



ANÁLISE EXPERIMENTAL DE MICROMISTURADOR TIPO HERRINGBONE  
UTILIZANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER

Douglas de Almeida Garcia

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Carolina Palma Naveira Cotta

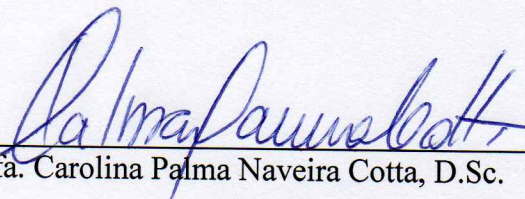
Rio de Janeiro  
Setembro de 2019

ANÁLISE EXPERIMENTAL DE MICROMISTURADOR TIPO HERRINGBONE  
UTILIZANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER

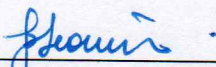
Douglas de Almeida Garcia

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Examinada por:



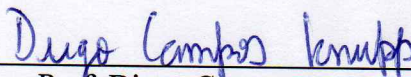
Prof. Carolina Palma Naveira Cotta, D.Sc.



Prof. Juliana Braga Rodrigues Loureiro, D.Sc.



Dra. Maria Helena Farias, D.Sc.



Prof. Diego Campos Knupp, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2019

Garcia, Douglas de Almeida

Análise experimental de micromisturador tipo herringbone utilizando a técnica de fluorescência induzida por laser / Douglas de Almeida Garcia. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XXI, 123 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Carolina Palma Naveira Cotta

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Mecânica, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 93-101.

1. Micromisturador. 2. Herringbone. 3. Micro-LIF. I. Naveira-Cotta, Carolina Palma. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Mecânica. III. Título.

*“I often say that when you can measure what you are speaking about, and express it in numbers, you know something about it; but when you cannot measure it, when you cannot express it in numbers, your knowledge is of a meagre and unsatisfactory kind...”*

*William Thomson (Lord Kelvin)*

*A Deus e minha família.*

# AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por sempre ter iluminado meu caminho, por me proporcionar ricas oportunidades, por me dar forças em momentos de dificuldades e por colocar pessoas maravilhosas e admiráveis na minha vida.

Aos meus pais, Aleixo Cesar Garcia e Valdinéia Gaudêncio de Almeida Garcia, pelo apoio incondicional dedicado ao longo da minha vida, por todo amor e carinho e pelos incentivos e compreensão. A minha irmã, Daniele de Almeida Garcia, pelo apoio, amor e companheirismo.

A minha orientadora, profa. Carolina Cotta, pelos ensinamentos, compreensão e contribuições ao presente trabalho. Por ser uma excelente professora e pesquisadora, exemplo de excelência acadêmica, sempre engajada e motivando os seus alunos.

Agradeço também aos pesquisadores Maria Helena Farias e Jair Koiller, os quais me motivaram a ingressar no mestrado e explorar o mundo da microfluídica. Em especial a Maria Helena por ter me incentivado durante todo o período do mestrado e a quem tenho imensa gratidão, admiração e respeito.

Aos amigos do LABMEMS/COPPE/UFRJ que me apoiaram durante a realização deste trabalho, pelos momentos de discussões teóricas, cooperação e descontração: José Roberto, Jordana, Kleber, Ivana, José Martim, Kelvin, Péricles, Thiago, Cristiane, Vinicius, Ana, Felipe, Juliana, Adam, Gustavo e Bruno. Em especial, agradeço a Ingrid pelas discussões aprofundadas das técnicas de medição e apoio durante os experimentos e a Mylena, Patrick e Gabriel pelo apoio na fabricação dos moldes dos microdispositivos essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos Laboratórios LRAP/COPPE/UFRJ, NIDF/COPPE/UFRJ DOPOLAB/EQ/UFRJ, pela colaboração nas medições e calibrações realizadas para este trabalho. Agradeço ao Prof. Valter Aibe pelas discussões e ensinamentos nos processos de calibração dos equipamentos; a mestranda Nathália pelo apoio na caracterização do

ângulo de contato no PDMS; e ao Marcelo pelo apoio na caracterização das propriedades dos fluidos.

A todos os amigos da DINAM/INMETRO, pelo companheirismo, amizade, compreensão e apoio durante o mestrado.

Aos Profs. Manish Tiwari e Stavroula Balabani, e ao doutorando Shigang Zhang, da University College London (UCL), pela recepção amigável, ensinamentos e discussões técnicas durante o período de visita técnica e treinamento no Laboratório de Sistemas Nanoengenharia da UCL em fevereiro e março de 2018.

Ao Diretor Geral, e especialista, da Dantec Dynamics nas Américas, Kim Jensen; ao representante da Dantec Dynamics no Brasil, Rene Faure; e ao especialista da Dantec Dynamics, Craig Goulbourne, pela atenção, ensinamentos, dicas e auxílio no uso da técnica  $\mu$ -LIF.

À COPPE/UFRJ, ao Programa de Engenharia Mecânica e seus excepcionais funcionários e professores, por me proporcionar um curso de mestrado de excelência.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE EXPERIMENTAL DE MICROMISTURADOR TIPO HERRINGBONE  
UTILIZANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER

Douglas de Almeida Garcia

Setembro/2019

Orientadora: Carolina Palma Naveira Cotta

Programa: Engenharia Mecânica

O processo de mistura de fluidos está presente em diversos setores industriais e tem as mais variadas aplicações. Com o advento da microfluídica, sistemas microfluídicos, em particular, os micromisturadores, foram desenvolvidos e podem ser aplicados para a intensificação de processos que requerem uma mistura contínua e eficiente de fluidos e um baixo tempo de residência, obtendo-se melhores rendimentos que o processo em batelada dos modos convencionais. O presente estudo experimental tem como propósito analisar a eficiência de mistura de dois micromisturadores tipo *herringbone*, contendo largura de sulcos em diferentes tamanhos, comparativamente um microcanal de trecho reto, a partir da caracterização do campo de concentração no escoamento promovido no interior desses microdispositivos. Para isso, foi empregada a técnica de medição considerada não-intrusiva, Fluorescência Induzida por Laser aplicada a microescala ( $\mu$ -LIF), para a medição dos campos de concentração do escoamento. A fabricação dos microdispositivos foi feita pela técnica de litografia macia em polidimetilsiloxano (PDMS) combinada com a fabricação de baixo custo dos moldes em polimetilmetacrilato (PMMA) através da microusinagem via comando numérico computacional (CNC). Os resultados obtidos demonstraram uma eficiência de mistura de fluidos maior que 95 % para os dois micromisturadores estudados em diferentes comprimentos de mistura para  $0,5 \leq Re \leq 333$  e  $1,1 \times 10^3 \leq Pe_m \leq 7,5 \times 10^5$ .

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EXPERIMENTAL ANALYSIS OF HERRINGBONE MICROMIXER USING  
LASER-INDUCED FLUORESCENCE TECHNIQUE

Douglas de Almeida Garcia

September/2019

Advisor: Carolina Palma Naveira Cotta

Department: Mechanical Engineering

The fluid mixing process is present in many industrial sectors and has the most varied applications. With the advent of microfluidics, microfluidic systems, micromixers in particular, have been developed and can be applied to intensify processes that require continuous and efficient fluid mixing and low residence time, yielding better yields than the batch process of conventional ways. The present experimental study aims to analyze the mixing efficiency of two staggered herringbone micromixers (SHM), of different groove width, and compare with a straight microchannel from the characterization of the concentration field of the flow inside these microdevices. For this, the non-intrusive Microscale Laser-Induced Fluorescence ( $\mu$ -LIF) measurement technique was used to measure the flow concentration fields. The fabrication of the microdevices was made in polydimethylsiloxane (PDMS) by the soft-lithography technique combined with the low-cost fabrication of the molds in polymethyl-methacrylate (PMMA) by the micro-milling via computational numerical command (CNC). The results obtained showed a mixing efficiency higher than 95% for the both micromixers studied in different mixing lengths for  $0,5 \leq Re \leq 333$  and  $1,1 \times 10^3 \leq Pe_m \leq 7,5 \times 10^5$ .



# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xvii
NOMENCLATURA .....	xix
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos .....	3
1.3 Organização da Dissertação .....	4
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>5</b>
2.1 Micromisturadores.....	5
2.1.1 Micromisturador Caótico tipo <i>Herringbone</i> .....	6
<b>3 PROJETO, FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MICRODISPOSITIVOS .....</b>	<b>18</b>
3.1 Desenhos da Geometria dos Microdispositivos.....	18
3.2 Fabricação dos Moldes em PMMA via Microusinagem CNC .....	21
3.3 Fabricação dos Microdispositivos em PDMS .....	29
3.4 Selagem dos Microdispositivos.....	34
3.5 Caracterização Dimensional do Molde e dos Microdispositivos.....	38
3.6 Caracterização da Molhabilidade.....	40
<b>4 ANÁLISE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>45</b>
4.1 Técnica de Fluorescência Induzida por Laser .....	45
4.2 Aparato e Procedimento Experimental.....	47
4.2.1 Preparação dos fluidos e determinação da curva de calibração de concentração .....	56
4.2.2 Medição do campo de concentração .....	63
4.3 Tratamento dos dados.....	67
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>69</b>
5.1 Resultados da Caracterização Dimensional.....	69
5.2 Resultados da Molhabilidade da Superfície do PDMS .....	75
5.3 Resultados da Caracterização dos Fluidos.....	78
5.4 Resultados da Caracterização do Escoamento utilizando o $\square$ -LIF .....	79

<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>90</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>93</b>
<b>A.1</b>	<b>Calibração da Balança Analítica .....</b>	<b>102</b>
<b>A.2</b>	<b>Calibração da Bomba de Seringa .....</b>	<b>109</b>

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Classificação dos micromisturadores. Adaptado de NGUWEN e WU (2005). .....	6
<b>Figura 2.2</b> - Micromisturador tipo espinha de peixe ( <i>Staggered Herringbone Mixer</i> – SHM): <b>a)</b> o desenho esquemático do micromisturador e <b>b)</b> micrografias confocais da mistura dos fluidos nas seções transversais indicadas na figura. Adaptado de STROOCK <i>et al.</i> (2002). ....	8
<b>Figura 2.3</b> – Resultados das micrografias a 3 cm da entrada para os casos: <b>a)</b> canal reto, <b>b)</b> estruturas transversais simples e <b>c)</b> espinha de peixe em série descentralizados ( <i>Staggered Herringbone Mixer</i> – SHM). Adaptado de STROOCK <i>et al.</i> (2002).....	9
<b>Figura 2.4</b> – Comparação da evolução espacial das partículas ao longo do comprimento do micromisturador SHM com micrografias confocais obtidas por STROOCK <i>et al.</i> (2002), para $Re = 0,01$ (Adaptado de KEE e GAVRIILIDIS, 2008) .....	12
<b>Figura 2.5</b> – Imagens 3D dos micromisturadores SHM utilizados nos experimentos de Kwak <i>et al.</i> (2016). ....	15
<b>Figura 3.1</b> - Desenhos esquemáticos do SHM (medidas em mm): <b>(a)</b> Vista superior do micromisturador; <b>(b)</b> Detalhe da região de entrada e das dimensões dos ciclos e <b>(c)</b> Vista em perspectiva de um ciclo. ....	21
<b>Figura 3.2</b> - Microfresadora CNC da fabricante Minitech®, instalada no LabMEMS. 22	
<b>Figura 3.3</b> - Etapas de fabricação do molde: <b>a)</b> Faceamento com fresa de 3 mm; <b>b)</b> Faceamento com fresa de 1 mm; <b>c)</b> Rebaixo de 0,115 mm; <b>d)</b> Usinagem do contorno do microcanal; <b>e)</b> Usinagem dos ciclos; <b>f)</b> Detalhe da fresa de 200 $\mu\text{m}$ . ....	28
<b>Figura 3.4</b> - Estrutura química do PDMS (LOPES, 2017). ....	29
<b>Figura 3.5</b> - Kit de PDMS Sylgard® 184 da empresa Dow Corning. ....	30
<b>Figura 3.6</b> – Efeito de contração do PDMS variando com a temperatura de cura observado por BADSHAH <i>et al.</i> (2004). ....	31
<b>Figura 3.7</b> - Etapas de fabricação do dispositivo em PDMS: <b>a)</b> pesagem da base e agente de cura do PDMS; <b>b)</b> molde e lâmina de vidro limpos e armazenados em uma placa de Petri limpa; <b>c)</b> dessecador utilizado para armazenar o dispositivo durante o vácuo para remoção das microbolhas do PDMS; <b>d)</b> bomba de vácuo utilizada; <b>e)</b> dispositivo dentro do dessecador para remoção das microbolhas; <b>f)</b> cura do PDMS na chapa quente.....	33

<b>Figura 3.8</b> - Camada de PDMS contendo o microdispositivo já com os acessos (furos) feitos com o punch dermatológico e a camada de PDMS que servirá como tampa do microdispositivo. ....	34
<b>Figura 3.9</b> - Aplicação da descarga corona sobre a camada de PDMS contendo o microdispositivo. Pode-se observar as descargas elétricas sobre a superfície do PDMS. ....	35
<b>Figura 3.10</b> - Equipamento “ <i>Laboratory Corona Treater</i> ”, modelo BD-20AC, da fabricante Electro-Technic Products, utilizado para produzir a descarga corona sobre a superfície dos materiais, disponível no LABMEMS.....	37
<b>Figura 3.11</b> – Micromisturador SHM-85 pronto para uso.....	38
<b>Figura 3.12</b> - Microscópio Hirox para caracterização dimensional de microdispositivos, disponível no LABMEMS.....	39
<b>Figura 3.13</b> – Posições da caracterização dimensional dos microdispositivos. ....	40
<b>Figura 3.14</b> - Desenho esquemático da formação do ângulo de contato entre uma gota de líquido depositada sobre uma superfície. ....	41
<b>Figura 3.15</b> - Goniômetro automatizado para medição do ângulo de contato, disponível no LRAP.....	42
<b>Figura 3.16</b> - Sistema de bombeamento e injeção do goniômetro, disponível no LRAP. ....	43
<b>Figura 3.17</b> - Imagem da deposição de 3 gotas de água deionizada (AD) e de 3 gotas de solução de Rodamina (SR) sobre a amostra de PDMS com tratamento de descarga corona utilizando um filtro laranja passa-alta de 525 nm. ....	44
<b>Figura 3.18</b> - Exemplo de medição do ângulo de contato utilizando o goniômetro.....	44
<b>Figura 4.1</b> – Frasco contendo corante de rodamina 6G da fabricante Exciton.....	46
<b>Figura 4.2</b> – Estrutura química da Rodamina 6G. Adaptado de EXCITON (2019). ....	46
<b>Figura 4.3</b> – <b>a)</b> Espectro de absorção e <b>b)</b> espectro de fluorescência da Rodamina 6G. Adaptado de CASTRO (2017). ....	47
<b>Figura 4.4</b> – Esquema do aparato experimental utilizado. ....	47
<b>Figura 4.5</b> - Aparato experimental disponível no LABMEMS.....	48
<b>Figura 4.6</b> – Determinação da relação de pixel e mm da imagem utilizando a régua padrão. ....	50
<b>Figura 4.7</b> – Sistema de iluminação do $\mu$ -PIV/ $\mu$ -LIF, iluminando o volume no microcanal. Adaptado de LINDKEN <i>et al.</i> (2009).....	51
<b>Figura 4.8</b> – Desenho esquemático das regiões de medição dos dois SHM estudados. 52	

