

PROTOTIPAGEM DE MICRORREACTORES FOTOCATALÍTICOS E TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES ORGÂNICOS

Omar Pandoli^{a,*}, Tommaso Del Rosso^b, Vinicius Modolo Santos^{a,c}, Renan de Siqueira Rezende^a e Bojan A. Marinkovic^c

^aDepartamento de Química, Pontifícia Universidade Católica, 22451-900 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

^bDepartamento de Física, Pontifícia Universidade Católica, 22451-900 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

^cDepartamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica 22451-900 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 21/09/2014; aceito em 10/03/2015; publicado na web em 08/05/2015

PROTOTYPING OF PHOTOCATALYTIC MICROREACTOR AND TESTING OF PHOTODEGRADATION OF ORGANIC DYE. A photocatalytic microreactor is defined as a microfluidic device, which is integrated with a photocatalytic coating of TiO₂ deposited on the inner surface of microchannels. This device is capable of degradation of organic dye solution in water in a continuous flow under the action of ultraviolet light. The objectives of this work were to present a rapid and economically viable approach for the prototyping photocatalytic microfluidic devices and to evaluate their photodegradation capability for organic dyes by ultraviolet-visible spectrophotometry. Prototyping of polydimethylsiloxane PDMS/TiO₂/glass microreactors includes several procedures such as mold preparation, microchannel confection on PDMS surface, deposition of TiO₂ on these microchannels, O₂ plasma treatment of PDMS/TiO₂ and glass surface for sealing these two parts. The efficiency of the photocatalytic microreactors was evaluated by fluxing two organic dye solutions, rhodamine B and methylene blue, with different flow rates of between 2 and 4 mL h⁻¹. When the flow rate at 2 mL h⁻¹ was applied, discoloration of ~ 65% was achieved for both dye solutions, while PDMS/glass microchannels, without TiO₂ film, demonstrated much lower discoloration of between 24 and 42% for rhodamine B and methylene blue, respectively. This confirmed that TiO₂ was successfully deposited onto PDMS microchannels.

Keywords: microfluidic reactor; microreactor; TiO₂; photodegradation; water treatment.

INTRODUÇÃO

A presença dos contaminantes tóxicos em águas residuais, de origem doméstica ou industrial, é um dos desafios que têm sido enfrentado no âmbito de remediação ambiental. Contaminantes químicos em grandes quantidades, tais como metais, corantes, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, além de organismos patogênicos são alguns dos principais meios de contaminação dos sistemas naturais na era da industrialização massiva dos países em desenvolvimento.¹

Os modelos alternativos de desenvolvimento, baseados em processos tecnológicos inovadores e verdes, são as chaves para a mudança do paradigma econômico atual por meio de soluções ambientalmente sustentáveis. Estas soluções devem se basear no desenvolvimento científico e tecnológico e, neste contexto, a micro e a nanotecnologia desempenham o papel central.² Nos últimos tempos diversos processos alternativos de abatimento de substâncias tóxicas começam a ser explorados, entre os quais encontram-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), divididos em (foto)catálise homogênea e heterogênea. Ambos os processos são baseados na formação dos agentes oxidantes, os radicais $\cdot\text{OH}$ e O_2^- , conforme representado esquematicamente na Figura 1 para o caso da fotocatalise heterogênea, com alto poder de degradação por meio da oxidação de um grande número de compostos orgânicos e inorgânicos.

Durante fotocatalise heterogênea os radicais $\cdot\text{OH}$ são formados por meio da interação dos grupos OH, sempre presentes nas superfícies de partículas cerâmicas, com os buracos eletrônicos formados na banda de valência (BV) pela excitação de elétrons da BV para a banda de condução (BC). Deste modo, o processo heterogêneo é facilitado pelo aumento da área de superfície do semiconductor cerâmico quando este é sintetizado em dimensões nanométricas, podendo resultar também, neste caso, em aumento da energia de banda proibida

