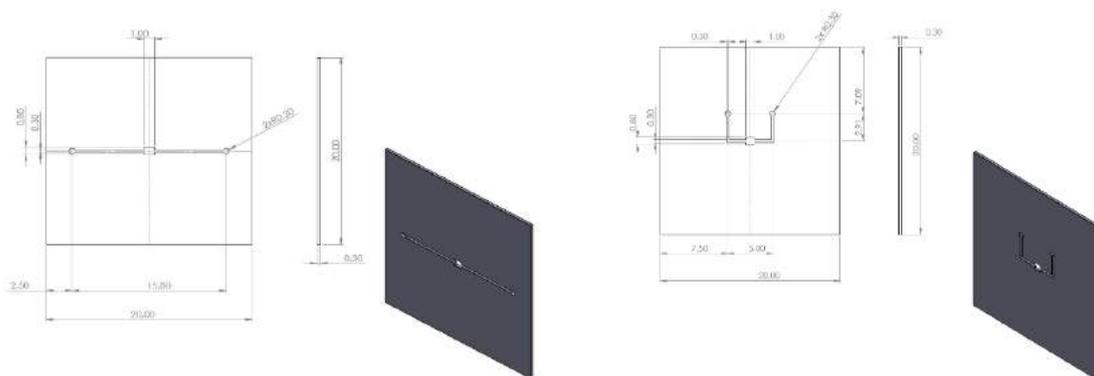


Figura 3.20: Na imagem acima temos duas máscaras produzidas no *librecad* e utilizadas no processo de fabricação dos dispositivos de microfluídica. Imagem produzidas no *Librecad*.

3.3.2 Fabricação da *Hardmask*

O passo seguinte é a impressão desse desenho, via litografia ótica, no resiste aplicado sobre o substrato de quartzo. Fabricamos várias máscaras para produção de dispositivos com características de escoamento diferentes, vide figuras 3.20, 3.21, 3.22 e 3.24.

A técnica de litografia ótica ou fotolitografia, utiliza a radiação ultravioleta (UV) para sensibilizar uma resina fotosensível, conhecida como fotorresiste. Durante a etapa de revelação, as áreas irradiadas pela luz são removidas, criando um perfil binário no substrato (com e sem fotorresiste) [63].

Já substrato de quartzo é um material utilizado em uma grande variedade de aplicações, incluindo eletrônica, microeletrônica, óptica, ciência dos materiais e indústrias químicas. É composto principalmente de dióxido de silício (SiO_2) que possui como principais características ser um material cristalino e altamente estável. O substrato utilizado possui uma camada de cromo, o resiste foi aplicado em cima dessa camada [64]. Após exposição e revelação, foi realizada a corrosão do cromo exposto, criando dessa forma a máscara que será utilizada na fotoalinhadora

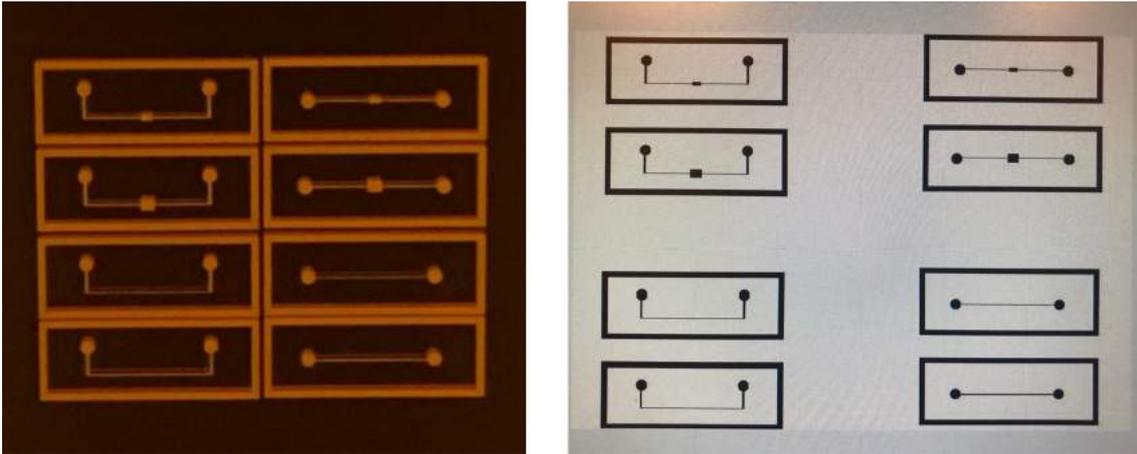


Figura 3.21: À direita temos um conjunto de máscaras projetadas no *librecad* e utilizadas no processo de fabricação dos dispositivos de microfluídica, à esquerda a máscara já fabricada no substrato de quartzo com cromo. Imagens produzidas no *Librecad*.

para sensibilizar o SU8(fotoreziste) criando o padrão conhecido como *hardmask* para construir os canais projetados.

Para a produção das máscaras foi utilizado o resiste fotossensível ARP3740, muito aplicado na fabricação de dispositivos semicondutores e outros componentes eletrônicos em escala microscópica. É um composto químico resistente à corrosão e possui alta resolução, tornando-o ideal para aplicações que exigem estruturas precisas em uma escala microscópica.

O resiste ARP3740 foi aplicado de acordo com as instruções do fabricante sem nenhuma customização da receita original, para isto utilizamos o *spin coating* fabricado pela *Laurell*. Este é um equipamento que, em linhas gerais, é composto por uma plataforma giratória, um motor e uma unidade de controle. O substrato de quartzo foi colocado sobre a plataforma giratória e uma pequena quantidade de resiste depositada sobre seu centro. Quando a plataforma começa a girar, o líquido se espalha devido à força centrífuga. O sistema irá girar em várias velocidades fazendo com que o fluido seja espalhado sobre toda superfície do centro para as bordas, até que a espessura desejada do filme seja alcançada, formando uma

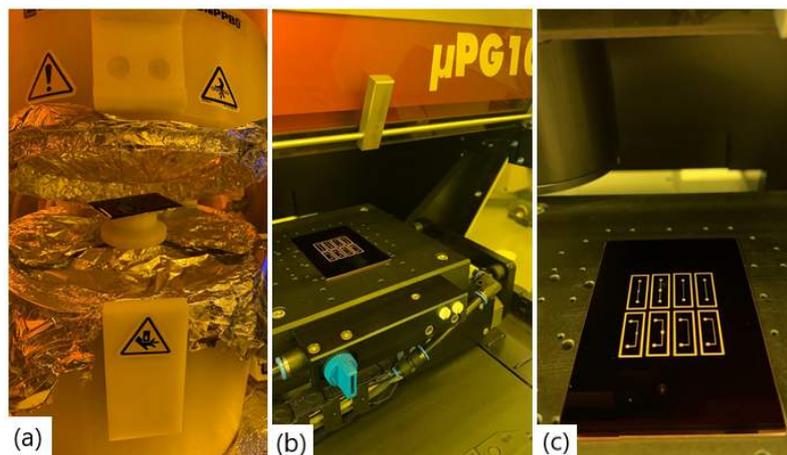


Figura 3.22: Da esquerda para a direita temos o substrato de quartzo dentro da *spin coater*, no centro o substrato na mesa pneumática da *laser writer* e por fim à direita o resiste sensibilizado com o desenho impresso por fotolitografia em resiste aplicado acima da camada de cromo do substrato de quartzo. Imagens produzidas no CBPF.

camada fina e uniforme sobre o filme de cromo do substrato de quartzo. Em seguida, é exposto à luz de acordo com as áreas definidas, ou seja, que devem ser polimerizadas, utilizamos a *Laser Writer* modelo $\mu PG 101$ fabricado pela *Heidelberg Instruments* para esta etapa. Ela possui um laser de alta potência com espectro de 405 nm e resolução de 5 μm . Depois da exposição à luz, o resiste sensibilizado é removido com um revelador apropriado, neste caso o AR300-47, para remover as partes polimerizadas da resina e deixar exposta a estrutura desejada. O tempo e a concentração do AR300-47 foi ajustado para controlar a taxa de remoção do material (30 segundos) e aplicado através de imersão.

Todas as etapas aqui apresentadas foram realizadas dentro de condições controladas no laboratório de nanofabricação do CBPF (Labnano), temperatura ambiente entre: 18 e 23 °C e umidade entre: 40 e 60 %. As amostras manipuladas passaram por uma etapa inicial de remoção de quaisquer possíveis resíduos, particulados e contaminações biológicas. Para isto foi adotado o protocolo de limpeza com acetona, álcool isopropílico e água deionizada, alguns itens passaram por uma limpeza com plasma de oxigênio para remoção de resíduos orgânicos da superfície das amostras.

3.3.3 Fabricação do molde de SU8

O molde foi construído com SU8 e um substrato de silício. O SU8 é um polímero fotoativo (resiste) usado na fabricação de microestruturas em dispositivos micro e nanoeletrônicos. O resiste SU-8 é conhecido por sua alta resolução, estabilidade térmica e química, bem como sua capacidade de criar estruturas em 3D. Pode ser utilizado para criar estruturas com uma resolução que chegam há alguns nanômetros, permitindo a fabricação de dispositivos mais complexos, tem baixa tensão superficial, o que facilita a produção de superfícies hidrofóbicas e hidrofílicas. O material é relativamente barato em comparação com outros resistes de alta resolução e possui alta aderência ao substrato, garantindo que as estruturas criadas sejam firmemente fixadas. [65]

Devido a essas características, o SU-8 é amplamente utilizado na indústria de microfabricação sendo um dos materiais mais comuns na produção de microchips, sensores, MEMS (sistemas microeletromecânicos) e microfluídica.

A limpeza do substrato de silício foi realizada por plasma de oxigênio, figura 3.23, além de ser fácil de operar é uma técnica seca e ecológica, ou seja, não implica a utilização de tricloroetileno. Com custos de operação reduzidos é possível obter alta qualidade, a limpeza por plasma pode remover facilmente quaisquer contaminantes orgânicos presentes na superfície através de ablação física, reação química causada pelo oxigênio (ar). Esta técnica também foi utilizada para limpeza dos microcanais moldados no dispositivo de PDMS, nestes microcanais as amostras serão alocadas por isso precisam estar totalmente isentos de contaminantes.

Um dos pontos críticos na fabricação do molde de SU8 é a estabilidade das condições do ambiente onde será manipulado, ou seja, do laboratório. O SU8 é um resiste muito sensível a variações de todo tipo, principalmente temperatura e umidade. Uma vez garantida a estabilidade do laboratório, seguimos com a

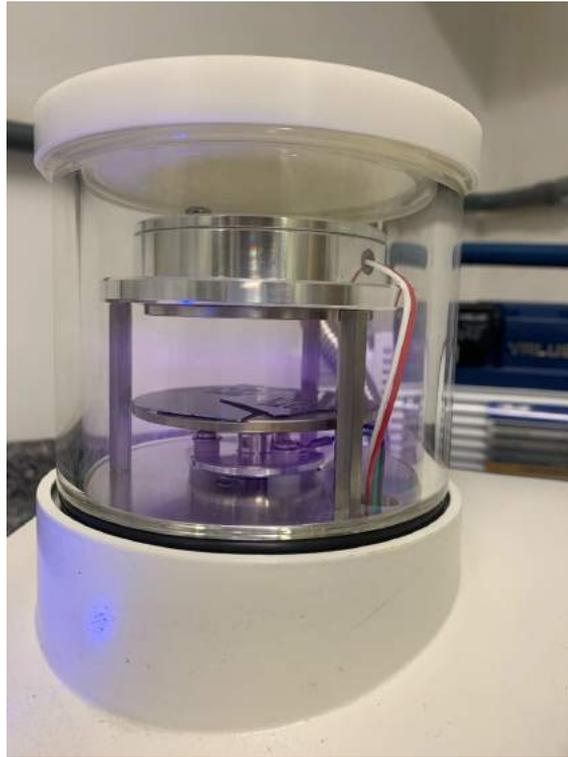


Figura 3.23: Substratos expostos ao plasma de oxigênio. Imagens produzidas no CBPF.

preparação do substrato de silício e do SU8. É aconselhável retirar o SU8 da geladeira e deixar 24 horas em temperatura ambiente, preferencialmente no laboratório onde ele será utilizado, para que todas as possíveis bolhas existentes, saiam naturalmente do resiste durante esse processo de termalização. Esta etapa é essencial para prevenir formação de bolhas entre o resiste e o substrato, prejudicando dessa forma a adesão do mesmo e boa formação da estrutura final (após a exposição na fotoalinhadora). O substrato precisa ser limpo com detergente neutro, depois água deionizada, acetona, álcool isopropílico e por fim água novamente. Ao secar o substrato, a aparência do mesmo deve ser regular, homogênea, isenta de qualquer possível contaminante. Em seguida é preciso deixar desidratando em estufa por no mínimo 3 horas à 90°C. Estas duas etapas iniciais devem ser realizadas com 24 horas de antecedência, ou seja, 24 horas antes de iniciar o processo de fabricação do molde.