<b>Figura 4.9</b> – Desenho esquemático das regiões de medição do microcanal reto estudado. .....	52
<b>Figura 4.10</b> – Micromisturador SHM-85 fixado sobre a mesa posicionadora do microscópio. ....	54
<b>Figura 4.11</b> – Fluxograma das etapas dos processos realizados neste estudo experimental. .....	56
<b>Figura 4.12</b> – Soluções de rodamina 6G diluída em água deionizada, nas concentrações de 20, 10, 5, 2,5 e 1,25 mg/L. ....	58
<b>Figura 4.13</b> – Viscosímetro digital para medição da massa específica e viscosidade cinemática dos fluidos, disponível no DOPOLAB. ....	58
<b>Figura 4.14</b> – a) Exemplo da aplicação do ROI em uma imagem obtida para a curva de calibração e a geração de uma nova imagem (b) contendo apenas a região de interesse utilizada nos processamentos de $\mu$ -LIF .....	60
<b>Figura 4.15</b> – Imagens para determinação da curva de calibração do sistema $\mu$ -LIF ...	61
<b>Figura 4.16</b> – Exemplo de uma das curvas de calibração do sistema $\mu$ -LIF obtida. ....	63
<b>Figura 4.17</b> – Bomba de seringa com as seringas de vidro, uma contendo a solução de rodamina e a outra água deionizada, usada nos experimentos com o $\mu$ -LIF. ....	64
<b>Figura 4.18</b> – Exemplo de imagem adquirida na caracterização do escoamento na posição 3 mm do SHM-85 para $Re = 0,5$ . ....	64
<b>Figura 4.19</b> – Exemplo da aplicação do ROI em uma imagem adquirida no escoamento na posição 3 mm do SHM-85 para $Re=0,5$ . ....	66
<b>Figura 4.20</b> – Exemplo de campo de concentração médio obtido na posição 3 mm do SHM-85 para $Re=0,5$ . ....	67
<b>Figura 4.21</b> – a) Campo de concentração médio e b) perfil de concentração obtidos na posição 3 mm e c) campo de concentração médio e b) perfil de concentração obtidos na posição 78,3 mm do SHM-170 para $Re = 333$ e $Pe = 7,5 \times 10^5$ . ....	68
<b>Figura 5.1</b> – Imagem 3D reconstruída de um pedaço do quinto ciclo do molde em PMMA do SHM-85. A escala de cores se refere à altura total do micromisturador neste trecho, em $\mu m$ . ....	72
<b>Figura 5.2</b> – Imagem 3D reconstruída de um pedaço do quinto ciclo do SHM-85 em PDMS. A escala de cores se refere à altura total do micromisturador neste trecho, em $\mu m$ . ....	73

<b>Figura 5.3</b> – Imagem 3D reconstruída de um pedaço do quinto ciclo do molde em PMMA do SHM-170. A escala de cores se refere à altura total do micromisturador neste trecho, em $\mu\text{m}$ .....	73
<b>Figura 5.4</b> – Imagem 3D reconstruída de um trecho do quinto ciclo do SHM-170 em PDMS. A escala de cores se refere à altura total do micromisturador neste trecho, em $\mu\text{m}$ . .....	74
<b>Figura 5.5</b> – Imagem 3D reconstruída de um trecho do molde em PMMA do microcanal reto. A escala de cores se refere à altura total do microcanal neste trecho, em $\mu\text{m}$ . .....	74
<b>Figura 5.6</b> – Imagem 3D reconstruída de um trecho do microcanal reto em PDMS. A escala de cores se refere à altura total do microcanal neste trecho, em $\mu\text{m}$ . .....	75
<b>Figura 5.7</b> – Ângulo de contato dos fluidos na superfície do PDMS sem tratamento. .	75
<b>Figura 5.8</b> – Ângulo de contato das gotas de <b>a)</b> água deionizada ( $121,1^\circ$ e $120,9^\circ$ ) e de <b>b)</b> solução de rodamina na concentração de 20 mg/L ( $107,2^\circ$ e $106,6^\circ$ ) sobre a superfície do PDMS sem tratamento.....	76
<b>Figura 5.9</b> – Tempo de recuperação da hidrofobicidade do PDMS ao longo de quase 6 dias (135 h). .....	76
<b>Figura 5.10</b> – Evolução do ângulo de contato das gotas de água deionizada na superfície do PDMS tratado para <b>a)</b> 3 min; <b>b)</b> 19 h; <b>c)</b> 39 h; <b>d)</b> 63 h e <b>e)</b> 135h.....	77
<b>Figura 5.11</b> – Evolução do ângulo de contato das gotas de solução de rodamina na superfície do PDMS tratado para <b>a)</b> 3 min; <b>b)</b> 19 h; <b>c)</b> 39 h; <b>d)</b> 63 h e <b>e)</b> 135h.....	77
<b>Figura 5.12</b> – Gráfico da massa específica da água deionizada e solução de rodamina, com concentração 20 mg/L, em função da temperatura. ....	79
<b>Figura 5.13</b> – Gráfico da viscosidade cinemática da água deionizada e da solução de rodamina, com concentração 20 mg/L, em função da temperatura. ....	79
<b>Figura 5.14</b> – Resultados de eficiência e evolução da mistura ao longo do canal obtidos para o microcanal reto. ....	81
<b>Figura 5.15</b> – Resultados de eficiência e evolução da mistura ao longo do canal obtidos para micromisturador SHM-85.....	83
<b>Figura 5.16</b> – Resultados de eficiência e evolução da mistura ao longo do canal obtidos para micromisturador SHM-170.....	84
<b>Figura 5.17</b> – Resultados dos comprimentos de mistura ( $\Delta L_{96\%}$ ) em função do $\ln(Pe)$ para os dois micromisturadores estudados e o SHM de Stroock et al. (2002). ....	86

<b>Figura 5.18</b> – Comparação dos resultados da eficiência e de evolução da mistura obtidos para os microdispositivos estudados para $Re \cong 0,5$ e $Pe \cong 1.10^3$ .....	87
<b>Figura 5.19</b> – Comparação dos resultados da eficiência e evolução da mistura obtidos para os microdispositivos estudados para $Re \cong 1$ e $Pe \cong 2,6.10^3$ .....	88
<b>Figura 5.20</b> – Comparação dos resultados de eficiência e evolução da mistura obtidos para os microdispositivos estudados para $Re \cong 11$ e $Pe \cong 2,5.10^4$ .....	88
<b>Figura 5.21</b> – Comparação dos resultados de eficiência e evolução da mistura obtidos para os microdispositivos estudados para $Re \cong 110$ e $Pe \cong 2,6.10^5$ .....	89
<b>Figura 5.22</b> – Comparação dos resultados de eficiência e evolução da mistura obtidos para os microdispositivos estudados para $Re \cong 330$ e $Pe \cong 7.10^5$ .....	89
<b>Figura A.1</b> - Coleção de pesos-padrão empregados na calibração da BAL-002 do LABMEMS .....	103
<b>Figura A.2</b> - Balança Analítica BAL-002 do LABMEMS durante processo de calibração .....	104
<b>Figura A.3</b> – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da balança .....	107
<b>Figura A.4</b> – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da balança .....	107
<b>Figura A.5</b> – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da balança .....	108
<b>Figura A.6</b> – Sistema de calibração da bomba de seringa: A) bomba de seringa; B) Duas seringas de vidro; C) Suporte; D) Reservatório com água deionizada com coberto com película de PVC; E) Termômetro digital; F) Balão volumétrico coberto com película de PVC para auxiliar na vedação; G) Termohigrômetro; H) Balança analítica. ....	110
<b>Figura A.7</b> – Curva de calibração da bomba de seringa.....	119
<b>Figura A.8</b> – Curva de calibração da bomba de seringa, relacionando a correção com a vazão nominal.....	120
<b>Figura A.9</b> – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da balança .....	120
<b>Figura A.10</b> – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da vazão calculada de $3,5 \mu\text{L}/\text{min}$ .....	121
<b>Figura A.11</b> – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da vazão calculada de $7 \mu\text{L}/\text{min}$ .....	122

<b>Figura A.12</b> – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da vazão calculada de 70 $\mu\text{L}/\text{min}$ .....	122
<b>Figura A.13</b> – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da vazão calculada de 700 $\mu\text{L}/\text{min}$ .....	123
<b>Figura A.14</b> – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da vazão calculada de 2100 $\mu\text{L}/\text{min}$ .....	123



