

PRIMENA IMPEDANSNE SPEKTROSKOPIJE ZA ANALIZU UTICAJA ETARSKIH ULJA NA PROVODNE STRUKTURE FABRIKOVANE NA PAPIRNOJ OSNOVI**IMPEDANCE SPECTROSCOPY APPLICATION FOR ANALYZING INFLUENCE OF ESSENTIAL OILS ON CONDUCTIVE MATERIALS FABRICATED ON PAPER**Stefan Švenderman, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad***Oblast – ELEKTROTEHNIKA I RAČUNARSTVO**

Kratak sadržaj – U ovom radu opisana je fabricacija mikrofluidnih čipova koji sadrže provodnu strukturu od različitih provodnih materijala fabrikovanih na osnovi od papira. Upotrebjeni provodni materijali su zlato, srebro, aluminijum i provodna električna boja. U čipove su injektovane različite koncentracije rastvora etarskih ulja eukaliptusa i peperminta kako bi se ispitalo njihov abrazivni uticaj na različite provodne materijale. Karakterizacija uzoraka i dokumentovanje promena električnih veličina obavljena je primenom impedansne spektroskopije u različitim, ali ekvidistantnim vremenskim intervalima. Rezultati karakterizacije prikazani su u grafičkoj formi.

Ključne reči: mikrofluidika, etarska ulja, provodni materijali, impedansna spektroskopija

Abstract – In this work the fabrication of microfluid chips that contains electrode built from different conductive materials on paper surface was described. Used conductive materials are gold, silver, aluminium, conductive electric paint. Different mixture of eucalyptus and peppermint essential oils were injected in chips to provide results of degraded impact on conductive materials fabricated on the paper substrate. Chips characterization and examination of variation in electrical parameters were measured by impedance spectroscopy technique. Measurements were done in equidistant time steps. Characterization results were documented in numerous pictures and graphs.

Keywords: microfluidics, essential oils, conductive materials, impedance spectroscopy

1. UVOD

Osnovni zadatak ovog rada predstavlja analiza i dokumentovanje promena električnih parametara mikrofluidnog čipa koji kao jedan od svojih središnjih slojeva sadrži provodnu strukturu na osnovi od papira. Provodna struktura izložena je uticajima etarskih ulja različitih koncentracija. Pažljivom selekcijom odabrana su četiri provodna materijala različitih mehaničkih, električnih i hemijskih karakteristika.

Injeksijom rastvora etarskog ulja u kanal čipa stvara se abrazivna sredina za jedan od pomenutih provodnih materijala. Krajnji cilj i suština rada nalaze se u tome da se što tačnije okarakterise uticaj etarskih ulja na provodnu strukturu kako bi se verno prikazala promena mehaničkih, električnih i hemijskih karakteristika svakog provodnog materijala.

NAPOMENA:

Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bio dr Goran Stojanović, red. prof.

2. MIKROFLUIDIKA

Mikrofluidika kao vrlo mlada nauka može se uvrstiti u posebnu granu elektrotehničke oblasti, konkretno širok spektar primene našla je u posebnoj primeni organske mikroelektronike.

Pogodnosti u primeni ogledaju se u veoma brzim analizama kojima su potrebne male količine fluida dok se ujedno ne narušava procenat pouzdanosti analiza i portabilnost uzoraka.

Posebna oblast mikrofluidike je mikrofluidika bazirana na papiru. Mikrofluidni uređaji koji su bazirani na papiru su u poslednjih nekoliko godina doživeli svoju široku rasprostranjenost. Uređaji se konstantno unapređuju i dalje usavršavaju kako bi obavljali sve sofisticiranije i veoma kompleksnije funkcije, a da se pritom zadrži preciznost i konzistentnost [1].

Glavni razlozi zašto je papir našao veoma široku primenu u mikrofluidici su višestruki. Prvi razlog je taj da je papir opšte sveprisutan celulozni materijal koji je veoma lako izraditi u odnosu na neke druge materijale. Drugi razlog ogleda se u njegovoj kompatibilnosti u mnogim hemijskim, biohemijskim i medicinskim aplikacijama. Treći razlog predstavlja kontrolisani prenos fluida uz pomoć kapilarnih sila bez potrebnog konstantnog prisustva strane spoljašnje sile.