É importante transferir o mais próximo possível da quantidade exata de resiste,

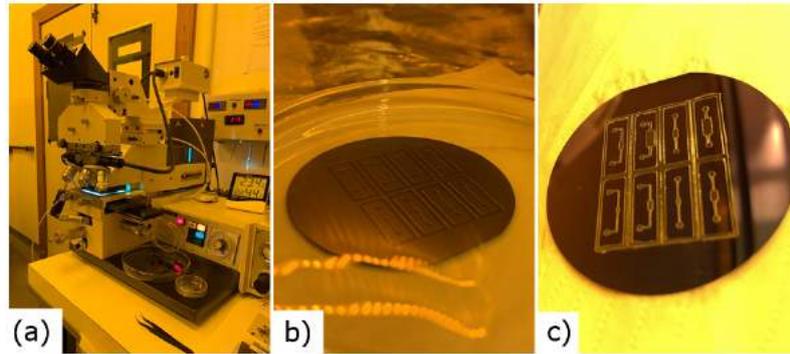


Figura 3.24: (a) fotoalinhadora no momento da exposição; (b) substrato de silício durante o processo de remoção de resíduos / revelação; (c) molde de SU8, pós revelação. Imagens produzidas no CBPF.

que será utilizada, para um recipiente menor, um *Becker* pequeno, por exemplo um de 5ml, pois o que sobrar deverá ser descartado. Ao ser manuseado é importante que o resiste permaneça coberto para evitar desidratação e consequentemente formação de filmes com defeitos. Antes de iniciar o processo de aplicação do resiste é necessário proteger o *spincoater*, para economizar a utilização de removedores ao final do trabalho, para isto, basta aplicar um filme plástico ou papel alumínio em toda a superfície do equipamento. O fotoresiste SU8 possui densidade, viscosidade e aderência altas tornando muito difícil sua remoção das superfícies que eventualmente tenham contato com o mesmo. Preparamos a receita no *spincoater* com a velocidade máxima calculada para a espessura de resiste desejada, usando a tabela de espessura versus RPM fornecida pelo fabricante. Para $100\mu\text{m}$ de espessura encontramos 1630 rpm como velocidade máxima. A receita sugerida no *datasheet* do resiste é composta por duas etapas, como medida adicional acrescentei uma etapa de desaceleração. Desta forma a receita implementada possui 3 etapas, conforme tabela 3.1 .

Tabela 3.1: Receita para aplicação de SU8 na *Spin Coater*

Etapa	Tempo	Aceleração	Rotação máxima
1	6 segundos	100 rpm	500 rpm
2	30 segundos	300 rpm	1630 rpm
3	6 segundos	-300 rpm	100 rpm

Antes de aplicar o SU8 devemos deixar o substrato por 5 minutos à 65°C no prato quente (*Pre baking*) e 20 minutos à 95°C (*Softbake*). Após a aplicação do resiste deve-se deixar o substrato repousando por 10 minutos em superfície plana. Todas as etapas do processo estão resumidas na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Etapas de fabricação do molde de SU8 realizadas no labnano

Etapa	Descrição	Condições x tempo
1	<i>Pre baking</i>	65°C - 5 minutos
2	<i>Softbake</i>	95°C - 20 minutos
3	Aplicação de SU8	<i>spincoater</i> 1630rpm (vel. max.)
4	Exposição	fotoalinhadora - 3 minutos
5	<i>Post exposure bake</i>	65°C - 5 minutos 95°C - 10 minutos
6	<i>Etching</i> (revelação)	SU8 <i>developer</i> - 25 minutos

A exposição na fotoalinhadora deverá ser tal que a potência do equipamento e o tempo de exposição alcancem o nível de exposição recomendado pelo fabricante. Neste caso a exposição foi de 3 minutos.

A alinhadora *Karl Suss MJB 3* é uma máquina de alinhamento óptico de alta precisão, a capacidade de controlar o alinhamento com alta precisão é fundamental para a criação de dispositivos eletrônicos avançados, como microprocessadores, sensores e outros componentes. A alinhadora Karl Suss MJB 3 é capaz de realizar alinhamentos precisos de camadas em substratos de tamanho pequeno, como *wafers* de silício, através da utilização de microscópios de alta resolução. A máquina permite a criação de estruturas complexas, como camadas finas, microcircuitos e componentes ópticos. A máquina é equipada com uma série de recursos de alta tecnologia, incluindo uma plataforma de trabalho com ajuste de altura e rotação, objetivas de microscópio de alta resolução, um sistema de iluminação para melhorar a visibilidade e um sistema de controle de posição para realizar o alinhamento com alta precisão.

Realizamos um *pre bake* de 90s à 100°C para evaporação do solvente utilizado com

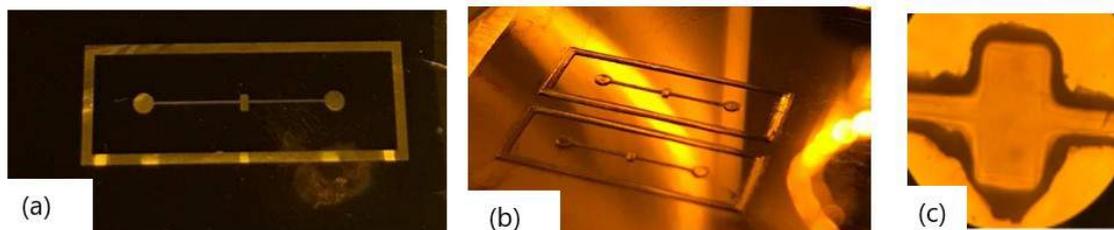


Figura 3.25: (a) máscara produzida para ser usada na fotoalinhadora; (b) molde de SU8; (c) destaque do ponto central do molde onde a amostra posteriormente estará alocada. Imagens produzidas no CBPF.

este fotorresiste. Já na foto-alinhadora (*Karl Suss MJB 3*) a *hardmask* produzida é fixada na parte superior e abaixo o substrato de silício com SU8 aplicado. A máscara com o padrão é alinhada com o substrato e em seguida inicia-se à exposição à luz UV (350-500 nm) durante 15s. Essa máscara serve para proteger as regiões de interesse delimitadas, pois o fotorresiste SU8, quando é exposto à luz UV torna-se sensibilizado, tornando-as menos solúveis, já as partes que não foram sensibilizadas são facilmente removíveis com a utilização de solvente específico, SU8 *developer*. O substrato de silício com SU8 sensibilizado é submerso no revelador por 18 segundos, em seguida passa pelos processos de lavagem com água deionizada e secagem com N₂. Vide figuras 3.24 e 3.25.

O tempo de *etching* (25 minutos) para a estrutura fabricada foi testado em duas posições diferentes (horizontal e vertical) conforme imagens abaixo, o resultado mais uniforme foi obtido com o substrato na posição vertical.

O molde foi projetado com 100 μm de altura, para avaliarmos a qualidade dos moldes fabricados, utilizamos um perfilmetro modelo *Destak 150* fabricado pela *Veeco Instruments Inc.* O equipamento utilizado pertence ao laboratório de materias do IME (Instituto Militar de Engenharia) figura 3.26. O perfilômetro é uma ferramenta de inspeção e caracterização de superfície que utiliza a técnica de perfilometria por contato, para medir características topográficas tais como rugosidade e altura de degrau em escalas nanométricas. Possui modulo para

mapeamento 3D com X-Y automático, consegue medir espessuras de no máximo 1mm e possui resolução vertical de 1 angstrom. Os moldes fabricados tiveram uma variação de $20\mu\text{m}$ na altura entre eles. Uma vez identificado o molde com $100\mu\text{m}$ de altura, conforme projetado, este foi definido como molde padrão para a fabricação.

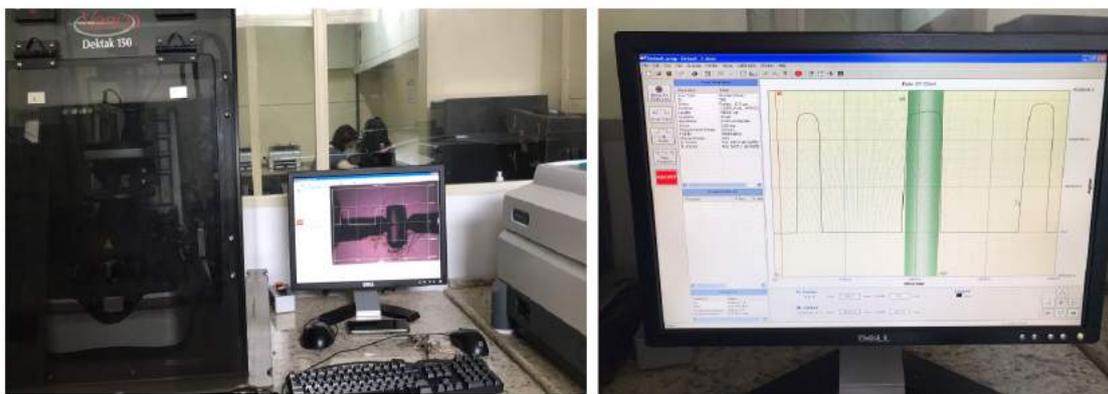


Figura 3.26: Medidas realizadas no perfilmetro do IME, esta medida possibilita avaliarmos se o molde de SU8 fabricado possui a altura projetada para os canais de microfluídica.

Ao molde de SU8 aprovado, ou seja, que esta dentro dos parâmetros projetados para altura e espessura dos canais, aplicamos uma camada de filme higroscópico. Para isto usamos silano, um composto químico inorgânico que consiste em uma molécula de silício (Si) ligada a quatro grupos hidrocarbonetos (CH_3 , C_2H_5 ou outros). É um composto muito versátil e pode ser usado em diversas aplicações, incluindo como aditivo em polímeros, como agente de ligação em materiais compósitos, como revestimento de superfícies para melhorar suas propriedades hidrofóbicas, entre outras.

Para tornar o molde hidrofóbico é necessário deixá-lo por uma hora em vapor de silano. Ao término desta exposição, o molde precisa ser limpo com água deionizada e um processo simples de secagem com ar comprimido, assim já estará apto a receber o PDMS para fabricação do dispositivo.

3.3.4 Produção dos dispositivos de PDMS e testes

Com o molde pronto seguimos para a próxima etapa, onde o PDMS é aplicado sobre o molde para formação dos canais. PDMS é amplamente usado em medicina, por exemplo nos chips microfluídicos, sob pressão, o PDMS tratado aderiu fortemente aos polímeros, placas de cobre e vidro, através de ligações covalentes [66].

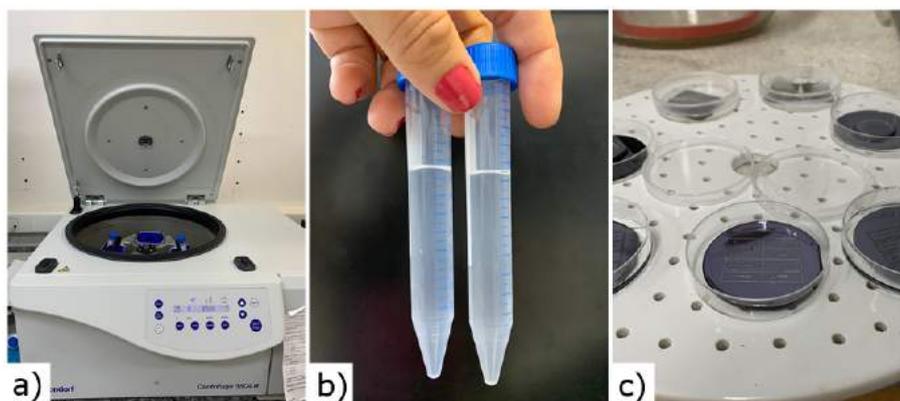


Figura 3.27: (a) centrífuga de Falcon com os dispenses dentro dela antes da centrifugação; (b) tubos tipo Falcon com o PDMS totalmente homogêneo sem bolhas de ar; (c) PDMS no molde, dentro de um dessecador de vidro, onde será o processo de cura, ouseja, onde ficará por 24 horas até que o PDMS esteja totalmente curado. Imagens produzidas no CBPF.