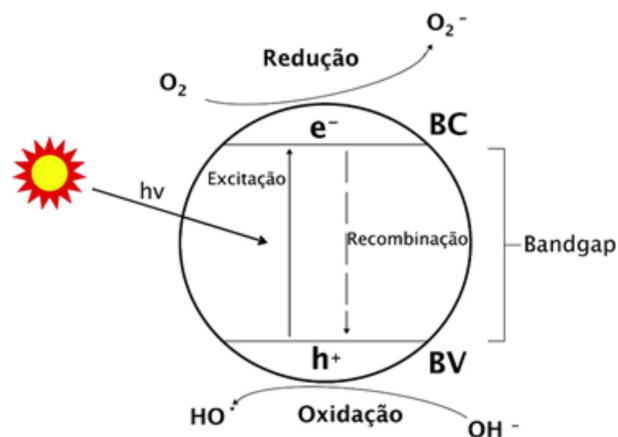


Figura 1. Esquema ilustrativo da fotocatalise heterogênea

e do potencial de oxidação da BV.^{3,4} O mecanismo de formação dos agentes oxidantes no semiconductor de TiO₂ através de luz UV pode ser representado por meio das seguintes reações:

- $\text{TiO}_2 + hv \leftrightarrow h^+_{v.b.} + e^-_{c.b.}$
- $e^-_{c.b.} + \text{O}_{2\text{ads}} \rightarrow \text{O}_2^-$
- $h^+_{v.b.} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ads}} \leftrightarrow \text{H}^+_{\text{ads}} + \cdot\text{OH}_{\text{ads}}$
- $h^+_{v.b.} + \text{OH}^-_{\text{ads}} \leftrightarrow \cdot\text{OH}_{\text{ads}}$

Nas quais $e^-_{c.b.}$ é o elétron livre promovido para a BC, enquanto $h^+_{v.b.}$ é o buraco eletrônico gerado na BV.

O TiO₂, especialmente na forma de anatásio, tem recebido grande atenção por ser um material não tóxico, quimicamente inerte e biocompatível, sendo desenvolvido e otimizado para diferentes aplicações tais como: geração de energia elétrica em células solares

*e-mail: omarpandoli@puc-rio.br

de terceira geração, revestimentos anticorrosivos e, também, para degradação de substratos orgânicos ou inorgânicos através do processo de fotocatalise.⁵ Recentemente, nanotubos de titanatos ($\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot x\text{nH}_2\text{O}$) foram sintetizados empregando-se um processo hidrotérmico alcalino a partir de precursores à base de TiO_2 . Tais nanotubos possuem estrutura cristalina em camadas, podendo exibir alta área específica (250-350 m^2/g) e a energia da banda proibida em tornos de 3,3 – 3,5 eV, dependendo da quantidade de Na^+ na estrutura.⁶ Desta forma, este novo material mostrou-se um candidato natural para ser testado em processos de fotocatalise heterogênea. Os semicondutores destinados ao processo de fotocatalise heterogênea podem atuar na forma de pós ou imobilizados (na forma de revestimentos fotocatalíticos). A forma de revestimentos é a mais desejável, uma vez que não apresenta o problema de separação de nanopartículas após a finalização do processo de fotodegradação. Existem vários métodos químicos ou físicos de aplicação de filmes fotocatalíticos sobre diferentes suportes.

Diversos sistemas microfluídicos foram criados e caracterizados por vários grupos de pesquisa na última década.⁷ Reatores microfluídicos têm sido desenvolvidos para a implementação de laboratórios miniaturizados visando: (i) síntese de compostos orgânicos⁸ e inorgânicos;⁹ (ii) testes analíticos¹⁰ e biomédicos.¹¹ Nessas situações, os parâmetros de processo (P, T, V e concentração) devem ser altamente controlados em unidades de tempo bem definidas, de forma a reduzir os custos de matéria-prima, o tempo de análise e os riscos na manipulação de reagentes ou produtos potencialmente perigosos (inflamáveis, explosivos, corrosivos, agentes cancerígenos e bacteriológicos).¹² As aplicações da tecnologia dos microrreatores (MRT – Micro Reactor Technology) variam desde a descontaminação de águas poluídas¹³ até o pré-tratamento de pequenas alíquotas de amostras a serem analisadas com outras técnicas analíticas que não precisam de elevadas quantidade de solução, como HPLC (High Performance Liquid Chromatography), GC-MS (Gás Chromatography – Mass Spectroscopy), ESI-MS (ElectroSpray Ionization – Mass Spectroscopy) etc.. A força motriz para a utilização deste tipo de sistema está nas vantagens deste com relação aos convencionais, tais como maior homogeneidade de iluminação, melhor penetração luminosa no dispositivo e menor gasto de materiais, o que faz com que seja possível realizar reações de fotodegradação em escala micro.