U ovom trenutku razvoja, mikrofluidni čipovi bazirani na papiru smatraju se za komponente niske cene, lake i jednokratne upotrebe, a da pritom i dalje zauzimaju popriličnu relevantnost u unapređenju zdravstvenog sistema i brzom detekciji bolesti [2].

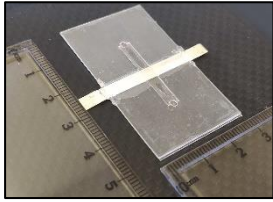
3. DIZAJN MIKROFLUIDNOG ČIPA

Postoje mnogobrojne tehnike za izradu mikrofluidnih komponenti i pogodan odabir tehnike vrši se na osnovu materijala od kojeg je potrebno fabrikovati komponentu.

Za potrebe izrade slojeva mikrofluidnog čipa u ovom radu upotrebjene su plastične folije debljine 120 μm i 80 μm .

Mikrofluidna komponenta sastoji se od ukupno 4 sloja plastične folije debljine 80 μm , 2 sloja plastične folije debljine 120 μm , 2 zaštitna sloja od plastične folije debljine 80 μm i centralnog sloja od papira debljine 125 μm na kojem je fabrikovan sloj od različitih provodnih materijala.

Na slici 1 prikazan je konačan izgled čipa.



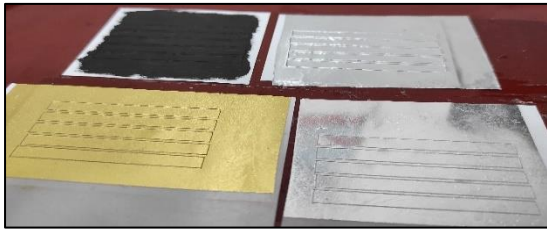
Slika 1. Konačan izgled čipa

4. SELEKCIJA PROVODNIH MATERIJALA

Odabir provodnih materijala izvršen je na osnovu dva kriterijuma. Prvi, provodni materijali koji se uzimaju u obzir moraju imati primenu u mikroelektronici. Drugi, provodni materijali moraju biti jednostavni za fabricaciju na papirnoj osnovi. U obzir su uzeti zlato, srebro, aluminijum i električna provodna boja.

Zlato i srebro koje je upotrebjeno u ovom radu nalazi se u obliku zlatnih listova. Listovi su sačinjeni od 99% čistog, 24-karatnog zlata i srebra. Debljina zlata je 10 μm , a srebra 32 μm . Aluminijum upotrebjen u ovom radu nalazi se u traci. Debljina sloja aluminijuma je 70 μm . Boja je rastvorljiva u vodi i veoma se lako nanosi četkicom ili sunderom na raznovrsne podloge. Namena boje je za izradu nestandardnih električnih kola i eksperimenata.

Provodni slojevi fabrikovani su na papiru za organsku i štampanu elektroniku. Debljina papira iznosi 125 μm . Konačan izgled provodnih slojeva prikazan je na slici 2.



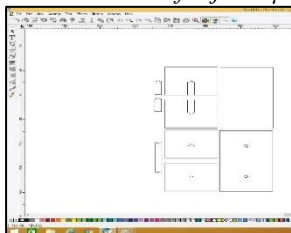
Slika 2 Konačan izgled provodnih slojeva

5. FABRIKACIJA SLOJEVA ČIPA

Cutter plotter je uređaj koji omogućava rezanje i graviranje željenih struktura od različitih materijala. Za pripremu fabricacije slojeva na cutter plotter-u potrebno je imati spremnu kapton podlogu za cutter plotter, dvostrano lepljivu traku, valjak i plastičnu foliju debljine 120 μm i 80 μm . Montaža plastične folije debljine 80 μm prikazana je na slici 3. Nakon montaže folije potrebno je pokrenuti softver *GraphtecPro Studio* i učitati fajl sa ekstenzijom *.dxf* prethodno nacrtan u *AutoCad* alatu koji sadrži nacрте slojeva kao na slici 4.