PDMS é a abreviação de Polidimetilsiloxano, um polímero de silicone comumente usado em aplicações industriais, incluindo a fabricação de equipamentos médicos, dispositivos eletrônicos e produtos de cuidados pessoais. É conhecido por sua alta resistência à temperatura e à oxidação, bem como sua flexibilidade, inércia química e propriedades hidrofóbicas. Devido a essas características, o PDMS é frequentemente usado em microfabricação e em aplicações de microfluídica, como dispositivos de análise de DNA e *lab-on-a-chip* devido a sua biocompatibilidade, transparência e facilidade de fabricação [67].

A fabricação do dispositivo se inicia pela mistura manual do PDMS com um agente de cura por aproximadamente 1 minuto; em seguida esta mistura deve ser alocada em um tubo tipo Falcon para o processo de centrifugação. Essa deverá

ser realizada por 5 min com rotação máxima de 4500rpm para que a mistura seja desgaseificada, ou seja, para remover bolhas de ar. Após isto despeja-se sobre o molde e esse é levado para o dessecador onde o processo de cura será realizado por 12 horas em temperatura ambiente, neste caso em torno de 22°C. Caso surjam bolhas no PDMS já no molde, pode-se produzir vácuo no dessecador até que as bolhas desapareçam. Vide figura 3.27.

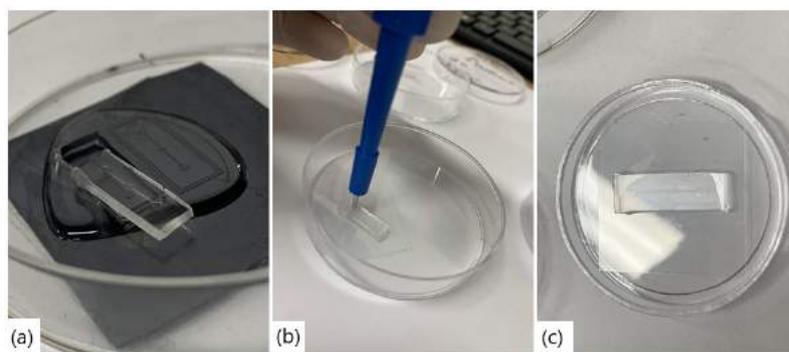


Figura 3.28: (a) Dispositivo recortado e removido do molde; (b) perfuração do ponto de entrada e saída de amostras; (c) dispositivo selado com o vidro. Imagens produzidas no CBPF.

Depois que o PDMS estiver curado, ele deverá ser recortado com estilete e retirado do molde. Antes de iniciar o *bonding reaction* o dispositivo deverá ser perfurado no local definido para entrada das amostras com o *punch*; recomenda-se limpar com água deionizada e álcool isopropílico ou álcool etílico e secar com ar comprimido(isento de óleo e umidade); Para finalizar o dispositivo de microfluídica seguimos com o processo de selagem (*bonding reaction*) do PDMS com o vidro, o primeiro passo é limpar o vidro com água deionizada e álcool, secar com ar comprimido e deixar no *hotplate* por 2 minutos antes de iniciar com o tratamento de plasma de oxigênio. Ver figuras: 3.28 e 3.29.

O PDMS pode ser ligado a si mesmo ou a outros materiais como vidro, silício ou outros polímeros usando vários métodos: tratamento de plasma, ligação térmica e colagem adesiva [68]. Neste trabalho optamos por tratamento com plasma de oxigênio, pois além de remover contaminantes orgânicos presentes na superfície, o

tratamento ainda resulta em uma forte ligação entre elas [69].

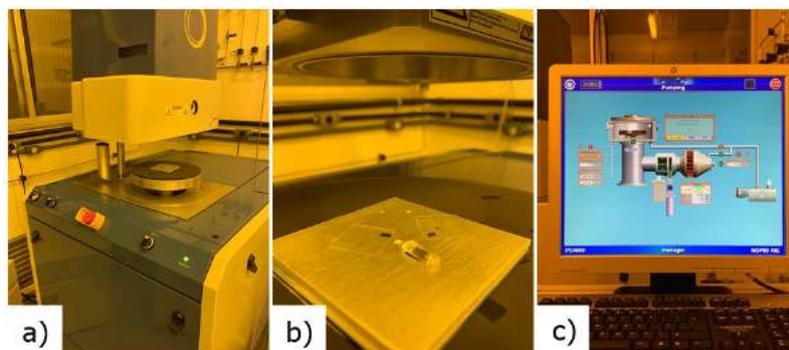


Figura 3.29: (Da esquerda para a direita temos as) etapas de adesão do pdms ao vidro, (a) plasma etcher com a camara aberta; (b) no centro da camara de plasma temos o pdms e o vidro antes da exposição; (c) tela de controle do equipamento. Imagens produzidas no CBPF.

O tratamento de plasma de oxigênio consiste na exposição da superfície do PDMS ao plasma de oxigênio, o que cria espécies reativas de oxigênio na superfície. Após a exposição as superfícies modificadas entram em contato, formando uma ligação forte e permanente. O tratamento com plasma de oxigênio modifica a superfície do PDMS por meio de reações químicas que ocorrem na interface entre o plasma e o material. A energia do plasma pode quebrar suas ligações químicas, criando grupos funcionais na superfície tornando possível a ligação à outros materiais. No caso do plasma de oxigênio em específico, a presença de oxigênio no plasma pode criar grupos carboxila na superfície do PDMS, que podem se ligar a outros materiais através de ligações de hidrogênio [70].

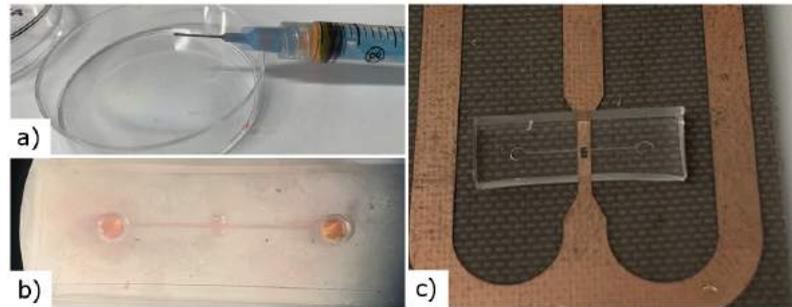


Figura 3.30: Sequência de testes: adesão e estanqueidade. (a) seringa com amostra fluorescente; (b) dispositivo de microfluídica com a amostra inserida no canal fabricado é possível visualizarmos claramente que todo o canal esta totalmente preenchido com o fluido aplicado; (c) na imagem temos um dispositivo de microfluídica integrado ao microressonador, alinhado com o microslot. Imagens produzidas no CBPF.

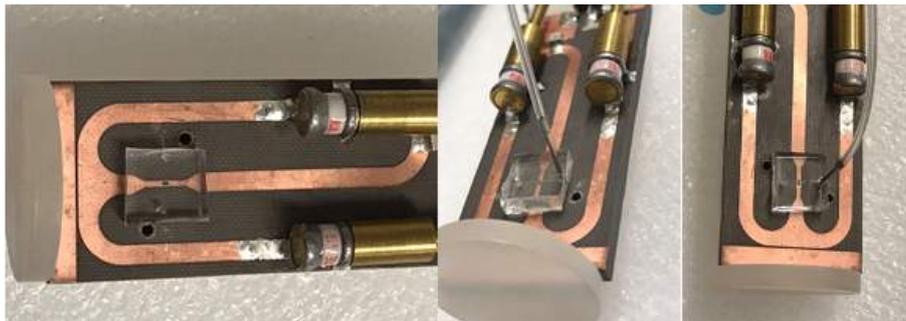


Figura 3.31: Na sequência de imagens acima é possível visualizarmos da esquerda para direita o dispositivo projetado posicionado em cima microressonador planar, nas imagens do centro e da direita este encontra-se conectado à um *tubing* que conduz a amostra até o dispositivo.

Capítulo 4

Caracterização, testes e discussão

Neste capítulo apresentamos o principal resultado esperado deste trabalho: a sonda fabricada, bem como os testes para caracterização e aplicação em experimentos de medidas de RMN de alto campo.

4.1 Validação e testes

Ao final da fabricação, testes de conformidade e desempenho com analisadores de rede e medidores RLC foram realizados. Dessa forma, fez-se possível caracterizar as propriedades dos componentes da sonda, tais como capacitância, resistividade e fator Q do circuito finalizado.

4.1.1 Capacitância

Para o teste de conformidade dos capacitores, antes de serem inseridos no circuito, um medidor LRC modelo 880 fabricado pela *BK Precision* foi utilizado para medir as propriedades elétricas. São usados em uma variedade de aplicações, incluindo a medição de componentes elétricos em equipamentos eletrônicos, a análise de circuitos

elétricos e eletrônicos, e a caracterização de materiais em aplicações de ressonância magnética nuclear (RMN).

Os medidores LRC funcionam medindo a impedância do circuito em diferentes frequências, usando um sinal de teste de frequência variável. A partir das medidas de impedância, é possível calcular as propriedades elétricas do circuito, como a capacitância e a indutância. Existem diferentes tipos de medidores LRC, incluindo os medidores manuais, que exigem a seleção manual dos componentes do circuito, e os medidores automáticos, que utilizam uma varredura automática de frequência e fornecem resultados mais precisos e rápidos.

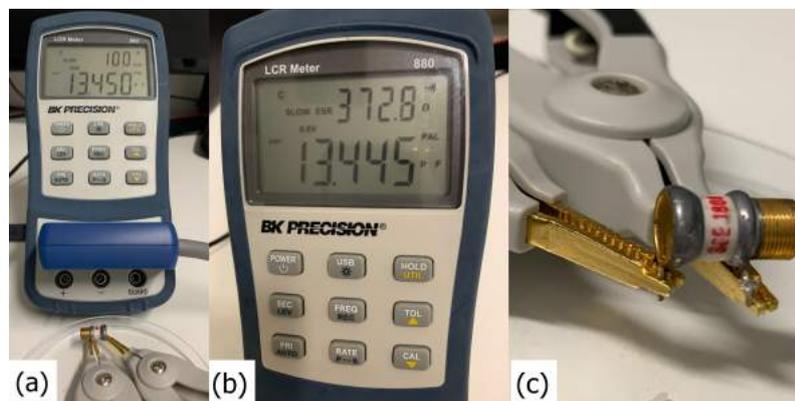


Figura 4.1: No conjunto de imagens é possível ver o medidor RLC modelo 880 fabricado pela BK Precision e um capacitor variável conectado ao medidor via pontas Kelvin sendo ajustado para operar em 13,5 PF (conforme simulações realizadas). (a) medidor conectado ao capacitor variável; (b) display do medidor onde podemos visualizar os parâmetros usados na medida ESR; (c) pontas de Kelvin conectadas aos pinos do capacitor variável. Imagens produzidas no CBPF.

A medida foi realizada utilizando pontas Kelvin para medição à 4 fios, com 5 terminais, sendo um deles o terminal de guarda que elimina ruído, aumentando a precisão das medidas (figura 4.1). Utilizamos o modo paralelo e frequência máxima 100kHz por serem capacitâncias baixas. A precisão indicada pelo fabricante é de 0,1 por cento para capacitância. O capacitor fixo e o valor da resistência em série (ESR) dos capacitores também foram medidos.

Durante a medida os capacitores variáveis foram ajustados para a capacitância

indicada nas simulações, cujos valores de operação simulados são, respectivamente: 13.5pF e 12.3pF. Os componentes foram adicionados ao circuito já ajustados. Ao ligarmos a sonda ao analisador de rede, teste seguinte, o sinal obtido para a frequência de operação projetada já estava otimizado, necessitando apenas um pequeno ajuste para casar a impedância.