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Principais trabalhos que estudaram a eficiência de mistura do SHM.....	16
<b>Tabela 3.1</b> – Dimensões do desenho do projeto dos microdispositivos estudados .....	20
<b>Tabela 3.2</b> – Parâmetros adotados para a microusinagem do molde do micromisturador SHM-85 .....	24
<b>Tabela 3.3</b> – Parâmetros adotados para a microusinagem do molde do micromisturador SHM-170 .....	25
<b>Tabela 3.4</b> – Parâmetros adotados para a microusinagem do molde do microcanal reto .....	26
<b>Tabela 3.5</b> - Propriedades do PDMS, segundo <sup>1</sup> DOW (2019) e <sup>2</sup> MARK (2009).....	30
<b>Tabela 3.6</b> – Comparação entre os ângulos de contato das gotas depositadas sobre uma superfície. Adaptado de FERREIRA (2013). .....	42
<b>Tabela 4.1</b> – Posições das regiões de medição do micromisturador SHM-85 .....	52
<b>Tabela 4.2</b> – Posições das regiões de medição do micromisturador SHM-170 .....	53
<b>Tabela 4.3</b> – Posições das regiões de medição do microcanal reto. ....	53
<b>Tabela 4.4</b> – Condições experimentais nas medições com $\mu$ -LIF à 25°C .....	55
<b>Tabela 4.5</b> – Configurações dos parâmetros para aquisição das imagens do sistema $\mu$ -LIF .....	56
<b>Tabela 5.1</b> – Resultados da caracterização dimensional do micromisturador SHM-85	70
<b>Tabela 5.2</b> – Resultados da caracterização dimensional do micromisturador SHM-170 .....	70
<b>Tabela 5.3</b> – Resultados da caracterização dimensional do microcanal reto.....	71
<b>Tabela 5.4</b> – Resultados da caracterização da água deionizada.....	78
<b>Tabela 5.5</b> – Resultados da caracterização da solução aquosa de rodamina com concentração de 20 mg/L.....	78
<b>Tabela 5.6</b> – Parâmetros recalculados após os experimentos com $\mu$ -LIF para os três microdispositivos estudados .....	80
<b>Tabela 5.7</b> – Comparação das dimensões dos três micromisturadores analisados no gráfico da Figura 5.14.....	86
<b>Tabela A.1</b> – Instrumentos padrões utilizados na calibração da balança .....	102
<b>Tabela A.2</b> – Planilha de Incerteza para a Calibração da Balança .....	106
<b>Tabela A.3</b> – Resultados da Incerteza de Calibração da Balança.....	106

<b>Tabela A.4</b> – Resultados da massa específica do ar durante o processo de calibração da balança .....	108
<b>Tabela A.5</b> – Instrumentos padrões utilizados na calibração da bomba de seringa ....	110
<b>Tabela A.6</b> – Planilha de Calibração para a Vazão de 3,5 $\mu\text{L}/\text{min}$ .....	114
<b>Tabela A.7</b> – Planilha de Calibração para a Vazão de 7 $\mu\text{L}/\text{min}$ .....	115
<b>Tabela A.8</b> – Planilha de Calibração para a Vazão de 70 $\mu\text{L}/\text{min}$ .....	116
<b>Tabela A.9</b> – Planilha de Calibração para a Vazão de 700 $\mu\text{L}/\text{min}$ .....	117
<b>Tabela A.10</b> – Planilha de Calibração para a Vazão de 2100 $\mu\text{L}/\text{min}$ .....	118
<b>Tabela A.11</b> – Resultados consolidados da calibração da bomba de seringa.....	119

# NOMENCLATURA

## Abreviaturas

$\mu$ -PIV	<i>Micro Particle Image Velocimetry</i> (Velocimetria por Imagem de Partícula aplicada a microescala)
$\mu$ -LIF	<i>Micro Laser-Induced Fluorescence</i> (Fluorescência Induzida por Laser aplicada a microescala)
ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
AD	Água deionizada
CCD	Dispositivo de carga acoplada
CFD	Dinâmica de fluidos computacional
CMOS	Sensor semicondutor de óxido metálico complementar
CNC	Comando numérico computacional
EPI	Equipamento de proteção individual
FA	Técnicas de aproximação de função
LIF	<i>Laser-Induced Fluorescence</i> (Fluorescência Induzida por Laser)
MOGA	Algoritmos genéricos multiobjectivos
NA	Abertura numérica
P0 a P10	Posições ao longo do canal principal dos microdispositivos
PDMS	Polidimetilsiloxano
Pe	Número de Péclet
Pe <sub>m</sub>	Número de Péclet (mássico)
PIV	<i>Particle Image Velocimetry</i> (Velocimetria por Imagem de Partícula)
PMMA	Polimetilmetacrilato
RBNN	Método de rede neural de base radial
Re	Número de Reynolds
REM	<i>Replica Molding</i> (Molde de réplica)
ROI	Região de Interesse
RSM	Método de resposta de superfície
SHM	<i>Staggered Herringbone Mixer</i> (Misturador tipo Espinha de Peixe Escalonada)
SR	Solução de rodamina
TBE	Solução tampão (Tris/Borato/EDTA)
TEFLON	Politetrafluoretileno

$Sc$  Número de Schmidt

## Símbolos

$\Delta L_{96\%}$	Comprimento de mistura à 96% [mm]
$\Delta L_m$	Comprimento de mistura [mm]
$\bar{C}$	Média da concentração do perfil de concentração (em toda largura do canal)
$C_i$	Valor da concentração em cada ponto $i$ (posição vertical, ao longo da largura do canal) do perfil de concentração
$d_h$	Diâmetro hidráulico da seção transversal do canal principal [m/s]
$c$	Posição horizontal do centro de rotação do escoamento transversal [ $\mu\text{m}$ ]
$C$	Concentração [mg/L]
$C_c$	Comprimento de um ciclo [ $\mu\text{m}$ ]
$C_{\text{max}}$	Concentração máxima de rodamina [mg/L]
$C_o$	Concentração inicial de rodamina no escoamento igual a 20mg/L
$C_T$	Comprimento total do canal principal [mm]
$d$	Posição horizontal de rotação descendente do escoamento transversal [ $\mu\text{m}$ ]
$D_c$	Distância entre dois ciclos [ $\mu\text{m}$ ]
$D_p$	Distância entre a bifurcação e o primeiro ciclo [ $\mu\text{m}$ ]
$D$	Difusividade de massa do corante de rodamina [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$DP$	Desvio padrão da concentração
$E_s$	Espaçamento entre sulcos [ $\mu\text{m}$ ]
$H$	Altura do microcanal [ $\mu\text{m}$ ]
$H$	Altura do sulco [ $\mu\text{m}$ ]
$h/H$	Razão entre altura do sulco e altura do canal principal
$h/H^*$	Razão entre altura do sulco e altura do canal principal corrigida
$H/W$	Razão entre altura e largura do canal principal
$H/W^*$	Razão entre altura e largura do canal principal corrigida
$N_c$	Quantidade de ciclos
$N_s$	Quantidade de sulcos por ciclo
$N$	Número total de pontos no perfil de concentração (em toda largura do canal)

$p$	Medida da assimetria dos sulcos
$u$	Posição horizontal de rotação ascendente do escoamento transversal [ $\mu\text{m}$ ]
$W$	Largura do microcanal [ $\mu\text{m}$ ]
$w$	Largura do sulco [ $\mu\text{m}$ ]
$w/h$	Razão entre largura e altura do sulco
$w/h^*$	Razão entre largura e altura do sulco corrigida
$w/W$	Razão entre largura do sulco e largura do canal principal
$w/W^*$	Razão entre largura do sulco e largura do canal principal corrigida
$W_e$	Largura do canal de entrada [ $\mu\text{m}$ ]
$x$	Coordenada de referência transversal do microcanal [ $\mu\text{m}$ ]
$x'$	Coordenada da mesa posicionadora da fresadora na direção $x$ [mm]
$y$	Coordenada de referência longitudinal do microcanal [ $\mu\text{m}$ ]
$y'$	Coordenada da mesa posicionadora da fresadora na direção $y$ [mm]
$z$	Coordenada da altura do microcanal [ $\mu\text{m}$ ]
$z'$	Coordenada da mesa posicionadora da fresadora na direção $z$ (altura) [mm]

## Letras Gregas

$\gamma_{LV}$	Tensão interfacial entre a fase líquida e a fase vapor [N/m]
$\gamma_{SL}$	Tensão interfacial entre a superfície e a fase líquida [N/m]
$\gamma_{SV}$	Tensão interfacial entre a superfície e a fase vapor [N/m]
$\theta$	Ângulo na interseção entre os vértices dos sulcos [ $^\circ$ ]
$\theta'$	Ângulo de contato [ $^\circ$ ]
$\Delta\phi_m$	Medida da amplitude de rotação do fluido em cada meio ciclo [ $\mu\text{m}$ ]
$v$	Velocidade média do escoamento [m/s]
$\mu$	Viscosidade dinâmica do fluido [kg/m.s]
$\rho$	massa específica do fluido [kg/m <sup>3</sup> ]

# ***CAPÍTULO 1***

## ***INTRODUÇÃO***

### **1.1 Motivação**

O processo de mistura é uma das operações unitárias mais empregadas na indústria, tendo como principais objetivos agregar líquidos miscíveis ou imiscíveis ou agregar líquidos e sólidos, auxiliando no favorecimento das taxas de transferência de calor e massa e, com isso, possibilitando a aceleração de reações químicas, entre outros. O processo de mistura também é considerado um processo de transporte de massa, calor e fases onde se busca reduzir a falta de homogeneidade (HARNBY *et al.*, 1997, NGUYEN, 2008).