Slika 3. Montaža folije 80 μm



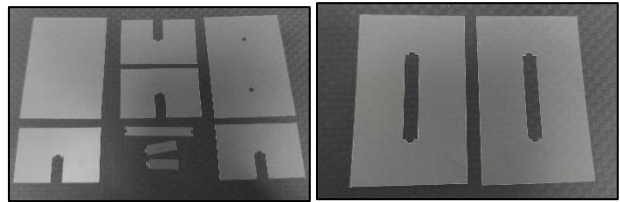
Slika 4. Učitani fajl u softveru

Nakon što je uzorak spreman potrebno ga je postaviti na radnu površinu cutter plotter-a i pritisnuti taster broj tri (*Sheet*) koji ima cilj da cutter plotter obavi sopstvenu kalibraciju. Postavka materijala prikazana je na slici 5.



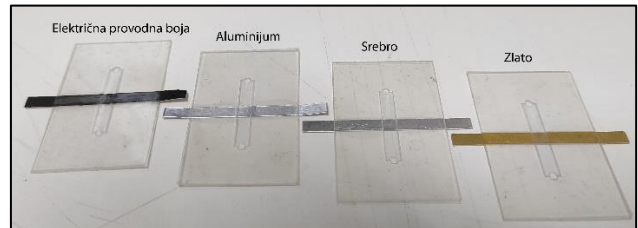
Slika 5. Postavka materijala na radnu površinu cutter-a

Poslednji korak predstavlja podešavanje brzine sečenja i vrednosti sile koju aktuator primenjuje na nož cutter plotter-a. Vrednosti koje se unose u ove parametre utiču na kvalitet izrade slojeva. Na slici 6a su prikazani slojevi debljine 80 μm , a na slici 6b slojevi debljine 120 μm .



Slika 6a. Slojevi od 80 μm Slika 6b. Slojevi od 120 μm

Poslednji korak fabricacije čipa predstavlja laminacija izrađenih slojeva. Temperatura pri kojoj se vrši laminacija podešena je na 160°C. Konačan izgled fabrikovanih čipova sa provodnim materijalima prikazan je na slici 7.



Slika 7. Konačan izgled fabrikovanih čipova

6. ETARSKA ULJA

Etarska ulja imaju veoma široku primenu u različitim oblastima prehrambene, modne, tekstilne industrije. Primer primene predstavlja ulje sa aromom eukaliptusa koji je sastavni deo sredstva za čišćenje, različitih rastvarača, antiseptika, dezodoransa, sirupa za kašalj, pasta za zube.

Ulje sa aromom eukaliptusa u medicini ima primenu kao alternativa antibiotiku u lečenju određenih specifičnih bolesti, destruktivno utiče na bakterije i neke mikroorganizme u adekvatnoj koncentraciji [3].

U ovom radu upotrebjene su dve arome etarskog ulja, ulje sa aromom eukaliptusa i aromom pepermint. Oba ulja su brend proizvođača *Shadhi*. Pomenuta etarska ulja prepoznata su kao pogodna za upotrebu u ovom radu iz razloga što imaju veoma široku primenu u prehrambenoj, farmaceutskoj i medicinskoj industriji.

Zbog posedovanja karakteristike abrazivnog dejstva, ulja su rastvorena u tri različite koncentracije. Rastvarač je destilovana voda. Pomenuta tri rastvora predstavljaju različite odnose etarskog ulja i vode u razmeri 1:10, 1:50 i

1:100. Na slici 8 nalazi se izgled neophodne opreme za fabrikaciju rastvora različitih koncentracija.