4.1.2 Resistência

A resistividade é uma propriedade importante em circuitos RLC para espectroscopia de RMN, pois influencia a largura de banda da ressonância. Uma alta resistividade no fio da bobina pode causar uma dissipação excessiva de energia na forma de calor. Por outro lado, uma baixa resistividade pode aumentar a largura de banda da ressonância e diminuir a sensibilidade da medição [45].

Portanto, na espectroscopia de RMN, é importante escolher um material com resistividade adequada para minimizar as perdas de energia e maximizar a sensibilidade da medição. Além disso, o circuito RLC deve ser projetado de forma a minimizar a resistência elétrica e maximizar a indutância e a capacitância, a fim de obter um bom fator de qualidade [71].

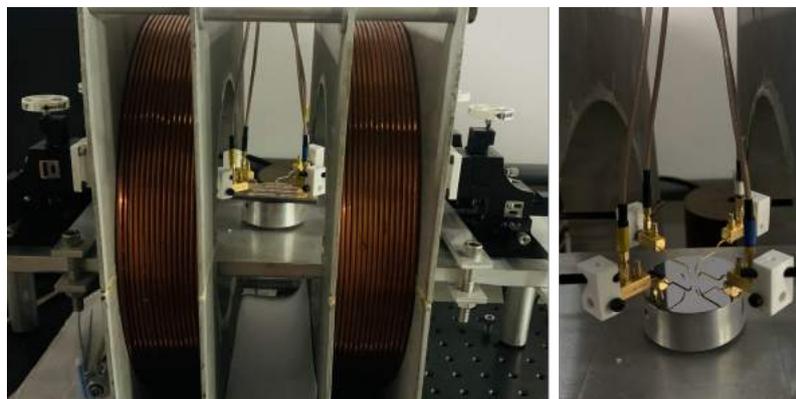


Figura 4.2: Aparato experimental pra realização de medida de resistência à quatro fios realizada com analisador de parâmetros B1505A da Keysight. Imagens produzidas no CBPF.

Para a medida de resistividade utilizamos o aparato experimental conectado ao analisador da potência modelo B1505A fabricado pela Keysight (vide fig. 4.2), adequado para caracterizar dispositivos de alta potência, desempenha função dupla de traçador de curvas e analisador de parâmetros de semicondutores.

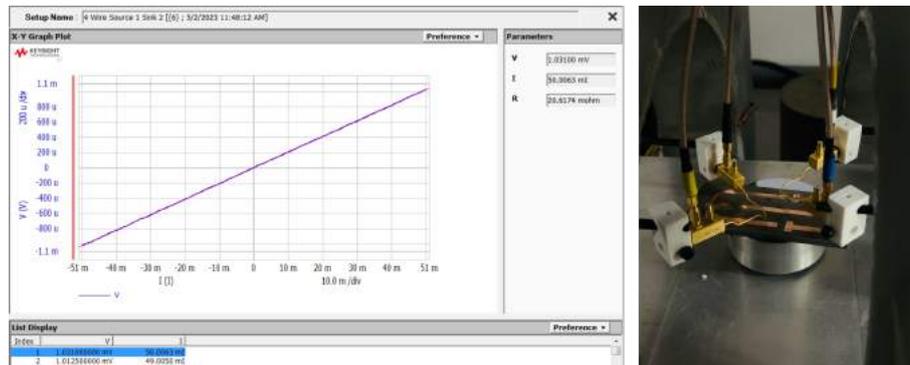


Figura 4.3: É possível visualizarmos os parâmetros à esquerda e à direita uma vista lateral que possibilita visualizarmos a posição que foi adotada para as pontas nesta a medida. Imagens produzidas no CBPF.

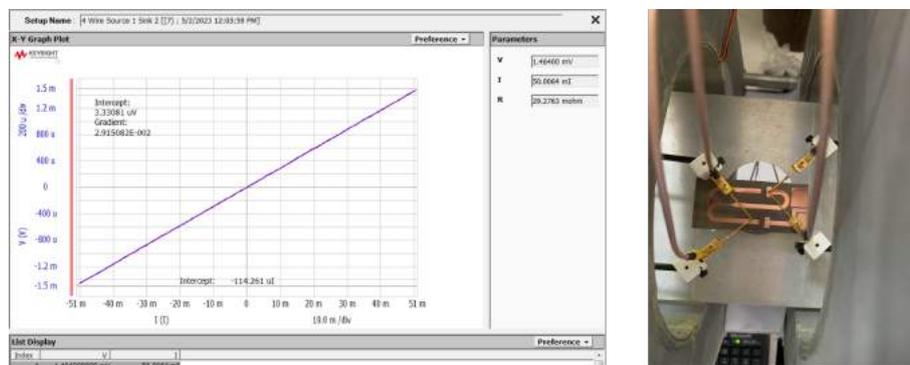


Figura 4.4: Na imagem acima temos a medida do segundo ponto, à esquerda o gráfico e seus parâmetros respectivos e à direita vista superior que possibilita a visualização da posição adotada para as pontas nesta medida. Imagens produzidas no CBPF.

Nas medidas realizadas encontramos os parâmetros listados na tabela 4.1

Tabela 4.1: Medida de resistividade

Medida	Tensão (V)	Corrente (I)	Resistência (R)
1	1.03100mV	50.0063mA	20.6174mohm
2	1.46400mV	50.0064mA	29.2763mohm

4.1.3 Ajuste de sintonia

Um analisador de rede é um equipamento utilizado para medir características de circuitos elétricos e eletrônicos em alta frequência, como impedância, fase, fator Q, transmissão e reflexão de sinais. A frequência de ressonância do circuito depende das suas características físicas, tais como: indutância, capacitância e resistência. Essas características podem variar de acordo com a geometria e o material do circuito.

Para medir a transmissão e reflexão do sinal utilizamos o analisador de rede N9923A da *Keysight*. Ele é capaz de medir a magnitude e a fase de sinais de RF em um intervalo de frequência de até 4 GHz.

Para caracterizar a sonda, conectou-se a ela o analisador de rede através de um cabo coaxial. Em seguida, o analisador foi configurado para realizar as medições de reflexão da sinal. Conforme pode ser visualizado na figura 4.5. Realizamos também essa mesma medida nas sondas comerciais fabricadas pela Varian e pela Bruker respectivamente (vide fig. 4.6).

4.2 Sintonia no console

O aparato experimental é composto por um magneto fabricado pela Varian (fig. 4.7) e um sistema de processamento construído pela Bruker. A sequência para a realização do teste com o console se inicia com a inserção da sonda dentro do magneto e conexão com o console através do cabo coaxial que será plugado no conector localizado na base da sonda, ver figura 4.8. Este por sua vez esta diretamente interligado com o microressonador através de um cabo semi rígido que segue pelo centro da sonda, alocado dentro do tubo interno de inox cujo a principal função é garantir que este cabo permaneça livre de interferências físicas desde a base até o microressonador evitando assim problemas de interrupção de sinal

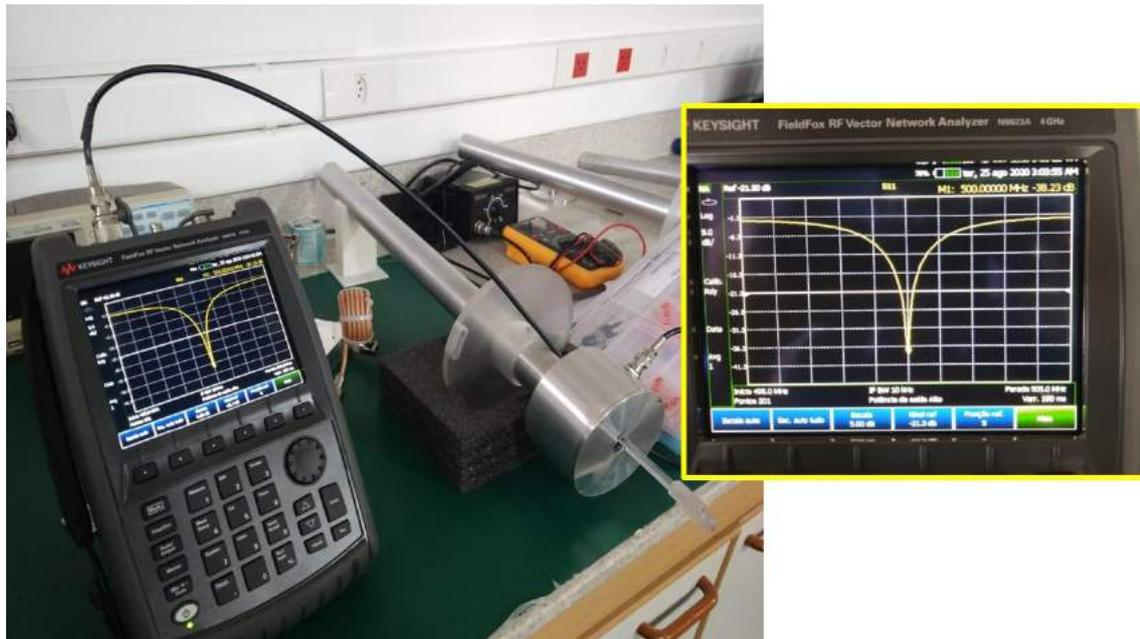


Figura 4.5: Medições de transmissão/reflexão realizadas com analisador de RF. Imagens produzidas no CBPF.

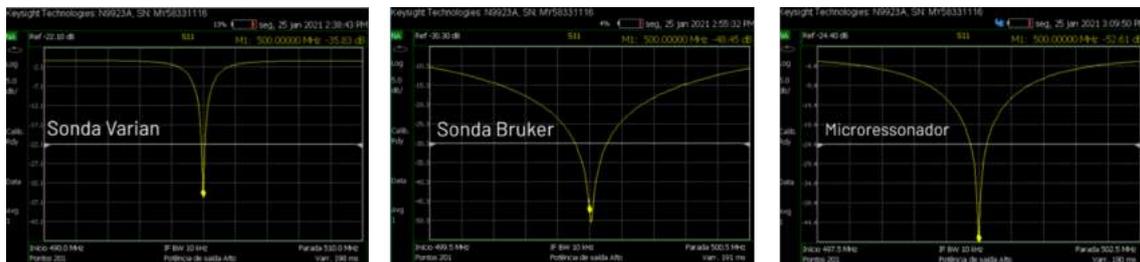


Figura 4.6: Da esquerda para direita temos as medidas de reflexão do sinal, realizadas nas sondas: Varian, Bruker e Microressonador com analisador de rede N9923A da Keysight. Imagens produzidas no CBPF.

(detalhado no capítulo 3). A sintonia é realizada na sonda, via hastes de ajustes. *Matching* e *Tunning* são manipulados alternadamente pelo usuário até que haja o acoplamento do sinal entre o espectrômetro e o microressonador (casamento de impedância 50 ohms) e a frequência de ressonância seja ajustada, todo o processo é monitorado e realizado em consonância com o console da Bruker. No *software* é possível acompanhar a quantidade de sinal refletido e a sintonia da frequência.

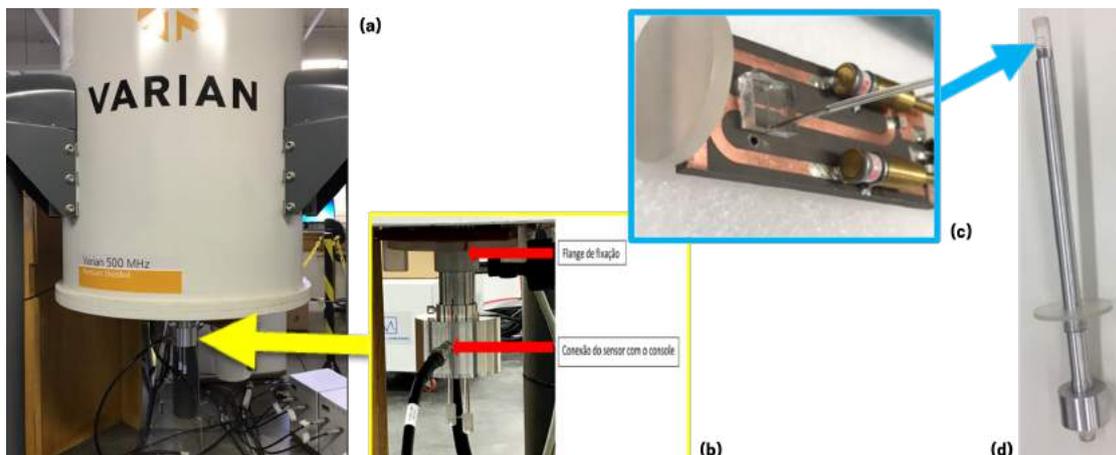


Figura 4.7: (a) o magneto de 11.7 teslas instalado no laboratório de RMN do CBPF, ele é o responsável pelo campo externo; (b) sonda conectada ao magneto (fixada pelo flange); (c) circuito e acima o circuito com o dispositivo de microfluídica integrado; (d) corpo da sonda totalmente montado e aberto onde podemos ver o sensor exposto.