Diferentes artigos¹⁴ destacam a desvantagem dos reatores em batelada, principalmente pela diminuição linear da intensidade da radiação eletromagnética com o quadrado da distância da fonte de luz utilizada. Os fotoreatores convencionais em batelada na escala de laboratório são cilindros de diferentes volumes com uma lâmpada de mercúrio mergulhada no seu interior. Os microrreatores fotocatalíticos evitam esta desvantagem tendo uma iluminação homogênea sobre toda a superfície do microcanal exposto à fonte de luz e com uma absorção total ao longo da espessura dos canais inferiores a 1000 μm . Além disso, as moléculas, que sofrem fotodegradação, sob controle do fluxo de injeção, deixam constantemente o ambiente reacional, evitando a permanência de subprodutos na mistura reacional.

Existem diversas técnicas para a prototipagem de sistemas microfluídicos¹⁵ e diferentes métodos para a preparação de filmes de TiO_2 em microrreatores fotocatalíticos.¹⁶ Estas técnicas devem ser rápidas e apresentando baixo custo desde a etapa de concepção de seu *design* até o teste final do sistema. Para atender a estas exigências, sua produção deve ser baseada numa técnica simples e com recursos instrumentais de baixo custo. Na técnica desenvolvida em nosso laboratório não foi necessária utilização de uma câmera limpa ou da custosa técnica da fotolitografia para a prototipagem dos microrreatores. A seguir, é descrita a confecção de um dispositivo microfluídico, com o revestimento nanoestruturado de TiO_2 integrado sobre a superfície interna dos microcanais. Posteriormente, foi avaliada sua eficiência para

a degradação de soluções aquosas de corantes orgânicos em fluxo contínuo sob a ação da luz UV.

PARTE EXPERIMENTAL

Matérias e equipamentos

O Software AutoCAD foi usado para o design dos microrreatores, enquanto laser CO_2 (V.30 laser Desktop) da Universal Laser System foi aplicada para os cortes da fita (scotch Magic[®] 3M) colada sobre uma lâmina de vidro para microscopia (Corning[®] Glass Microscope Slide de dimensões 25 x 70 x 1 mm não apresenta absorção UV e reflexão entre 250 e 350 nm). Um Air Plasma Cleaner (Harrick Plasma) foi empregado para hidroxilação das superfícies do vidro e do Polidimetil Siloxano (PDMS) da Corning Sylgard 184. O PDMS é um polímero biocompatível e altamente transparente entre 190 e 700 nm.¹⁷

Uma bomba de seringa da Future Chemistry, tubulações de polipropileno para infusão intravenosa de diâmetro de 1 mm, uma agulha de aço, conectores Up-church (luer adapter) e uma seringa de 5 mL (luer lock syringe) foram usados para a injeção das soluções de corantes no dispositivo microfluídico. Duas lâmpadas UV comerciais de 6W (Light express[®], BLB tubo preto T5) foram empregadas para a irradiação do dispositivo microfluídico. Os reagentes químicos empregados foram a titânia P25 da Degussa, os corantes azul de metileno e rodamina B da Sigma Aldrich, água Milli Q (18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) e o agente polimerizante Sylgard[™] 184 Silicone Elastomer KIT (Dow Corning Corporation). Um espectrofotômetro UV-VIS da Perkin Elmer, modelo lambda 956, foi empregado para a análise das soluções de corantes (azul de metileno $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e rodamina B $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) fluxadas através do dispositivo. Um perfilômetro Veeco foi empregado para a medição da geometria dos microrreatores (altura e largura).