Slika 8. Neophodna oprema za fabrikaciju rastvora

7. PRIMENA IMPEDANSNE SPEKTROSKOPIJE

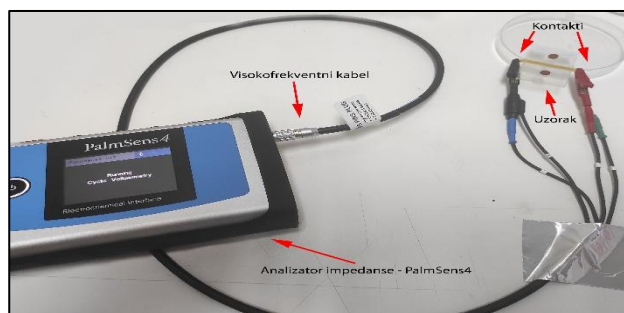
Za potrebe karakterizacije čipova korišćene su dve merne metode, elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS) i ciklična voltometrija (CV).

Ukoliko se na apscisu grafika postave vrednosti pobudnog naponskog signala, a na ordinati vrednosti odziva sinusnog strujnog signala, dobija se grafik pod nazivom CV grafik [4].

Ako se na grafiku na apscisi postave vrednosti realnog dela, a na ordinati vrednosti imaginarnog dela dobija se Nikvistov dijagram.

Jedini nedostatak kod Nikvistovog dijagrama predstavlja to da kada se pogleda tačka krive, odnosno njena vrednost, ne postoji mogućnost da se ustanovi vrednost frekvencije na kojoj je ona zabeležena.

Ovaj nedostatak otklonjen je upotrebom dijagrama koji prikazuje vrednosti realnog dela impedanse u funkciji promene frekvencije. Merenja su obavljena upotrebom spektralnog analizatora PalmSens4. Postavka eksperimenta prikazana je na slici 9.

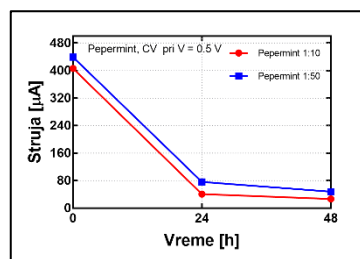


Slika 9. Postavka eksperimenta

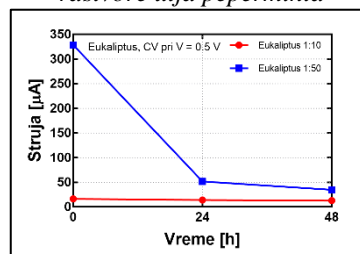
8. DISKUSIJA DOBIJENIH REZULTATA

Najveće promene vrednosti CV dijagrama mogu se zapaziti na uzorcima koji u sebi sadrže električnu provodnu boju. Kod 3 od 6 CV dijagrama provodne boje primetan je histerezis krive. Pojava histerezisa uzrokovana je rastvorima etarskih ulja. Za veoma kratko vreme, tokom merenja, dovoljno utiču na promenu impedanse provodnog materijala, električne provodne boje.

Očekivano je da se sa svakom novom injekcijom rastvora poveća otpornost provodnog materijala. Povećanje otpornosti prati se smanjivanjem vrednosti struje detektovane CV metodom. Na slici 10a i 10b prikazane su vrednosti struje CV dijagrama obe vrste ulja, za tačke čiji je napon u vrednosti od 0.5 V za sva merenja.



Slika 10a. Vrednosti struja uzoraka provodne boje za rastvore ulja pepermint



Slika 10b. Vrednosti struja uzoraka provodne boje za rastvore ulja eukaliptusa

Promene otpornosti provodnih materijala, realnog dela impedanse, prikazani su u naredne tri tabele. Sve vrednosti otpornosti u tabeli odgovaraju frekvenciji vrednosti 10 kHz. Notacija $Z'_{poč}$ označava vrednost otpornosti za prvo merenje, a Z'_{kraj} označava vrednost otpornosti poslednjeg merenja (48 časova od prvog merenja). U tabeli 1 nalazi se prikaz vrednosti otpornosti za koncentracije 1:10, u tabeli 2 koncentracije 1:50 i tabeli 3 koncentracije 1:100.