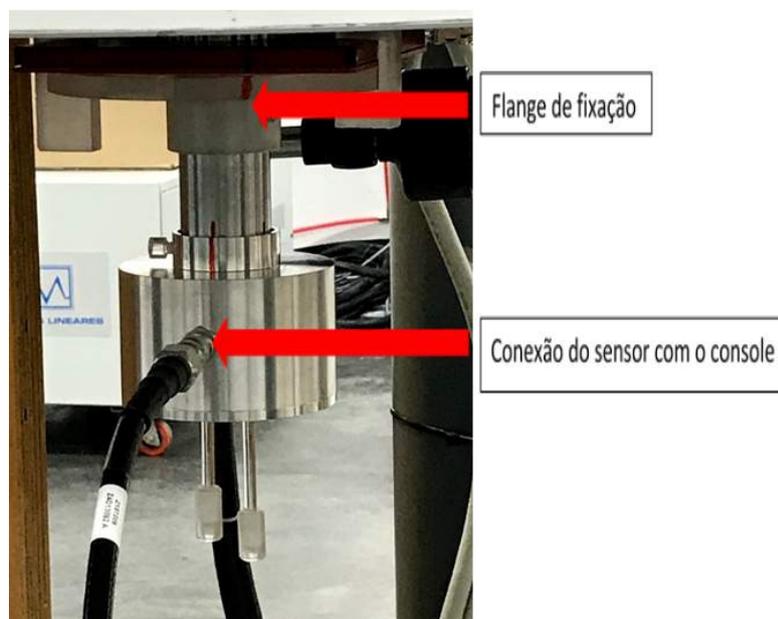


Figura 4.8: Destaque para o flange de fixação e para a interligação do sensor ao console do espectrômetro.

4.3 Medidas

4.3.1 Medidas em alto campo com capilar

As medidas aqui apresentadas foram realizadas utilizando capilares. Os resultados obtidos das medidas, serão mostrados nas figuras 4.9 e 4.10. Foram realizados testes de desempenho em alto campo de amostras de 20 % H₂O diluída em 80% de D₂O com um volume menor que 50 nanolitros (vide figura 4.9), em seguida realizamos medidas de sacarose diluída em H₂O com volume menor que 50 nanolitros e aproximadamente 2.6 nanomol de moléculas no volume ativo (ver fig.: 4.10).

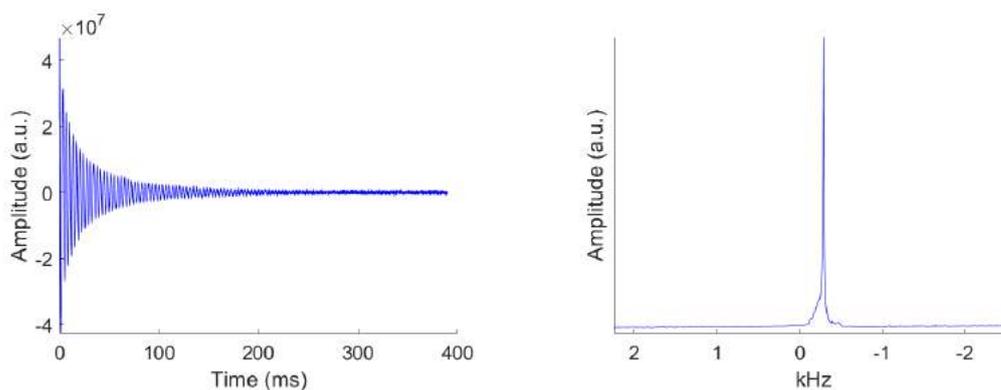


Figura 4.9: Medida realizada com a sonda fabricada. Amostra: 20% H₂O diluído em 80% D₂O, medida em alto campo (11.7 T) e sintonizada em 500 MHz. Do lado esquerdo temos o FID e do lado direito temos a FFT (espectro). Imagem produzida no CBPF.

4.3.2 Medidas em alto campo com o dispositivo de microfluídica

Realizamos as primeiras medidas utilizando um dispositivo de microfluídica fabricado com PDMS. Após sequência de calibração e shimming medimos amostras de sacarose em diferentes concentrações. Foi possível observarmos uma

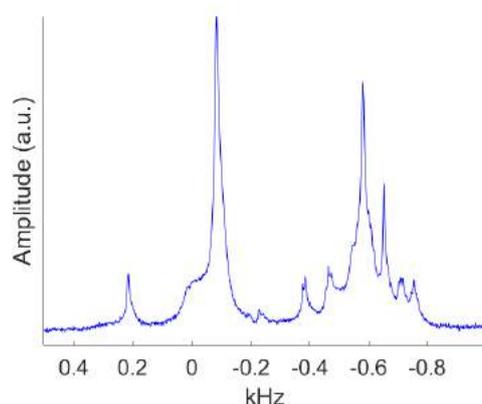


Figura 4.10: Medida de sacarose diluída em H₂O realizada no laboratório de RMN do CBPF. Imagem produzida no CBPF.

significativa contribuição do PDMS nos resultados obtidos, foram utilizadas sequencias de pulsos que possibilitaram filtrarmos grande parte do sinal indesejado na maioria dos casos. Em contrapartida ainda assim foi possível avaliarmos a resolução e a sensibilidade da sonda fabricada. Nos resultados obtidos foi possível identificarmos todos os picos característicos do espectro de sacarose.

Foram realizados diversas medidas com diferentes métodos e tipos de amostras. Foi possível fazer uma avaliação preliminar da resolução obtida com a sonda.

Na figura 4.11 temos as medidas realizadas utilizando um dispositivo de microfluídica, na primeira imagem à esquerda temos o dispositivo de microfluídica e seus respectivos volumes de referência, ao centro uma medida realizada com o dispositivo vazio, é possível observarmos um sinal característico que atribuímos ao PDMS, material de fabricação do dispositivo, por fim, à direita uma medida realizada com amostra nesta última medida realizada é possível observarmos no gráfico o sinal da amostra e o sinal atribuído ao dispositivo de microfluídica.

Para remover a contribuição do sinal atribuído ao dispositivo aplicamos um filtro em T₂ e seguimos com o procedimento de calibração. A calibração foi realizada utilizando uma amostra com 100 de água, encontramos o pulso de 90° em aproximadamente 8ms e 4 watts de potência, ver figura 4.12.

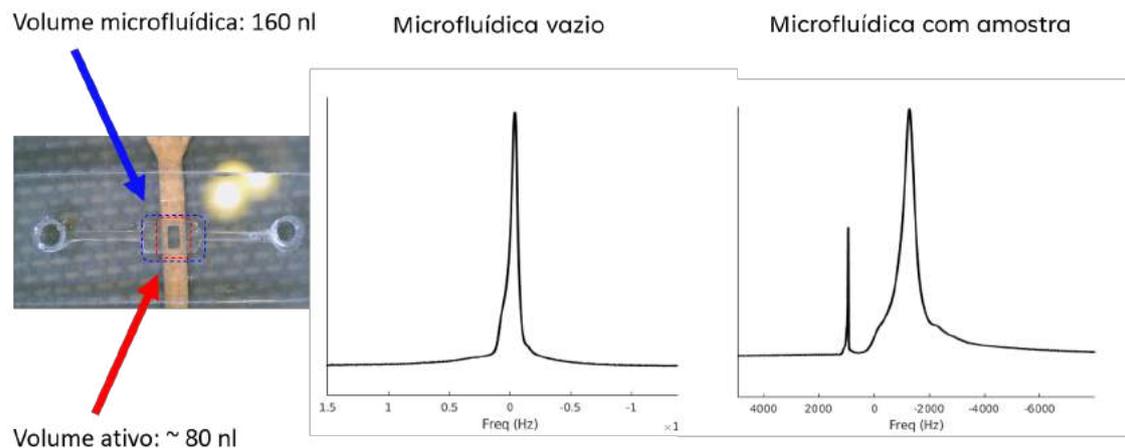


Figura 4.11: À esquerda dispositivo de microfluídica integrado ao microressonador, em destaque o *microslot*, ao centro, medida realizada com dispositivo vazio e à direita sinal obtido da microfluídica e da amostra.

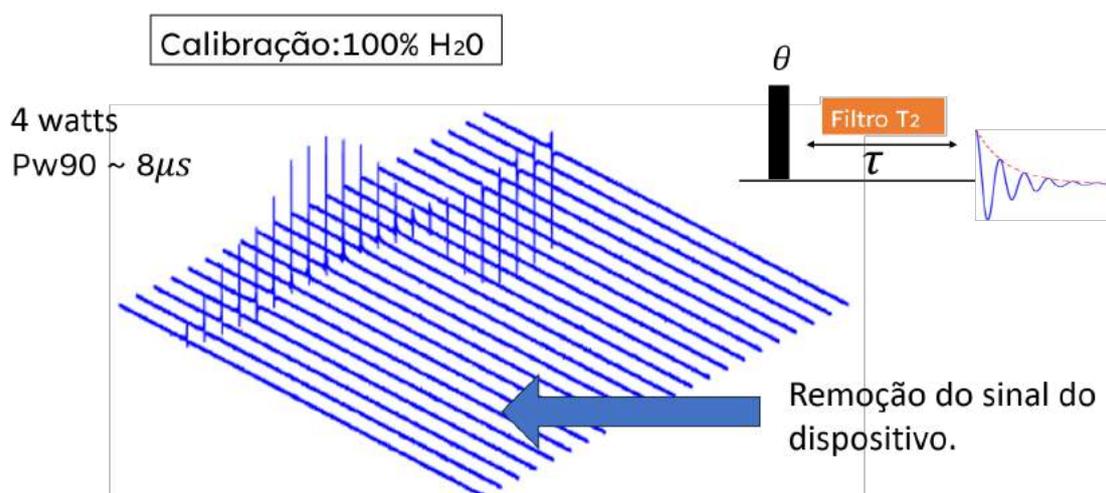


Figura 4.12: Tratamento do sinal: filtro de T2 para remoção do sinal do PDMS.

Finalizado o procedimento de calibração, realizamos o procedimento de shimming por cerca de 30 minutos e aplicamos um eco de spin. Com isto obtivemos os resultados explicitados na figura 4.13.

Para validação, realizamos também medidas de amostras com sacarose. Aplicando a mesma sequência de pulsos anterior, obtivemos apenas o sinal da água. Passamos então à utilizar uma nova sequência, conhecida com sequência de PROJECT, esta sequência de pulsos refocaliza o acoplamento J. Desta forma conseguimos visualizar

o sinal da sacarose embora não tenhamos conseguido eliminar por completo o sinal do dispositivo, vide figura 4.14.

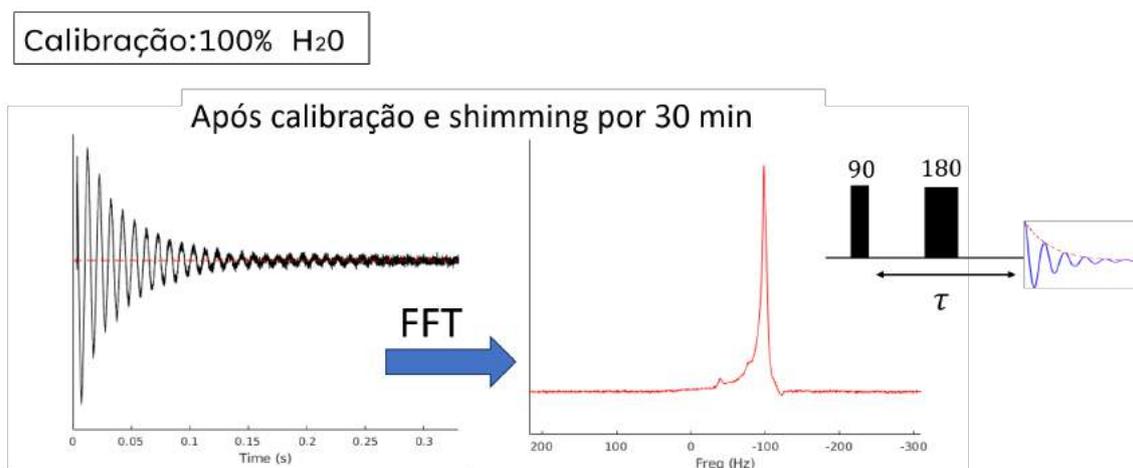


Figura 4.13: Tratamento do sinal: Calibração, shimming eco de spin.