Com o advento da microfluídica, sistemas microfluídicos foram desenvolvidos e podem ser aplicados para a intensificação de diversos processos. Na área química, em particular os micromisturadores atuando como microrreatores e microtrocadores de calor, contribuem para a intensificação de processos de reações químicas, visto que devido às reduzidas dimensões desses dispositivos, faz com que eles possuam uma elevada razão área superficial / volume, aumentando, assim, a área interfacial entre os fluidos e as taxas de transferência de massa e energia, obtendo-se, com isso, rendimentos melhores que os obtidos no processo de batelada dos meios convencionais e em menores tempos de residência. Aliado a isso, outras vantagens podem ser observadas quando microdispositivos são empregados na intensificação de processos, tais como: processo contínuo, maior seletividade, pequena inércia térmica, temperatura mais uniforme, maior segurança da operação, redução do custo do processo, redução do tamanho das plantas químicas, menor custo de energia e menor consumo de insumos. Já na área das ciências da vida, o emprego de micromisturadores eficientes são indispensáveis para se obter uma mistura rápida de fluidos nos sistemas microfluídicos usados em análises bioquímicas, dosagem de drogas, sequenciamento genético e síntese de ácidos nucleicos (NGUYEN, 2008; HJORT e WU, 2016).

Tipicamente, devido às suas características dimensionais, o regime de escoamento em microcanais é caracterizado como laminar e com baixos números de Reynolds (0 a 500). Nesse regime, a estrutura do escoamento é caracterizada pelo movimento paralelo

e estável das camadas de fluido. Desse modo, a mistura de fluidos é dominada por difusão molecular na interface entre os fluidos, o que na macroescala tornaria o processo lento e ineficiente. Todavia, devido ao aumento na razão área/volume e às distâncias reduzidas para o processo de difusão, tem-se, na microescala, a mistura de fluidos intrinsecamente eficientes se comparados a macroescala, devido a intensificação da transferência de calor e massa. Ainda assim, visando a intensificação da mistura de fluidos em microcanais, e consequente intensificação da transferência de calor e massa, diversos tipos de micromisturadores com diferentes mecanismos de funcionamento foram propostos na literatura (NGUYEN e WU, 2005; HESSEL *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 2011; WARD e FAN, 2015; LEE *et al.*, 2016).

Bons projetos de micromisturadores alteram o perfil de velocidade do escoamento e, desse modo, obrigando constantemente o escoamento a se re-desenvolver hidrodinamicamente, e assim reduzindo a falta de homogeneidade na seção transversal, atingindo homogeneização espacial ao longo do comprimento do dispositivo (REYNOL, 2008). Neste sentido, destaca-se, particularmente, o micromisturador passivo tipo *herringbone* (do inglês, espinha de peixe) proposto por STROOCK *et al.* (2002), inspirado no formato de espinha de peixe escalonada. Este micromisturador possui sulcos em uma das paredes do microcanal, fazendo com que o escoamento rotacione em uma trajetória helicoidal, promovendo a advecção caótica do escoamento e, com isso, diminuindo as distâncias de difusão e melhorando significativamente o processo de transferência de calor e massa.

Em face do exposto e considerando a complexidade do escoamento presente no micromisturador acima mencionado, é de grande interesse a realização de estudos experimentais para caracterização de escoamentos em microdispositivos com geometrias complexas, de forma a contribuir com a geração de resultados confiáveis e originais para a validação de simulações numéricas e computacionais e otimização da geometria dos dispositivos microfluídicos. Logo, a compreensão do comportamento do escoamento de fluidos e dos mecanismos para intensificação da transferência de calor e massa em dispositivos microfluídicos é de fundamental importância e tem sido foco da comunidade de científica do campo da microfluídica na última década.

Destarte, o presente estudo experimental tem como propósito realizar uma análise da eficiência de mistura, sob o ponto de vista da intensificação da transferência de massa, a partir da caracterização dos campos de concentração dos escoamentos promovidos em um microcanal reto e em dois micromisturadores tipo *herringbone* com largura de sulcos

diferentes. Para a caracterização do campo de concentração, foi utilizada a técnica de medição considerada não-intrusiva de Fluorescência Induzida por Laser (LEMOINE e GRISCH, 2012), na qual emprega-se o uso de laser contínuo e uma câmera de alta velocidade adaptados em um microscópio invertido, e um corante fluorescente diluído no fluido de trabalho. A fabricação dos microdispositivos aqui estudados foi feita pela técnica de litografia macia em polidimetilsiloxano (PDMS) combinada com a fabricação de baixo custo dos moldes em polimetilmetacrilato (PMMA) por meio da microusinagem via comando numérico computacional (CNC).

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Nano e Microfluídica e Microssistemas (LABMEMS) do PEM/COPPE/UFRJ, contando com apoio do Laboratório de Instrumentação Aplicada a Petróleo (LIAP/NIDF/COPPE/UFRJ), Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo (LRAP/COPPE/UFRJ), Laboratório de Desenvolvimento e Otimização de Processos Orgânicos (DOPOLAB/EQ/UFRJ) e da Divisão de Metrologia em Dinâmica de Fluidos (DINAM/DIMCI/INMETRO).

## 1.2 Objetivos

A presente dissertação tem como objetivo analisar a eficiência de mistura de fluidos no escoamento promovido no interior de três microdispositivos: *i*) dois micromisturadores com sulcos posicionados em sua parede inferior, tendo esses sulcos diferentes larguras; e *ii*) um microcanal reto. Para se atingir o objetivo deste trabalho, o mesmo foi subdividido em objetivos específicos, os quais são:

- a) Projetar e fabricar os microdispositivos utilizando a técnica de litografia macia em polidimetilsiloxano (PDMS) combinada com a fabricação de baixo custo dos moldes em polimetilmetacrilato (PMMA) por meio da microusinagem via comando numérico computacional (CNC);
- b) Caracterizar dimensionalmente os moldes em PMMA e os microdispositivos fabricados em PDMS utilizando um microscópio eletrônico;
- c) Caracterizar a superfície do PDMS quanto à sua molhabilidade; e
- d) Caracterizar experimentalmente os campos de concentração do escoamento promovido no interior do micromisturador utilizando a técnica de medição



considerada não-intrusiva, a Fluorescência Induzida por Laser aplicada à microescala ( $\mu$ -LIF).

### 1.3 Organização da Dissertação

A presente dissertação está organizada em 6 capítulos, incluindo o capítulo 1 em que foi introduzido o tema de interesse deste trabalho.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica de estudos relacionados a micromisturadores, principalmente micromisturadores caóticos do tipo *herringbone*.

O capítulo 3 descreve as etapas do projeto, fabricação, selagem e caracterização dimensional dos microdispositivos, assim como os ensaios para medição do ângulo de contato na superfície do PDMS para avaliação de sua característica hidrofóbica/hidrofílica.

O capítulo 4 trata da metodologia experimental utilizada para a caracterização do escoamento promovido no interior dos microdispositivos fabricados. Contém breve descrição da técnica de medição empregada, do aparato experimental utilizado, dos procedimentos adotados no preparo das soluções e caracterização de suas respectivas propriedades, da determinação da curva de calibração de concentração e na aquisição e processamento das imagens do escoamento, bem como o procedimento de tratamento de dados para análise da eficiência de mistura.

No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos nas caracterizações dimensionais, de molhabilidade de superfície, das propriedades das soluções e do escoamento, sendo também acompanhadas de suas discussões.

O capítulo 6 contém as principais conclusões do presente estudo, bem como algumas sugestões para desenvolvimento de trabalhos futuros, baseadas nos resultados e nas experiências obtidas a partir da realização deste trabalho.

Por fim, é apresentado o apêndice deste trabalho, o qual aborda os procedimentos adotados para a calibração dos equipamentos utilizados.

# ***CAPÍTULO 2***

## ***REVISÃO DA LITERATURA***

Neste capítulo é apresentada a revisão da literatura sobre trabalhos relacionados a micromisturadores, em especial aos micromisturadores passivos caóticos do tipo *herringbone*, que nortearam o desenvolvimento do presente estudo experimental.