Tabela 1 Vrednosti otpornosti provodnih materijala za koncentracije rastvora 1:10

	Eukaliptus 1:10 [Ω]	Pepermint 1:10 [Ω]
Aluminijum	$Z'_{poč} = 0.069$ $Z'_{kraj} = 0.061$	$Z'_{poč} = 0.077$ $Z'_{kraj} = 0.067$
Boja	$Z'_{poč} = 8033$ $Z'_{kraj} = 18006$	$Z'_{poč} = 954$ $Z'_{kraj} = 12496$
Srebro	$Z'_{poč} = 0.59$ $Z'_{kraj} = 0.75$	$Z'_{poč} = 0.71$ $Z'_{kraj} = 0.94$
Zlato	$Z'_{poč} = 2.32$ $Z'_{kraj} = 2.17$	$Z'_{poč} = 2.04$ $Z'_{kraj} = 2.02$

Tabela 2 Vrednosti otpornosti provodnih materijala za koncentracije rastvora 1:50

	Eukaliptus 1:50 [Ω]	Pepermint 1:50 [Ω]
Aluminijum	$Z'_{poč} = 0.077$ $Z'_{kraj} = 0.069$	$Z'_{poč} = 0.066$ $Z'_{kraj} = 0.067$
Boja	$Z'_{poč} = 1411$ $Z'_{kraj} = 11081$	$Z'_{poč} = 1255$ $Z'_{kraj} = 9146$
Srebro	$Z'_{poč} = 0.59$ $Z'_{kraj} = 1.099$	$Z'_{poč} = 0.64$ $Z'_{kraj} = 0.91$
Zlato	$Z'_{poč} = 2.1$ $Z'_{kraj} = 2.1$	$Z'_{poč} = 1.78$ $Z'_{kraj} = 1.97$

Tabela 3 Vrednosti otpornosti provodnih materijala za koncentracije rastvora 1:100

	Eukaliptus 1:100 [Ω]	Pepermint 1:100 [Ω]
Aluminijum	$Z'_{poč} = 0.083$ $Z'_{kraj} = 0.070$	$Z'_{poč} = 0.068$ $Z'_{kraj} = 0.066$
Boja	$Z'_{poč} = 15224$ $Z'_{kraj} = 37897$	$Z'_{poč} = 6161$ $Z'_{kraj} = 12877$
Srebro	$Z'_{poč} = 0.54$ $Z'_{kraj} = 1.18$	$Z'_{poč} = 0.53$ $Z'_{kraj} = 0.74$
Zlato	$Z'_{poč} = 2.2$ $Z'_{kraj} = 2.37$	$Z'_{poč} = 1.88$ $Z'_{kraj} = 2.29$

Izučavanjem vrednosti otpornosti iz gore navedenih tabela na prvi pogled može se doneti nekoliko zaključaka. Najveće oscilacije u promeni vrednosti otpornosti prisutne su kod uzoraka koji sadrže provodu električnu boju. Rezultat pomenutih promena primarna je posledica nehomogenosti debljine sloja boje između uzoraka. Promene otpornosti uzoraka koji sadrže sloj sa električnom provodnom bojom u opsegu od 2 do 12 puta je i očekivan.

Uzorci sa provodnim slojem od aluminijuma su se pokazali kao najnepouzdaniji. Očekivano je da se sa svakom injekcijom rastvora u čip vrednost otpornosti povećava, a ne da se smanjuje. Kod uzoraka sa provodnim slojem od aluminijuma prisutno je najveće bočno razlivanje fluida van kanala unutar samog čipa. Ovim razlivanjem nastaju neželjeni paraziti elementi koji utiču u velikoj meri na pouzdanost merenja. Vrlo je verovatno da rastvor svojim postojanjem u čipu kreira parazitnu impedansu paralelnu sa horizontalnom osom provodnog materijala. Vrednost impedanse provodnog sloja i vrednost parazitne impedanse u paraleli formiraju ekvivalentnu impedansu manje vrednosti pa iz tog razloga je krajnja otpornost manja od početne.