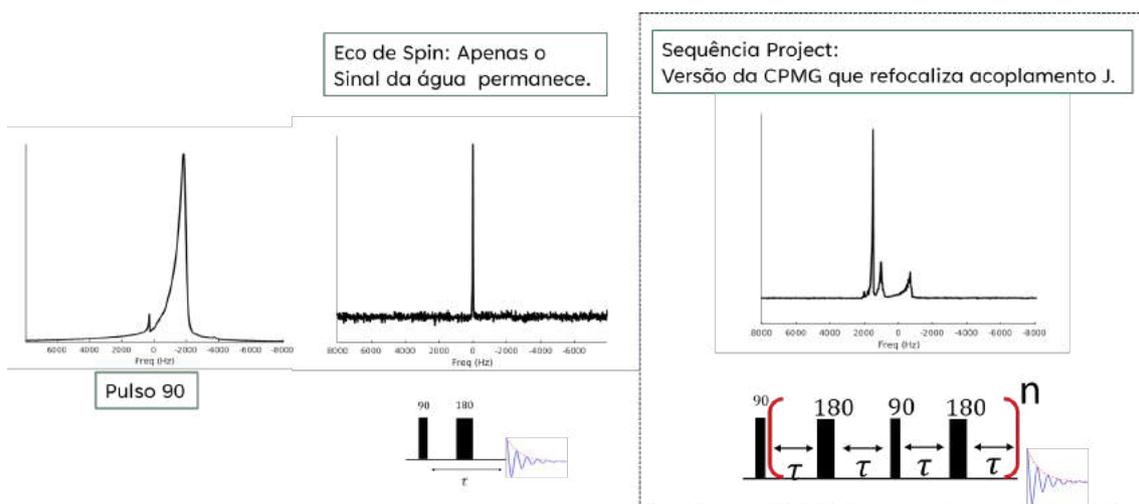


Figura 4.14: Tratamento do sinal: Sequência PROJECT

4.3.3 Medidas de amostras de sacarose

Seguindo com a mesma sequência de pulsos (PROJECT), figura 4.14, foram realizados mais testes com diferentes concentrações de sacarose. Com uma concentração de aproximadamente 80 nanomol foi possível observarmos picos mais bem definidos, figura 4.15. Afim de compararmos com uma sonda comercial, amplamente utilizada, fizemos a mesma medida porém desta vez com um volume de 300 micromol.

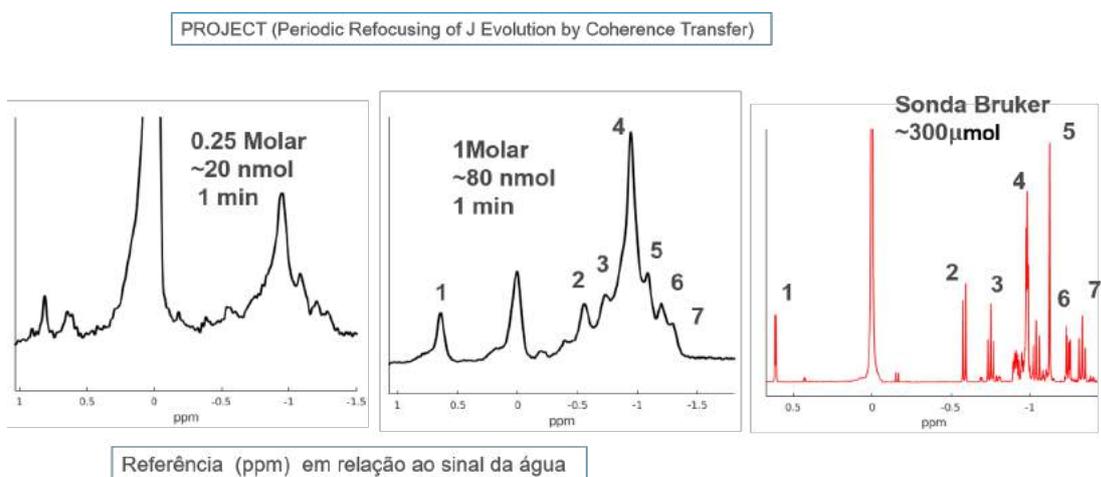


Figura 4.15: Medidas com diferentes concentrações e volumes de sacarose.

Por fim analisamos as medidas realizadas com o dispositivos de microfluídica comparando-as com as medidas realizadas com o capilar, figura 4.16.

Geometria dos dispositivos: Foi realizada uma sequência de medidas com dispositivos de microfluídica com geometria diferente da inicialmente utilizada; Nas primeiras medidas realizadas com dispositivo de 2,0 x 0,8mm o resultado foi muito similar ao obtido nas medidas que realizamos nesse segundo ciclo utilizando dispositivos de 4,0 x 1,6mm, conforme pode ser observado na figura 4.17.

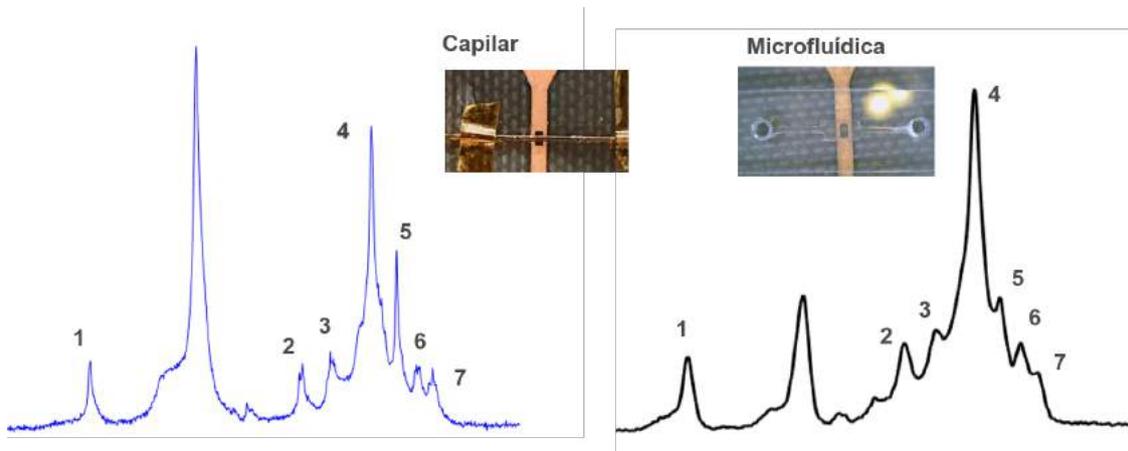


Figura 4.16: À esquerda temos uma medida realizada utilizando um capilar como porta amostras e à direita a mesma medida realizada com um dispositivo de microfluídica utilizado como porta amostras. Em ambos os casos foi utilizada a mesma amostra.

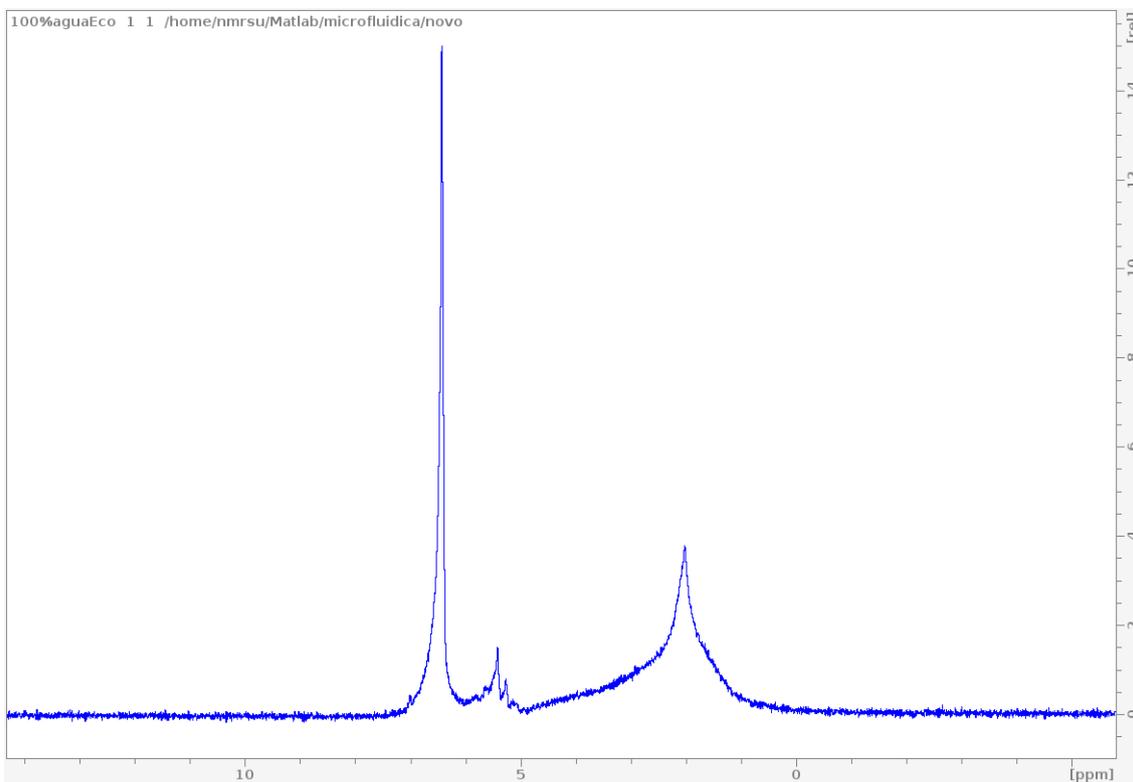


Figura 4.17: Medida realizada com um dispositivo de microfluídica 4,0 x 1,6mm

4.3.4 Medidas T2

Iniciamos este novo ciclo com medidas de T2, vide figura 1, trabalhamos com a sequência CPMG e obtivemos bons resultados, conforme já era esperado.

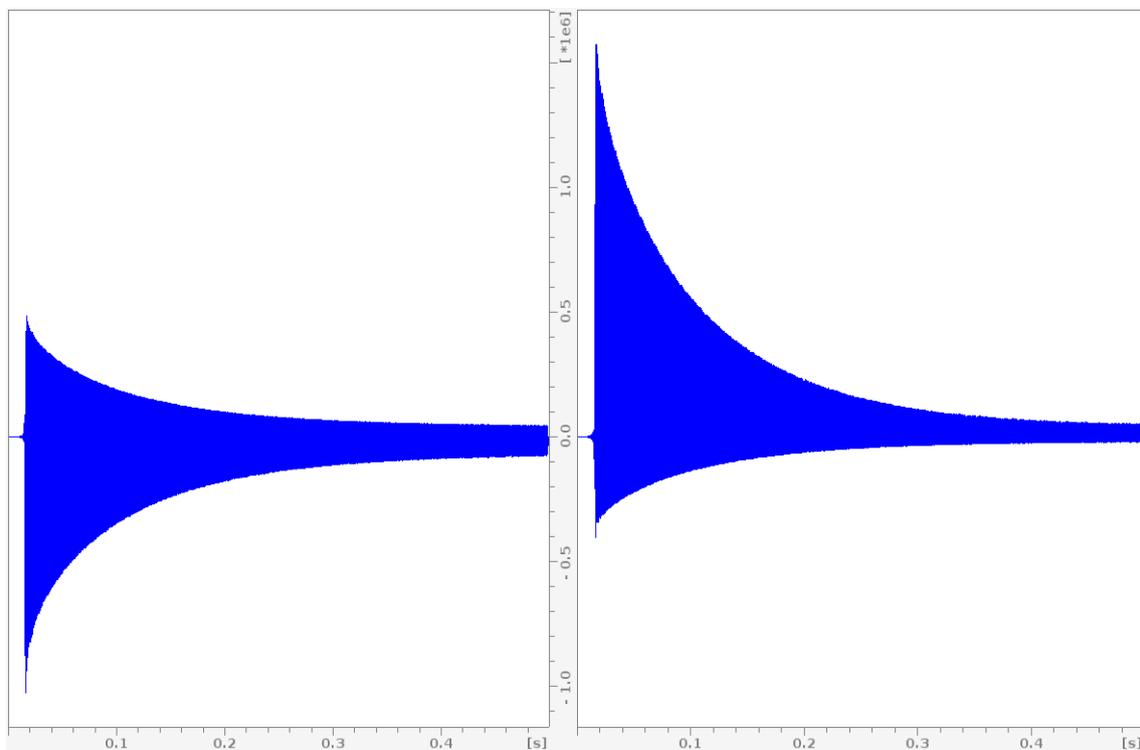


Figura 4.18: Medida de T2 - CPMG

4.3.5 Medidas de amostras de flúor

O teste inicial foi sintonizar a sonda em 470MHz (fig. 4.19) para realizarmos medidas de amostras que continham flúor. Identificamos um sinal de background que foi atribuído ao dielétrico da placa de circuito utilizada para fabricar o microressonador. Independente do background é possível observarmos o sinal do flúor, vide figura 4.20.