Metodologia para a prototipagem rápida e desenvolvimento de dispositivos microfluídicos PDMS/Vidro

A prototipagem rápida de um sistema microfluídico é de fundamental importância para um laboratório de pesquisa na fase exploratória do *design* eficiente de um microrreator. Uma vez fabricado o protótipo, este deve ser rapidamente testado para uma eventual modificação posterior de forma a promover a otimização das suas características. A partir de desenhos 2D CAD, lâminas de vidro para microscópio, fita adesiva e uma máquina de corte a laser CO_2 , foi possível criar um molde mestre com diferentes geometrias para a criação de microrreatores PDMS/Vidro, conforme esquematizado na Figura 2.

No procedimento de prototipagem desenvolvido em nosso laboratório aplica-se primariamente uma fita adesiva em um dos lados da lâmina de vidro. Em seguida, com o auxílio da impressora a laser de CO_2 , a fita é cortada a partir do modelo CAD (Figura 2B e 1S). Após o corte retira-se a fita externa e obtém-se o molde mestre (Fita/Vidro), conforme mostrado na Figura 2S. O molde mestre é caracterizado por uma entrada, uma área circular de 1,5 cm de diâmetro e uma saída. Para que os canais e a macroárea possam adotar profundidades diferentes, pode-se aplicar uma ou mais camadas de fitas. Com o auxílio de um perfilômetro foi possível medir as dimensões dos moldes mestre. O molde mestre contendo apenas uma fita, na seção transversal do microcanal de entrada, teve sua altura avaliada em 51 μm , com uma largura de 867 μm , enquanto o molde com duas fitas teve sua altura determinada em 100 μm , com uma largura de 940 μm . As bordas irregulares das fitas, mostradas na figura 3, são consequências do processo de alteração das fitas sob a ação de temperatura do laser durante os cortes.

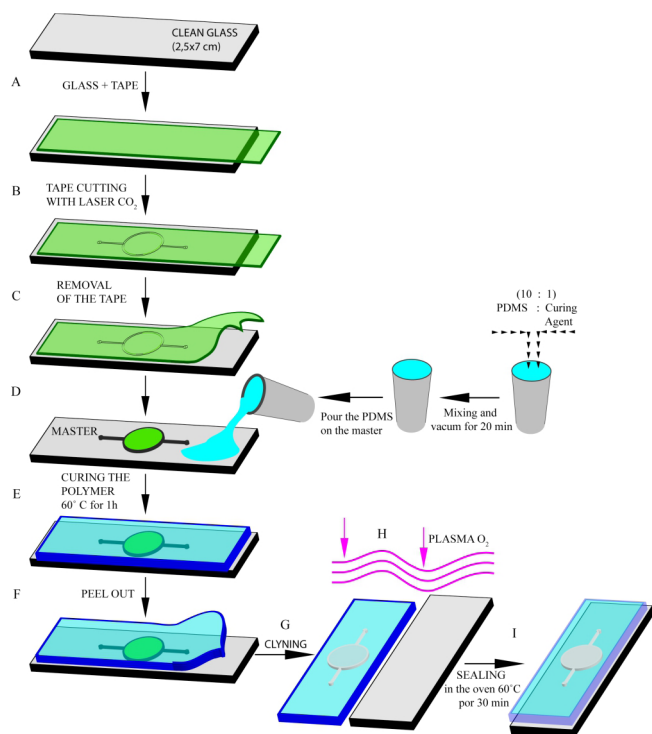


Figura 2. Esquema para a prototipagem rápida de microrreatores PDMS/vidro: (A) deposição da fita sobre o vidro; (B) corte da fita sobre o vidro com laser CO_2 ; (C) retirada da fita cortada; (D) preenchimento do molde mestre com a mistura de PDMS e agente polimerizante; (E) cura do polímero a $60^\circ C$ por 1h; (F) peel out (retirada) do PDMS com os canais impressos no polímero; (G) limpeza do vidro e do PDMS; (H-I) selagem do substrato de vidro com o PDMS após o tratamento com plasma de O_2 .