Uzorci sa provodnim slojem od zlata znatno su pouzdaniji. Uticaj parazita kod uzoraka sa zlatom je primetan i unosi grešku u određena merenja. Sa druge strane neophodno je pomenuti kreirano parazitno serijsko LC kolo od kontakta uređaja i samog provodnog materijala čija impedansa teži minimalnoj vrednosti u blizini rezonantne učestanosti. Postoji mogućnost da frekvencija u vrednosti od 10 kHz predstavlja okolinu rezonantne učestanosti određenih parazitnih struktura.

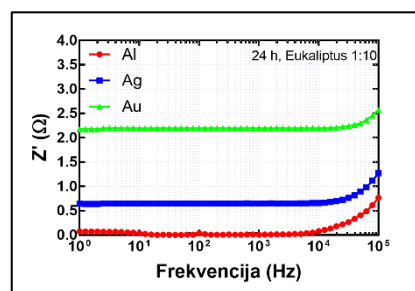
Kao najpouzdaniji materijal u ovom eksperimentu pokazali su se uzorci koji u sebi sadrže provodan sloj od srebra. Kod ovih uzoraka promene vrednosti otpornosti su u potpunosti ispunila očekivanja. Vrednosti krajnje otpornosti u odnosu na početnu veće su za najmanje 30 %. Jedino što dobijene vrednosti otpornosti ne mogu sa sigurnošću da potvrde jeste koje ulje je abrazivnije. Zbog prethodno pomenutih odstupanja u merenjima uzorci su naknadno podvrgnuti skenirajućoj elektronskoj mikroskopiji (SEM) kako bi se utvrdila tačna debljina provodnih slojeva.

Vrednost realnog dela impedanse u teoriji izračunava se na osnovu formule (1) koja zavisi od vrednosti specifične električne otpornosti, dužine i vrednosti površine poprečnog preseka provodnog materijala.

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (1)$$

Najveću vrednost specifične električne otpornosti ima aluminijum, potom zlato i najmanju srebro. Na osnovu različitih vrednosti ovih parametara očekivalo bi se da srebro ima najmanju otpornost. Međutim, ključnu vrednost otpornosti u izrazu (1) određuje vrednost površine poprečnog preseka provodnog materijala.

Kada se u izrazu simboli zamene vrednostima dolazi se do zaključka da najmanju otpornost poseduje aluminijum, potom srebro i na kraju zlato. Rezultati dobijeni izrazom (1) potvrđeni su na slici 11, prikazom realnog dela otpornosti u funkciji promene frekvencije za koncentraciju rastvora eukaliptusa 1:10.



Slika 11. Potvrda rezultata očekivanih izrazom (1)

9. ZAKLJUČAK

Sveobuhvatnim gledanjem na rezultate realizovanog eksperimenta sa sigurnošću se može potvrditi da je eksperiment uspešno realizovan. Generalno, cilj ovog rada je bio da se realizuju i ispituju uticaji etarskih ulja na provodne strukture primenom impedansne spektroskopije i pruženi su adekvatni rezultati koji su materijali najpogodniji i najnepogodniji za ovu primenu.

Ono što je nesvesno urađeno ovim radom je čak i najvažnije, a to je da su eksperiment i njegovi rezultati obogatili mikrofluidiku kao mladu nauku.

10. LITERATURA

- [1] Carlos Castro, Cindy Rosillo, Hideaki Tsutsui - Characterizing effects of humidity and channel size on imbibition in paper-based microfluidic channels
- [2] Xu Li, David R. Ballerini, Wei Shen - A perspective on paper-based microfluidics: Current status and future trends
- [3] Asaad Rehman Saeed Al-Hilphy - A practical study of new design of essential oils extraction apparatus using ohmic heating
- [4] David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers - Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy (Part 2)

Kratka biografija:



Stefan Švenderman rođen je u Zrenjaninu 1996. god. Diplomski rad na Fakultetu tehničkih nauka iz oblasti Elektrotehnika i računarstva-Elektronika, odbranio je 2019. god. na temu "Karakterizacija biorazgradive fleksibilne podloge i njene senzorske primene."