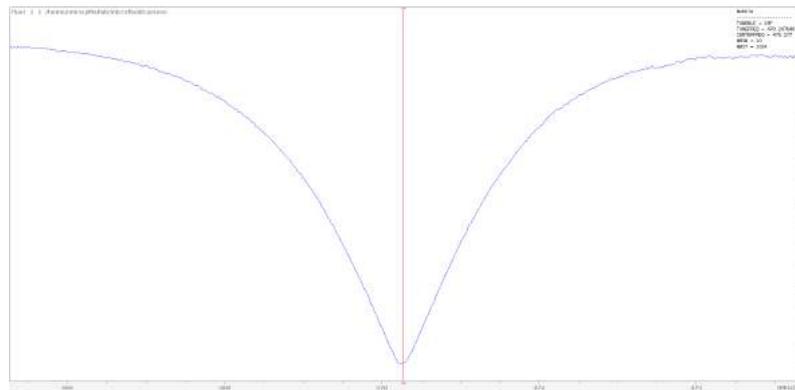


Figura 4.19: Flúor - Sintonizado em 470MHz

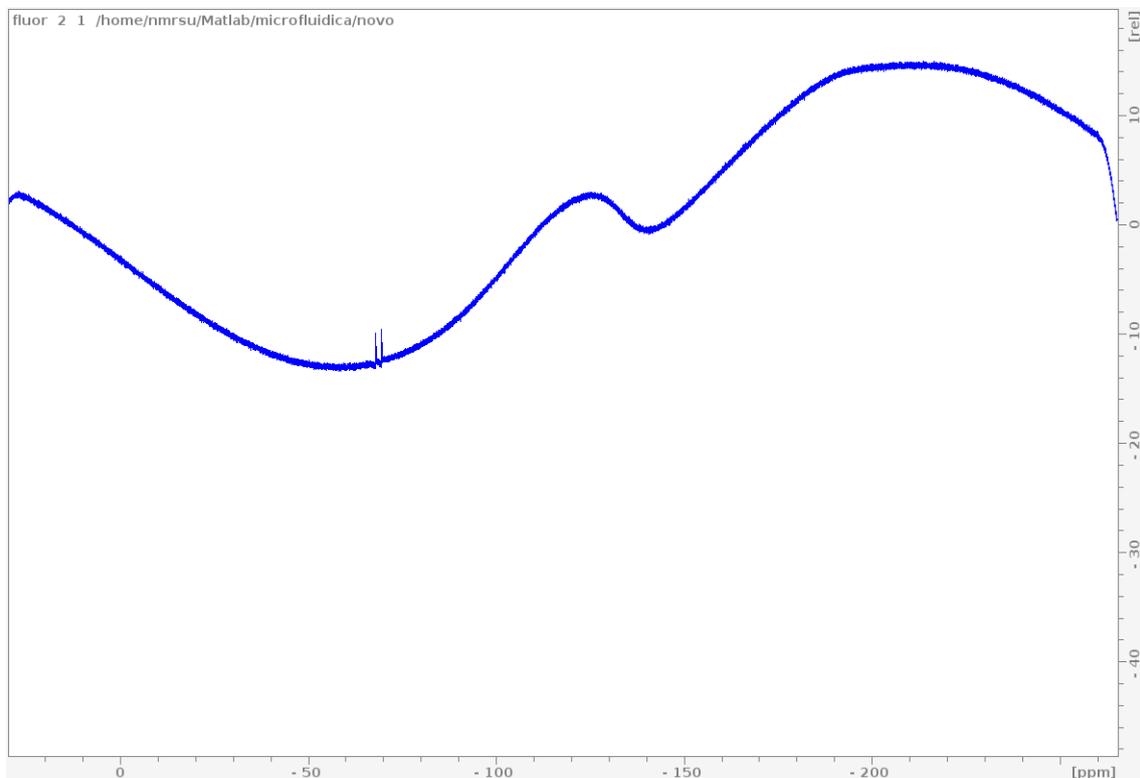


Figura 4.20: Background e sinal do flúor

Após tratamento do sinal obtivemos o espectro observado na figura 4.21 onde é possível observarmos um par de singletos.

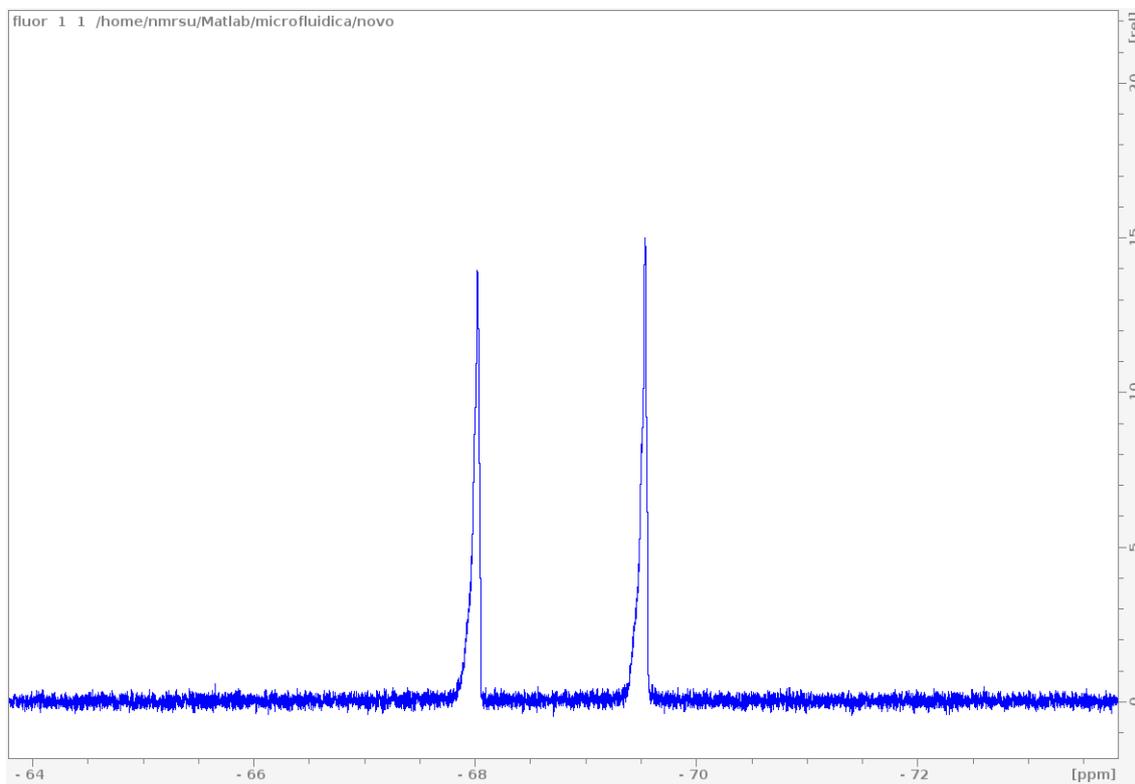


Figura 4.21: Flúor - Medida de amostra com flúor.

Capítulo 5

Considerações Finais

O principal objetivo deste trabalho era a construção de uma sonda para análise de amostras com volumes nanométricos, para isto, conforme descrito no capítulo 3, foi desenvolvido, fabricado e validado um microressonador planar via prototipação mecânica semi automatizada, método que se mostrou extremamente eficaz para redução de tempo de fabricação e linearidade no resultado final obtido. Podemos afirmar que este método de fabricação pode ser usado para este tipo de microressonadores dentro do limite operacional do equipamento. Além do microressonador fabricamos todo aparato experimental necessário para integra-lo com o espectrômetro de 11.7 T instalado no laboratório de RMN do CBPF.

Resultados muito promissores que foram observados, no capítulo 4, obtidos com a sonda fabricada. Estes resultados demonstram a operacionalidade do microressonador visto que foi possível realizarmos a caracterização de amostras padrão e comparando-as com outras medidas realizadas, com outras sondas, é possível avaliarmos que a sonda está operando conforme esperado.

Além da sonda, trabalhamos no desenvolvimento de dispositivos de microfluídica que possivelmente resolverão o problema de posicionamento das amostras

possibilitando medidas com maior repetibilidade e conseqüentemente maior confiabilidade.

Como perspectiva de melhoria pontual de aspectos relacionados à operação da sonda, faz-se necessário a implementação de sensores complementares que visam fornecer mais informações à respeito das condições em que as medidas estão sendo realizadas, ou seja, detalhes das características do ambiente que as amostras estiveram expostas no processo de medição, como por exemplo monitorar a temperatura.

Espera-se produzir novos microressonadores com estes sensores adicionais integrados a sonda, até o presente momento foram realizados apenas testes preliminares de prototipagem porém os resultados foram satisfatórios o que cria expectativas positivas em relação as novas fabricações planejadas.

Além disto, automatizar o processo de troca de amostras tornando a sonda apta à realizar medidas on-line será também um desafio futuro tal como o uso desta sonda em aplicações de Petrofísica tais como estudo da interação entre fluidos e diferentes tipos de rochas, estudo de microporosidade e nano-porosidade, estudo do comportamento de um fluido em espaços confinados e medidas de contaminação de flúor.

Referências Bibliográficas

- [1] Felix Bloch. Nuclear induction. *Physical review*, 70(7-8):460, 1946.
- [2] Edward M Purcell, Henry Cutler Torrey, and Robert V Pound. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Physical review*, 69(1-2):37, 1946.
- [3] Carmen J Giunta and Vera V Mainz. Discovery of nuclear magnetic resonance: Rabi, purcell, and bloch. In *Pioneers of magnetic resonance*, pages 3–20. ACS Publications, 2020.
- [4] Douglas A Skoog, F James Holler, and Stanley R Crouch. *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning, 2017.
- [5] Michael A Wilson. *NMR techniques & applications in geochemistry & soil chemistry*. Elsevier, 2013.
- [6] André Alves de Souza. *Estudo de propriedades petrofísicas de rochas sedimentares por Ressonância Magnética Nuclear*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2012.
- [7] Frederico Bastos Schuab. *Integração do Perfil De Ressonância Magnética Nuclear (RMN) com resultados de ensaios de laboratório em reservatórios carbonáticos*. PhD thesis, Universidade Estadual de Campinas, 2015.