Uma mistura do monômero de PDMS e agente polimerizante (Sylgard™ 184 Silicone Elastomer KIT) na proporção 10:1 é despejada na superfície do molde mestre (Figuras 2D) previamente colado em um recipiente termorresistente, vidro ou plástico. O recipiente, de seção quadrada ou retangular que pode carregar diferentes números de moldes ao mesmo tempo, é, em seguida, levado ao forno a $60^\circ C$ por 1 h até o endurecimento do PDMS (Figuras 2E e 3S). Dependendo do recipiente e em função da altura desejada do PDMS (5 mm) a mistura deve ser adequadamente pesada. Para preparação de quatro componentes de PDMS com canais impressos é necessário despejar 35 g da mistura do monômero com o agente polimerizante. PDMS sólido é então retirado do molde em um processo conhecido como “peel out”, obtendo-se, desta forma, microcanais impressos na superfície do PDMS (Figuras 2S e 4S). Com o auxílio de uma agulha de ponta plana, fizeram-se os furos por onde, futuramente, o líquido passará.

Em seguida, para a criação de microrreatores PDMS/vidro, uma nova lâmina de vidro e o componente de PDMS produzido

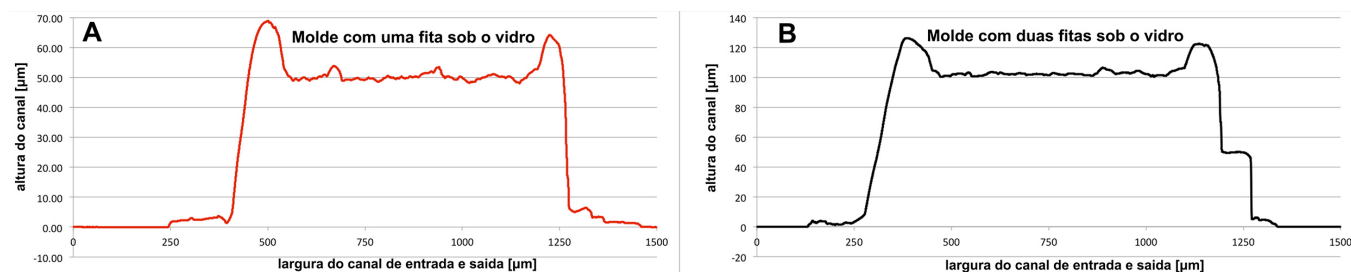


Figura 3. Resultados da análise perfilométrica do molde na região do microcanal de entrada (A) com fita única, mostrando altura de $51\ \mu m$ e largura de $867\ \mu m$; (B) com fita dupla, tendo uma altura de $100\ \mu m$ e largura de $940\ \mu m$

foram lavados com água ultrapura, sabão e etanol no ultrassom por 10 minutos e secados em estufa. Posteriormente, o PDMS com os microcanais impressos e a lâmina de vidro foram introduzidos no *plasma cleaner* (Figura 5S) e tratados com plasma de O_2 em vácuo por 2 min para promover hidroxilação das superfícies do vidro e do PDMS (Figuras 2G-H e 6S). As superfícies, ativadas pela formação de grupos Si-OH, foram juntadas uma sobre a outra e seladas. O microrreator selado PDMS/vidro é posteriormente levado ao forno a $60^\circ C$ por 30 min para finalizar o processo de condensação entre os grupos Si-OH. (Figura 2I e Figura 7S).

Microrreator fotocatalítico integrado com TiO_2 nanométrico (PDMS/ TiO_2 /vidro)

Para a criação de um reator microfluídico fotocatalítico, é necessária a integração de partículas nanométricas de TiO_2 ou de um outro semicondutor, sobre os microcanais de PDMS. Uma amostra de TiO_2 comercial (P25, Degussa) foi suspensa em 0,1% (m/m) em H_2O milliQ e, em seguida, utilizada para a deposição nos microcanais com $100\ \mu m$ de altura.