### **2.1 Micromisturadores**

As pequenas dimensões características em microcanais limitam o número de Reynolds ( $Re$ ) em valores muito baixos, na faixa do escoamento laminar, prejudicando o desenvolvimento de dispersões turbulentas nesses ambientes e, limitando, portanto, o processo de mistura de fluidos aos baixos coeficientes de difusão das espécies e ao domínio dos efeitos viscosos (GRAVESEN *et al.*, 1993). Diante disso, ao longo das duas últimas décadas, foram desenvolvidos microdispositivos que proporcionassem uma mistura de fluidos mais efetiva em microcanais, denominados micromisturadores. Foram desenvolvidos diversos tipos de micromisturadores, utilizando-se diferentes geometrias ou efeitos externos visando a perturbar ou a manipular o escoamento para favorecer a mistura de fluidos em um escoamento laminar.

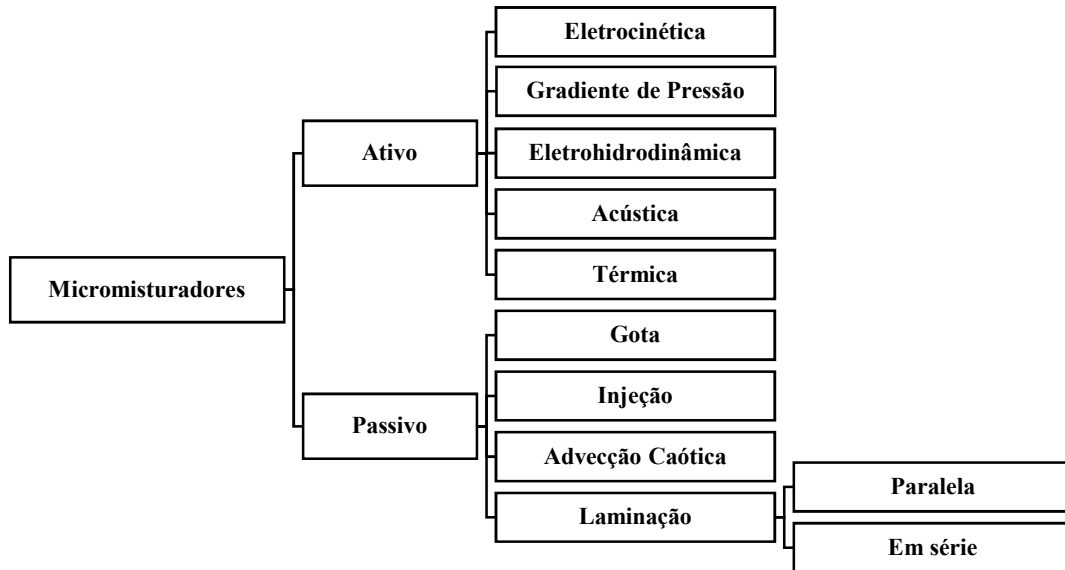
NGUWEN e WU (2005) classificaram os micromisturadores de acordo com dois mecanismos: ativo e passivo. Em termos gerais, micromisturadores classificados como ativos utilizam o distúrbio promovido por uma fonte externa de energia para perturbar as espécies dos fluidos. Já os micromisturadores classificados como passivos não necessitam de energia externa, e a mistura é obtida através de geometrias de microcanais especialmente projetados.

Os micromisturadores ativos normalmente são projetados empregando-se técnicas de eletrocínética (ODDY *et al.*, 2001), eletrostática (PATRASCU *et al.*, 2012), magneto-hidrodinâmica (BAU *et al.*, 2001), gradiente de pressão (LEE *et al.*, 2001; NIU e LEE, 2003), acústica por ultrassom (YANG *et al.*, 2001; BENGTTSSON e LAURELL, 2004; e YARALIOGLU *et al.*, 2004) ou técnicas térmicas (XU *et al.*, 2010).

Micromisturadores passivos, por outro lado, não se utilizam de fonte externa de energia para promover a mistura dos fluidos, e na maioria das vezes os meios empregados

são a inclusão de sulcos em uma das paredes do microcanal, como mostrado por STROOCK *et al.* (2002), uso de microcanal em zig-zag e tipo dente de serra (MENGEAUD *et al.*, 2002), divisão e união do escoamento (laminação) (GRAY *et al.*, 1999), e geometria que provoque o desprendimento de vórtices (BÖHM *et al.*, 2001; WANG e HU, 2010; e ZHANG *et al.*, 2017).

A Figura 2.1 apresenta um esquema onde podem ser observados a classificação e subclassificação dos micromisturadores.



**Figura 2.1** - Classificação dos micromisturadores. Adaptado de NGUWEN e WU (2005).

Em comparação com os micromisturadores ativos, os micromisturadores passivos são mais facilmente integrados em sistemas microfluídicos, uma vez que estes não necessitam de acessórios ou partes externas para promover a intensificação da mistura de fluidos.

### 2.1.1 Micromisturador Caótico tipo *Herringbone*

Micromisturadores passivos baseados na advecção caótica (AREF, 1984) tem atraído crescente atenção de indústrias farmacêuticas e bioquímicas, uma vez que melhoram significativamente a qualidade da mistura do escoamento (KOCKMANN *et al.* 2008).

Devido às características inerentemente laminares de escoamentos em microescala, o processo de mistura passiva em micromisturadores caóticos conta, predominantemente, com os efeitos caóticos da advecção realizados pela manipulação do escoamento laminar

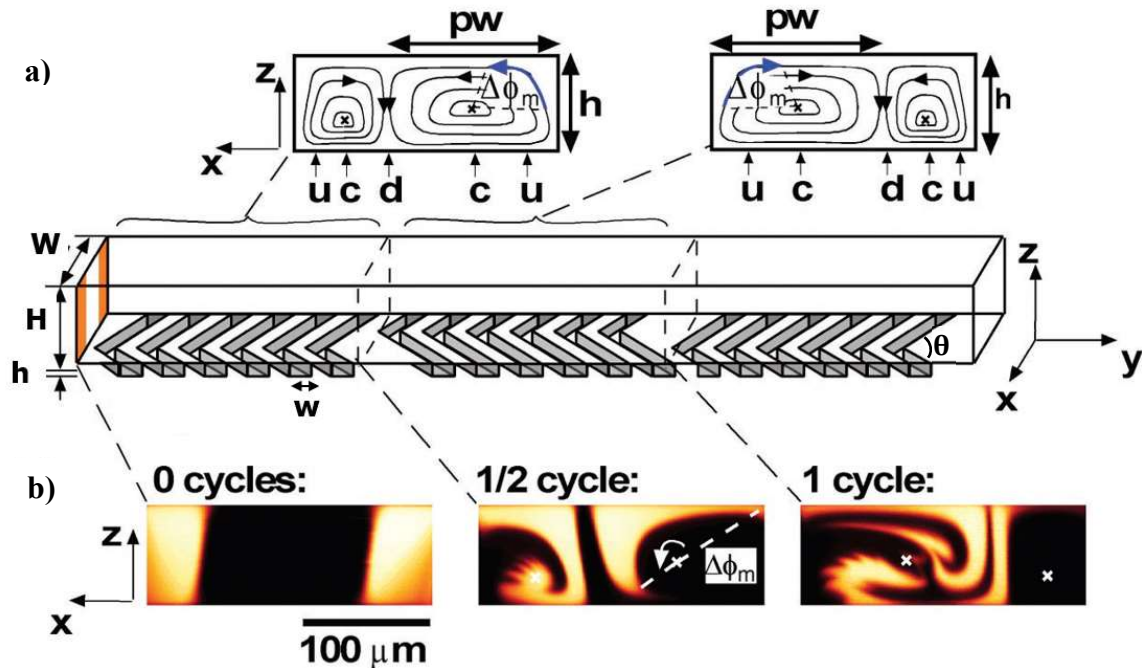
dentro do microcanal à medida que o fluido se move no interior da geometria e, conseqüente, ocorre o melhoramento da mistura devido à diminuição das distâncias de difusão, proporcionado pelo aumento da área e do tempo de contato entre as camadas de fluidos (STROOCK *et al.*, 2002; CHARI e KLEINSTREUER, 2018).

Em particular, destaca-se o micromisturador caótico proposto por STROOCK *et al.* (2002) que atraiu atenção significativa da comunidade científica desde a sua publicação, devido, principalmente, a sua simplicidade e fácil fabricação com uso das técnicas clássicas de microfabricação, como a fotolitografia.