- [8] Ana Paula Justino Soares. *Influência da molhabilidade da rocha na recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.
- [9] Bruno Chencarek, Moacyr do Nascimento, Alexandre M Souza, Ivan S Oliveira, and Maury D Correia. Process for production and characterization of synthetic rocks with controlled porosity for applications in petrophysics by high and low field nmr. *Notas Técnicas (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Online)*, 8(1):1–16, 2018.
- [10] José Leão de Luna, Fábio André Perosi, Mariléa Gomes dos Santos Ribeiro, Leonardo Borghi, and Andre Souza. Particionamento da porosidade por rmn aplicada na avaliação da permeabilidade, saturação irreduzível de água e resistividade elétrica de coquinas da formação morro do chaves. *Anuário do Instituto de Geociências*, 41(2):614–622, 2019.
- [11] James Eills, Dmitry Budker, Silvia Cavagnero, Eduard Y Chekmenev, Stuart J Elliott, Sami Jannin, Anne Lesage, Jorg Matysik, Thomas Meersmann, Thomas Prisner, et al. Spin hyperpolarization in modern magnetic resonance. *Chemical Reviews*, 123(4):1417–1551, 2023.
- [12] AG Webb. Microcoil nuclear magnetic resonance spectroscopy. *NMR Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis*, pages 83–130, 2008.
- [13] Nan Sun, Tae-Jong Yoon, Hakho Lee, William Andress, Ralph Weissleder, and Donhee Ham. Palm nmr and 1-chip nmr. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 46(1):342–352, 2010.
- [14] Sergey S Zalesskiy, Ernesto Danieli, Bernhard Blumich, and Valentine P Ananikov. Miniaturization of nmr systems: Desktop spectrometers, microcoil spectroscopy, and “nmr on a chip” for chemistry, biochemistry, and industry. *Chemical reviews*, 114(11):5641–5694, 2014.

- [15] Jan G. Korvink, Neil MacKinnon, Vlad Badilita, and Mazin Jouda. “small is beautiful” in nmr. *Journal of Magnetic Resonance*, 306:112–117, 2019.
- [16] Yael Maguire, Isaac L. Chuang, Shuguang Zhang, and Neil Gershenfeld. Ultra-small-sample molecular structure detection using microslot waveguide nuclear spin resonance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(22):9198–9203, 2007.
- [17] Hakho Lee, Eric Sun, Donhee Ham, and Ralph Weissleder. Chip-nmr biosensor for detection and molecular analysis of cells. *Nature medicine*, 14(8):869–874, 2008.
- [18] Hans Georg Krojanski, Jorg Lambert, Yilmaz Gerikalan, Dieter Suter, and Roland Hergenroder. Microslot nmr probe for metabolomics studies. *Analytical chemistry*, 80(22):8668–8672, 2008.
- [19] Raluca M Fratila and Aldrik H Velders. Small-volume nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Annual review of analytical chemistry*, 4:227–249, 2011.
- [20] Ayten Kalfe, Ahmad Telfah, Jorg Lambert, and Roland Hergenroder. Looking into living cell systems: planar waveguide microfluidic nmr detector for in vitro metabolomics of tumor spheroids. *Analytical chemistry*, 87(14):7402–7410, 2015.
- [21] J Bart, AJ Oosthoek-de Vries, K Tijssen, JWG Janssen, PJM Van Bentum, JGE Gardeniers, and APM Kentgens. In-line nmr analysis using stripline based detectors. In *Proc. 14th Int. Conf. on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences*, pages 2086–8, 2010.
- [22] Fabiana Diuk de Andrade and Luiz Alberto Colnago. Uso da rmn como um sensor online em processos industriais. *Química Nova*, 35:2019–2024, 2012.

- [23] Yael G Maguire. *Microslots: scalable electromagnetic instrumentation*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2004.
- [24] PJM Van Bentum, JWG Janssen, APM Kentgens, J Bart, and Johannes GE Gardeniers. Stripline probes for nuclear magnetic resonance. *Journal of Magnetic Resonance*, 189(1):104–113, 2007.
- [25] Yael Maguire, Isaac L Chuang, Shuguang Zhang, and Neil Gershenfeld. Ultra-small-sample molecular structure detection using microslot waveguide nuclear spin resonance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(22):9198–9203, 2007.
- [26] Ying Chen, Hardeep S Mehta, Mark C Butler, Eric D Walter, Patrick N Reardon, Ryan S Renslow, Karl T Mueller, and Nancy M Washton. High-resolution microstrip nmr detectors for subnanoliter samples. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(41):28163–28174, 2017.
- [27] Guilherme Uhlig. *Construção de uma sonda Microslot para Experimentos com Ressonância Magnética Nuclear*. PhD thesis, dissertação de mestrado, CBPF, 2017.
- [28] Ángel Ríos, Mohammed Zougagh, and Mónica Avila. Miniaturization through lab-on-a-chip: Utopia or reality for routine laboratories? a review. *Analytica chimica acta*, 740:1–11, 2012.
- [29] C Massin, F Vincent, A Homsy, K Ehrmann, G Boero, P.-A Besse, A Daridon, E Verpoorte, N.F de Rooij, and R.S Popovic. Planar microcoil-based microfluidic nmr probes. *Journal of Magnetic Resonance*, 164(2):242–255, 2003.
- [30] Jacob Bart. Stripline-based microfluidic devices for high-resolution nmr spectroscopy. *Wöhrmann Print Service*, pages 12–20, 2009.

- [31] Vladimír Mlynárik. Introduction to nuclear magnetic resonance. *Analytical Biochemistry*, 529:4–9, 2017. Introduction to in vivo Magnetic Resonance Spectroscopy (MRS): A method to non-invasively study metabolism.
- [32] David G Gadian. *Nuclear magnetic resonance and its applications to living systems*. Clarendon Press, 1982.
- [33] F David Doty. Probe design and construction. *Encyclopedia of NMR*, 6(2):3753–3762, 1996.
- [34] F. David Doty. *Probe Design and Construction*, chapter 00. John Wiley & Sons, Ltd, 2015.
- [35] Ivan S Oliveira. *Física Moderna para Iniciados, Interessados e Aficionados. v. 1 e v. 2*. São Paulo: Livraria da Física, 2006.
- [36] C.P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*, chapter 00. Springer Berlin Heidelberg, 1996.
- [37] SE Barnes and S Maekawa. Generalization of faraday’s law to include nonconservative spin forces. *Physical review letters*, 98(24):246601, 2007.
- [38] Eiichi Fukushima. *Experimental pulse NMR: a nuts and bolts approach*. CRC Press, 2018.
- [39] D.I. Hoult and N.S. Ginsberg. The quantum origins of the free induction decay signal and spin noise. *Journal of Magnetic Resonance*, 148(1):182–199, 2001.
- [40] Springer. *Free Induction Decay*, chapter 12. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [41] Michael E Lacey, Raju Subramanian, Dean L Olson, Andrew G Webb, and Jonathan V Sweedler. High-resolution nmr spectroscopy of sample volumes from 1 nl to 10 μ l. *Chemical reviews*, 99(10):3133–3152, 1999.

- [42] Manvendra Sharma and Marcel Utz. Modular transmission line probes for microfluidic nuclear magnetic resonance spectroscopy and imaging. *Journal of Magnetic Resonance*, 303:75–81, 2019.
- [43] Nian Wu, Timothy L Peck, Andrew G Webb, Richard L Magin, and Jonathan V Sweedler. 1h-nmr spectroscopy on the nanoliter scale for static and online measurements. *Analytical Chemistry*, 66(22):3849–3857, 1994.
- [44] Paul Horowitz and Winfield Hill. *The art of electronics*. Cambridge university press Cambridge, 2002.
- [45] Andrei Grebennikov. *RF and microwave power amplifier design*. McGraw-Hill Education, 2015.
- [46] Timothy L Peck, Richard L Magin, and Paul C Lauterbur. Design and analysis of microcoils for nmr microscopy. *Journal of Magnetic Resonance, Series B*, 108(2):114–124, 1995.
- [47] Darko Kajfez and Eugene J Hwan. Q-factor measurement with network analyzer. *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, 32(7):666–670, 1984.
- [48] D Kajfez, S Chebolu, MR Abdul-Gaffoor, and AA Kishk. Uncertainty analysis of the transmission-type measurement of q-factor. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 47(3):367–371, 1999.
- [49] QW Zhang, Huiming Zhang, KV Lakshmi, DK Lee, CH Bradley, and RJ Wittebort. Double and triple resonance circuits for high-frequency probes. *Journal of Magnetic Resonance*, 1(132):167–171, 1998.
- [50] C Massin, G Boero, F Vincent, J Abenhaim, P-A Besse, and RS Popovic. High-q factor rf planar microcoils for micro-scale nmr spectroscopy. *Sensors and Actuators A: Physical*, 97:280–288, 2002.

- [51] Martin Suefke, Alexander Liebisch, Bernhard Blümich, and Stephan Appelt. External high-quality-factor resonator tunes up nuclear magnetic resonance. *Nature physics*, 11(9):767–771, 2015.
- [52] J Bart, JWG Janssen, PJM Van Bentum, APM Kentgens, and Johannes GE Gardeniers. Optimization of stripline-based microfluidic chips for high-resolution nmr. *Journal of magnetic resonance*, 201(2):175–185, 2009.
- [53] Jan Korvink, Vlad Badilita, Dario Mager, Oliver Gruschke, Nils Spengler, Shyam Sundar Adhikari Parenky, Ulrike Wallrabe, and Markus Meissner. *Innovative Coil Fabrication Techniques for Miniaturized Magnetic Resonance Detectors*, chapter 5, pages 109–141. John Wiley Sons, Ltd, 2018.
- [54] Krzysztof Arkadiusz Michalski. Electromagnetic field computation in planar multilayers. *Encyclopedia of RF and microwave engineering*, 2005.
- [55] Dieter Suess, Josef Fidler, and Thomas Schrefl. Micromagnetic simulation of magnetic materials. *Handbook of Magnetic Materials*, 16:41–125, 2006.
- [56] S. Tumanski. *Magnetic Materials*, chapter 3. CRC Press, 2011.
- [57] Regis Almir Rohde. Metalografia preparação de amostras. *Laboratório de ensaios mecânicos. Universidade Regional Integrada do alto Uruguai e Missões*, 3^a Edição, Rio Grande do Sul, 2010.
- [58] Patrick Eduardo Moreira Guimarães. Otimização do processo de preparação metalográfica da liga de alumínio aa7075 para análise por difração de elétrons retroespalhados (ebds). *Universidade Estadual Paulista (Unesp)*, 2016.
- [59] Henrik Bruus. *Theoretical microfluidics*, volume 18. Oxford university press, 2007.

- [60] Leonardo B Schneider. *Desenvolvimento de um chip microfluídico para diagnósticos em saúde pública: prova de conceito*. PhD thesis, Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [61] Nam-Trung Nguyen, Steven T Wereley, and Seyed Ali Mousavi Shaegh. *Fundamentals and applications of microfluidics*. Artech house, 2019.
- [62] Jonathan Cottet and Philippe Renaud. Introduction to microfluidics. In *Drug Delivery Devices and Therapeutic Systems*, pages 3–17. Elsevier, 2021.
- [63] Marc J Madou. *Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization*. CRC press, 2002.
- [64] Patrick Tabeling. *Introduction to microfluidics*. Oxford University Press on Demand, 2005.
- [65] Jeong Bong Lee, Kyung-Hak Choi, and Koangki Yoo. Innovative su-8 lithography techniques and their applications. *Micromachines*, 6(1):1–18, 2014.
- [66] Yolanda H Tennico, Myra T Koesdjojo, Saki Kondo, David T Mandrell, and Vincent T Remcho. Surface modification-assisted bonding of polymer-based microfluidic devices. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143(2):799–804, 2010.
- [67] Bingyan Jiang, Hongyu Guo, Dan Chen, and Mingyong Zhou. Microscale investigation on the wettability and bonding mechanism of oxygen plasma-treated pdms microfluidic chip. *Applied Surface Science*, 574:151704, 2022.
- [68] Alexandra Borók, Kristóf Laboda, and Attila Bonyár. Pdms bonding technologies for microfluidic applications: A review. *Biosensors*, 11(8):292, 2021.

- [69] Jaemook Lim, Byeonghwa Goh, Weihao Qu, Youngchan Kim, Joonmyung Choi, and Sukjoon Hong. Adhesive-free bonding of pi/pdms interface by site-selective photothermal reactions. *Applied Surface Science*, 571:151123, 2022.
- [70] Michael Shearn, Xiankai Sun, M David Henry, Amnon Yariv, and Axel Scherer. *Advanced plasma processing: etching, deposition, and wafer bonding techniques for semiconductor applications*. InTech New York, 2010.
- [71] Richard J Collier and A Douglas Skinner. *Microwave measurements*, volume 12. IET, 2007.