O PDMS é tratado com plasma de O_2 para que sua superfície se torne hidrofílica e, então, $30\ \mu L$ de P25 são gotejados na área circular (diâmetro $1,5\ cm$) e nos microcanais impressos no mesmo PDMS. O componente PDMS+P25 é então levado ao forno à $70^\circ C$ por 30 min para promover a evaporação da água. Este procedimento é repetido 3 vezes para se promover uma deposição homogênea do material nos microcanais e na área circular. O sistema PDMS+P25 é então selado com uma lâmina de vidro após o tratamento com o plasma de O_2 . Com a confecção do microrreator fotocatalítico (PDMS/ TiO_2 /vidro) finalizada, foram realizados os testes de fotodegradação com as soluções aquosas dos corantes orgânicos, tais como azul de metileno e rodamina B.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teste de fotodegradação em fluxo contínuo

O teste de fotodegradação foi realizado em uma câmara escura na presença de duas lâmpadas UV de 6 W a uma distância de 10 cm um da outra (Figuras 8-10S).

O microrreator fotocatalítico (PDMS/ TiO_2 /vidro) com microcanais de $100\ \mu m$ de altura é posicionado entre as lâmpadas e 4 mL das soluções de azul de metileno $10^{-5}\ mol\ L^{-1}$ e rodamina B $10^{-6}\ mol\ L^{-1}$, respectivamente, foram fluxadas em diferentes velocidades (2, 3 e $4\ mL\ h^{-1}$), com o auxílio de uma bomba de seringa. Depois da passagem dos corantes pelo dispositivo as soluções foram coletadas na saída do microrreator em um frasco protegido com folha de alumínio, mantidas também protegidas as tubulações de polipropileno de entrada e saída com uma fita adesiva preta. Esse cuidado permitiu evitar uma eventual degradação por efeito de fotólise fora

da área do microrreator. Alíquotas das soluções submetidas a este procedimento foram coletadas e analisadas por espectrofotometria UV-VIS para a determinação do nível de degradação dos corantes orgânicos.

Na Tabelas 1 são apresentados os mais relevantes resultados dos testes de fotodegradação com P25 e sem P25 (teste branco), considerando-se diferentes fluxos de injeção das soluções de rodamina B e azul de metileno. Um dos parâmetros relevantes para a determinação da eficiência da fotodegradação é a descoloração (D) do corante definida pela equação:¹⁸

$$D = \frac{A_0 - A_x}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

Na qual A_x é absorvância do corante após a fotodegradação em fluxo, enquanto A_0 é absorvância da solução original. A descoloração foi avaliada monitorando-se a variação da absorvância das bandas localizadas em 550 nm e 640 nm para rodamina B e azul de metileno, respectivamente.¹³ Os espectros UV-Vis são apresentados no material suplementar (Figura 11S-14S).

Tabela 1. Velocidade de fluxo e nível de descoloração de rodamina B e azul de metileno para o teste branco e a para microrreator contendo o revestimento de TiO_2

TESTES	Velocidade de fluxo (mL h ⁻¹)	(D) Descoloração (%)	
		Rodamina B 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	Azul de metileno 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹
Branco	2	24,0	42,3
P25	2	64,6	65,2
Branco	3	17,3	23,1
P25	3	42,8	54,6

Observa-se que, conforme esperado, a luz UV-VIS tem poder de degradação de (17,3%) para rodamina B para uma velocidade de 3 mL h⁻¹, entretanto, quando a irradiação UV-Vis está aliada à presença do TiO_2 , a degradação do corante aumenta para 42,8%, considerado este um aumento significativo frente ao teste em branco. Reduzindo a velocidade de fluxo de injeção para 2 mL h⁻¹ obteve-se uma degradação mais alta ainda (64,6%). Isto se deve ao fato de que com menores velocidades aumenta-se o tempo de residência do corante dentro do microrreator e, portanto, o mesmo interage com o TiO_2 por mais tempo. Com as velocidades de fluxo iguais ou superiores a 4 mL h⁻¹, cujos dados não foram detalhados nesta nota técnica, notou-se a ocorrência de abrasão do revestimento de TiO_2 .