STROOCK *et al.* (2002) propuseram a instalação de estruturas de baixo relevo (sulcos) em uma das superfícies de um microcanal para intensificar a mistura de fluidos passivamente. Tais estruturas são posicionadas transversalmente ao escoamento principal, propiciando um escoamento caótico ao longo do microcanal e, por conseguinte, melhorando o processo de mistura dos fluidos. Isso reduz o comprimento de mistura necessário para se obter a homogeneidade completa na seção transversal. Neste trabalho, os autores propuseram dois tipos de micromisturadores: *i)* um micromisturador com somente um padrão de estrutura transversal ao longo do microcanal e *ii)* um micromisturador com dois padrões de estruturas no formato de espinha de peixe em série e descentralizados (do inglês, *Staggered Herringbone Mixer - SHM*). O SHM produz um escoamento caótico através da submissão dos volumes de fluido a uma sequência repetida de escoamentos rotacionais e extensionais locais (STROOCK *et al.*, 2002). As posições dos centros de rotação e os fluxos ascendentes e descendentes observados no escoamento transversal são alcançados variando-se a orientação das estruturas em função da posição axial no microcanal. Os autores fabricaram o SHM em PDMS utilizando a fotolitografia. Os ensaios de eficiência de mistura foram feitos com uma solução fluorescente. As micrografias do escoamento foram obtidas por uma câmera digital CCD acoplada a um microscópio confocal.

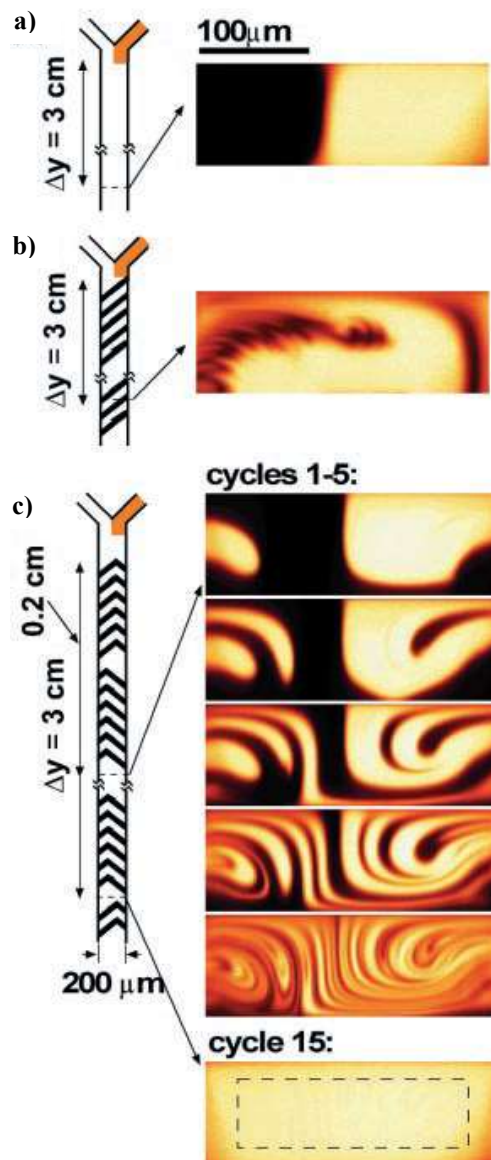
A Figura 2.2a apresentada o desenho esquemático do micromisturador SHM, que possui as seguintes dimensões:  $H = 85 \mu\text{m}$ ,  $W = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 15,3 \mu\text{m}$ ,  $w = 50 \mu\text{m}$ ,  $p = 2/3$  e  $\theta = 45^\circ$ , onde  $H$  e  $W$  são a altura e largura do microcanal,  $h$  é altura dos sulcos,  $p$  é medida da assimetria dos sulcos (distância do vértice do sulco a parede do canal),  $\theta$  é ângulo na interseção entre os vértices dos sulcos,  $x$ ,  $y$  e  $z$  são as coordenadas espaciais do microcanal,  $\Delta\phi_m$  é a medida da amplitude de rotação do fluido em cada meio ciclo (amplitude dos vórtices),  $c$  é a posição horizontal do centro de rotação do escoamento transversal,  $u$  e  $d$  são a posição horizontal de rotação ascendente e descendente do

escoamento transversal, respectivamente. A Figura 2.2b mostra as micrografias confocais da mistura dos fluidos nas seções transversais do SHM indicadas na figura.



**Figura 2.2** - Micromisturador tipo espinha de peixe (*Staggered Herringbone Mixer* – SHM): **a)** o desenho esquemático do micromisturador e **b)** micrografias confocais da mistura dos fluidos nas seções transversais indicadas na figura. Adaptado de STROOCK *et al.* (2002).

A Figura 2.3 apresenta a comparação dos três diferentes microdispositivos estudados pelos autores, com as micrografias confocais. Observa-se que ao final de 3 cm de comprimento dos três microdispositivos, somente houve uma mistura completa (após o 15º ciclo) para o caso do SHM (Fig. 2.3c), uma mistura parcial para o segundo micromisturador estudado com estruturas transversais simples (Fig. 2.3b) e não houve mistura significativa para o caso do canal reto (Fig. 2.3a). Segundo os autores observaram, o SHM funciona de forma eficiente para uma ampla escala de Reynolds e Péclet, ocorrendo uma boa mistura para  $0 < Re < 100$  e uma mistura completa para  $Pe < 10^6$ . A perda de carga nesse tipo de micromisturador foi insignificante em relação ao escoamento em um microcanal reto com mesmas dimensões de comprimento e diâmetro hidráulico.



**Figura 2.3** – Resultados das micrografias a 3 cm da entrada para os casos: **a)** canal reto, **b)** estruturas transversais simples e **c)** espinha de peixe em série descentralizados (*Staggered Herringbone Mixer – SHM*). Adaptado de STROOCK *et al.* (2002).

Após a publicação deste trabalho pioneiro de STROOCK *et al.* (2002), diversos estudos numéricos e experimentais foram feitos visando investigar os fenômenos que ocorrem nesse micromisturador e os efeitos dos parâmetros geométricos do projeto do SHM para se obter melhores rendimentos de mistura dos fluidos.

Nesse sentido, AUBIN *et al.* (2005) identificaram, através de simulações numéricas, que para  $Re \cong 2$  a quantidade de sulcos por ciclo de mistura não afeta a qualidade da mistura de forma significativa, e consideraram a quantidade de 10 sulcos por meio-ciclo adequada para se obter uma boa qualidade de mistura. Além disso, foi observado que sulcos com profundidade ( $h$ ) entre  $0,3 \leq h/H \leq 0,4$  da altura do microcanal

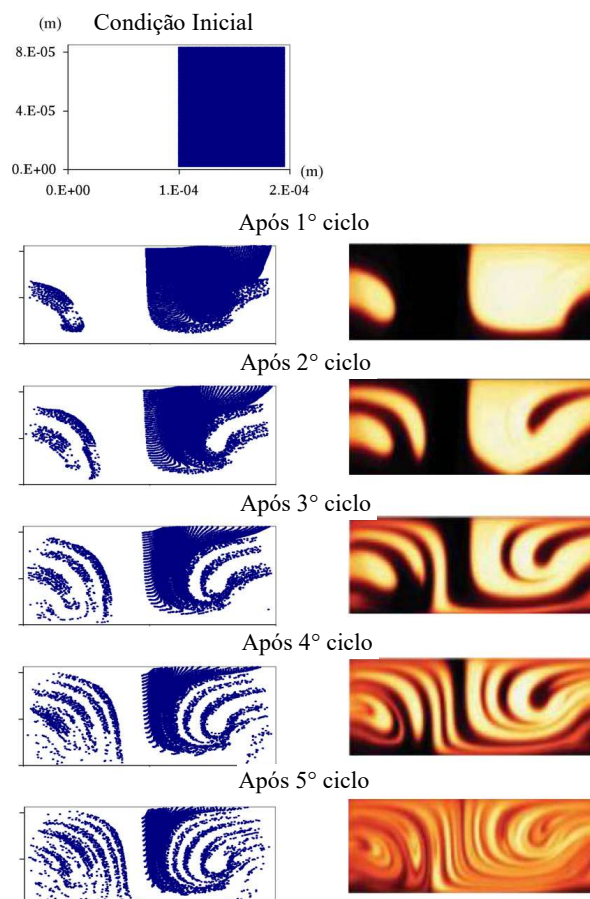
(H) propiciam uma maior homogeneização espacial e uma maior redução da espessura das estrias de fluidos. Também foi verificado que, para sulcos com largura muito pequena, o escoamento no microcanal é mais dificilmente afetado pelo componente transversal da velocidade, e a mistura espacial é muito baixa. Por outro lado, para sulcos com largura muito grande, a homogeneização da mistura é prejudicada devido à criação de zonas mortas no microcanal, sendo recomendado como adequado pelos autores uma largura próxima a  $w/W=0,25$  para os sulcos.