No caso da solução de azul de metileno a maior descoloração (65,2%) foi observada com um fluxo mais baixo de 2 mL h⁻¹ para o microrreator contendo o revestimento de P25. Com o fluxo de 4 mL h⁻¹ foi observado, também, o processo de abrasão do revestimento ao longo do tempo de teste. Com a menor velocidade de fluxo de 2 mL h⁻¹, por meio da qual se obteve a maior degradação dos corantes, é possível reaproveitar e usar um microrreator fotocatalítico por 3 ciclos sem perder a eficiência fotocatalítica.

CONCLUSÃO

Num dispositivo microfluídico, desenvolvido em nosso laboratório, produzido por meio de uma prototipagem rápida, economicamente viável e simples, foi aplicado um revestimento de nanopartículas de TiO_2 formando-se um reator microfluídico fotocatalítico destinado à degradação de corantes orgânicos.

O dispositivo foi testado para a fotodegradação de soluções de corantes orgânicos tais como rodamina B e azul de metileno. Foi variada a velocidade do fluxo de injeção das soluções aquosas de corantes orgânicos sendo observado seu efeito sobre a descoloração destas soluções. Nos dois casos, nas soluções de rodamina B e de azul de metileno, foram obtidos descolorações máximas na faixa de 65%, empregando-se a velocidade de fluxo de 2 mL h⁻¹. É importante ressaltar que uma prototipagem rápida de dispositivos microfluídicos tem também relevância para testes de pequenas quantidades de nanomateriais fotocatalíticos que estão sendo desenvolvidos nos laboratórios de pesquisa e que ainda carecem da caracterização da sua eficiência fotocatalítica. Esta nova metodologia nos permitirá testar rapidamente materiais sintetizados em quantidades reduzidas, além de gerar menos resíduos. Esta abordagem, mais sustentável, respeita requisitos da química verde.¹⁹

A possibilidade de variar a geometria do microrreator, criando áreas de contato maiores e uma ligação mais forte entre o revestimento fotocatalítico e as superfícies do microrreator, poderá melhorar ainda mais a eficiência de fotodegradação do dispositivo microfluídico, permitindo aumentar a velocidade de fluxo e, desta forma, elevando o volume da solução tratada. Diferentes *designs* da geometria do dispositivo, implementação de um sistema de refluxo da solução de corantes, funcionalização química do fotocatalisador e um sistema de iluminação UV à base de diodo emissor de luz estão sendo testados para melhorar a desempenho do microrreator fotocatalítico para potenciais aplicações em química orgânica para oxidações seletivas de grupos funcionais de compostos orgânicos.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Disponível gratuitamente na forma de arquivo pdf em <http://www.quimicanova/sbq.org.br>, encontra-se a metodologia detalhada de prototipagem dos microrreatores fotocatalíticos e algumas imagens dos sistemas utilizados neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Departamento de Design da PUC-Rio pela disponibilidade do Laser CO_2 . Os autores também são gratos a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Rio de Janeiro (FAPERJ) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro e pela Bolsa de Iniciação Científica (PIBIC) concedida ao aluno Vinicius Modolo Santos. Um dos autores (B.A.M.) agradece ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa. Um dos autores (O.P.) agradece ao Politécnico de Milan, Itália, onde o desenvolvimento deste trabalho havia sido iniciado, e, em particular, aos professores A. Cigada e L. de Nardo do Departamento de Química e aos pesquisadores M. Rasponi e F. Piraino do Departamento de Bioengenharia.

REFERÊNCIAS

- Pillania, R. K.; *Growth & Environment* **2008**, *11*, 1.
- Beddoea, R.; Stapleton, K.; Woodward, J.; *PNAS* **2009**, *106*, 2483; Garcia-Serna, J.; Perez-Barrigon, L.; Cocero, M. J.; *Chem. Eng. J.* **2007**, *133*, 7.
- Linsebigler, A. L.; Lu G. Q.; Yates, J. T.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
- Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 69.
- Chen, X.; Mao, S.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891; Malato, S.; Fernandez-Ibanez, P.; Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak W.; *Catal. Today* **2009**, *147*, 1.
- Morgado Jr. A.; de Abreu, M. A. S.; Pravia, O. R. C.; Marinkovic, B. A.; Jardim, P. M.; Rizzo, F. C.; Araújo, A. S.; *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 888.

7. Whitesides, G. W.; *Lab Chip* **2011**, *11*, 191; Wegner, J.; Ceylan, S.; Kirschning, A.; *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4583; Mark, D.; Haerberle, S.; Roth, Z.; von Stetten, F.; Zengerle, R.; *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1153; Hartman, R. L.; McMullen, J. P.; Jensen, K. F.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7502.
8. Massi, A.; Cavazzini, A.; Del Zoppo, L.; Pandoli, O.; Giovannini, P. P.; *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 619; Marre, S.; Jensen, K. F.; *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1183.
9. Zhao, C. X.; He, L. H.; Qiao, S.; Middelberg, A. P. J.; *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 1463.
10. West, J.; Becker, M.; Tombrink, S.; Manz, A.; *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 4403; Kim, J.; Junkin, M.; Kim, D.; Kwon, S.; Shin, Y. S.; Wong, P. K.; Gale, B. K.; *Microfluid. Nanofluid.* **2009**, *7*, 149.
11. Lindstrom, H.; Wootton, R.; Iles, A.; *AIChE Journal* **2007**, *53*, 695.
12. Machado, A. H. L.; Pandoli, O.; Miranda, L. S. M.; de Souza, R. O. M. A.; *Revista Virtual de Química* **2014**, *6*, 1076; Pandoli, O.; Del Rosso, T.; Aucélio, R. A.; Massi, A.; Xiang, C.; Hysing, S. R.; *J. Flow Chem.* **2014**, *4*, 61; Hysing, S. R.; Santos V. M.; Rezende, S. R.; de Souza, R. O. M.; Pandoli, O.; Xiang, C.; *Resumos do III Workshop em Microfluidica*, Campinas, São Paulo, Brasil, 2013.
13. Lei, L.; Wang, N.; Zhang, X. M.; Tai, Q.; Tsai, D. T.; *Biomicrofluidics* **2010**, *4*, 43004; Malato, S.; Ibanez, P. F.; Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak, W.; *Catal. Today* **2009**, *147*, 1.
14. Oelgemoller, M.; Coyle, E.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 1313; Oelgemoller, M.; *Chem. Eng. Technol.* **2012**, *35*, 1144; Matsushita, Y.; Ichimura, T.; Ohba, N.; Kumada, S.; Sakeda, K.; Suzuki, T.; Tanibata, H.; Murata, T.; *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1959.
15. Sollier, E.; Murray, C.; Maoddi, P.; Di Carlo, D.; *Lab Chip* **2011**, *11*, 3752; Ren K.; Zhou, J.; Wu, H.; *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2396.
16. Wang, N.; Tsang, Y. H.; Chen, Y.; Chan, L. W.; *Microelectron. Eng.* **2011**, *88*, 2797.
17. Blau, A.; Neumann, T.; Ziegler, C.; Benfenati, F.; *J. Biosci.* **2009**, *34*, 59.
18. Comparelli, R.; Fanizza, V.; Curri, M. L.; Cozzoli, P. D.; Mascolo, G.; Passino, R.; Agostiano, A.; *Appl. Catal., B* **2005**, *55*, 81.
19. Hessel, V.; *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 467; Hempel, M.; *Chem. Eng. Technol.* **2009**, *32*, 11; García-Serna, J.; Pérez-Barrigón, J.; Cocero, M. J.; *Chem. Eng. J.* **2007**, *133*, 7; Corrêa, A. G.; Zuin, V. G.; Ferreira, V. F.; Vazquez, P. G.; *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1643.