Outros parâmetros geométricos do projeto do SHM foram estudados numericamente por YANG *et al.* (2005), para  $Re = 10$  e  $Pe = 2 \times 10^4$ , como o índice de assimetria ( $p$  da Fig. 2.2a) e ângulo na interseção entre os sulcos ( $\theta$  da Fig. 2.2a). De acordo com os autores, a disposição e as escalas dos dois vórtices helicoidais formados no micromisturador é influenciada pelo parâmetro  $p$ , e estes vórtices de escalas diferentes fornecem um melhor desempenho de mistura do que dois vórtices de mesmo tamanho. Assim, a advecção caótica é introduzida pela alteração do movimento do escoamento, em função das assimetrias dos sulcos, promovendo uma mistura mais eficaz por vórtices assimétricos. Os autores investigaram os valores de assimetria  $p$  iguais a 0,21, 0,33 e 0,45, e concluíram que os melhores resultados de mistura foram obtidos para  $p$  iguais 0,21 e 0,33. No caso do ângulo de interseção entre os sulcos  $\theta$ , foram investigados os valores de  $60^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $120^\circ$ , e os autores concluíram que o efeito da variação deste ângulo tem impacto insignificante sobre a mistura do escoamento.

HASSELL e ZIMMERMAN (2006) investigaram, numericamente, a velocidade gerada pelos sulcos no SHM e o efeito da variação de  $Re$  sobre o escoamento gerado, sendo avaliadas três geometrias representativas: um único sulco, um trecho de canal representando um ciclo contínuo com sulcos e uma terceira geometria representando um sistema no qual a orientação dos sulcos era constantemente alterada (SHM tradicional). À medida que  $Re$  aumentava, a quantidade de fluido entranhado no interior do sulco diminuía e os fluidos localizados no sulco se moviam ainda mais rápido através do sulco antes de retornar ao escoamento principal do canal pelas bordas deste. Os autores observaram que o aumento da profundidade dos sulcos resulta em aumento do entranhamento de fluido nesses sulcos, levando a um aumento no componente de velocidade transversal do escoamento principal, assim como observado por AUBIN *et al.* (2005). Além disso, foi verificado que sulcos sucessivos resultaram em um aumento nos componentes de velocidade transversal, com um aumento de 14% no entranhamento de fluidos nos sulcos em comparação com o caso de um sulco único.

KEE e GAVRIILIDIS (2008) analisaram numericamente o escoamento em um micromisturador SHM-85 através da plataforma COMSOL Multiphysics® para  $0,001 < Re < 10$ . O campo de velocidade foi obtido por meio das simulações numéricas, nas quais métodos de rastreamento de partículas foram utilizados para quantificar o desempenho das misturas e evitar problemas de difusão numérica. Os autores concluíram que a mistura é melhorada no micromisturador devido à formação de um escoamento helicoidal duplo, que se alterna de um lado do canal para o outro, dependendo da assimetria dos sulcos, bem como pela mistura que ocorre dentro desses sulcos, onde o fluido de um lado do canal é transportado para o lado oposto através dos sulcos, resultando no aumento de área de contato entre os fluidos e diminuição das distâncias de difusão, melhorando, assim, a qualidade da mistura. A Figura 2.4 mostra o resultado da distribuição de partículas obtida ao final de cada ciclo de mistura, bem como uma comparação qualitativa e boa concordância com os padrões de estrias obtidos experimentalmente no trabalho de STROOCK *et al.* (2002). Os autores também investigaram métodos para quantificar a eficiência de mistura do micromisturador SHM, e consideraram o cálculo do coeficiente de variância no final de cada ciclo um método útil para analisar a qualidade da mistura. Adicionalmente, os autores concluíram que a advecção no escoamento em um micromisturador SHM ocorre independentemente do número de Reynolds.





**Figura 2.4** – Comparação da evolução espacial das partículas ao longo do comprimento do micromisturador SHM com micrografias confocais obtidas por STROOCK *et al* (2002), para  $Re = 0,01$  (Adaptado de KEE e GAVRIILIDIS, 2008)

WILLIAMS *et al.* (2008) analisaram o escoamento numericamente, via COMSOL Multiphysics®, e experimentalmente, com o uso de micrografias confocais obtidas do escoamento promovido no SHM, visando validar um modelo analítico desenvolvido para o cálculo de mistura para micromisturadores tipo SHM, baseado no trabalho de STROOCK *et al.* (2002). O SHM utilizado nos experimentos confocais foi construído em PDMS e vidro por meio da técnica de fotolitografia com dois moldes, um para o canal e outro para os sulcos. Posteriormente estes foram alinhados e selados ao vidro. O micromisturador utilizado nas simulações numéricas possuía dimensões de  $410 \mu\text{m}$  de largura por  $80 \mu\text{m}$  de altura da seção transversal, com sulcos medindo  $85 \mu\text{m}$  de largura por  $50 \mu\text{m}$  de altura. Já as dimensões medidas do micromisturador utilizado nos experimentos, após a fabricação, foram as seguintes:  $392 \mu\text{m}$  de largura por  $56 \mu\text{m}$  de altura da seção transversal do canal, com sulcos medindo  $90 \mu\text{m}$  de largura por  $36 \mu\text{m}$  de altura. Ambos os micromisturadores possuíam 10 sulcos por meio ciclo, com assimetria dos sulcos  $p$  igual a  $0,33$ . Os fluidos foram bombeados por duas seringas de vidro

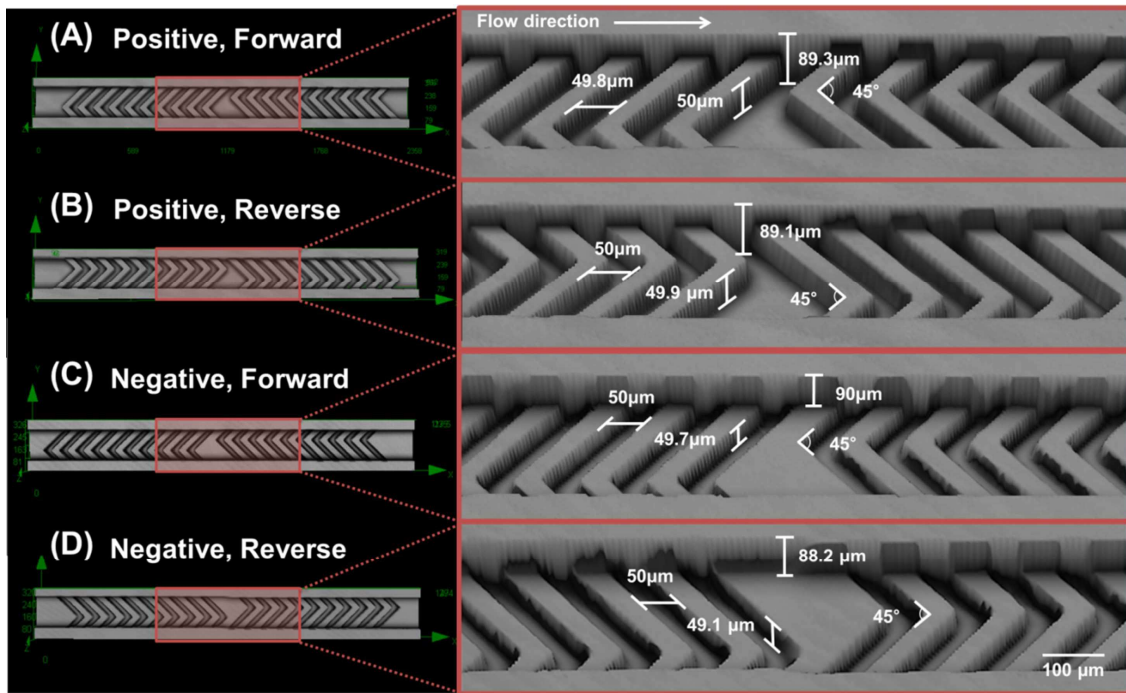
acopladas em uma bomba de seringa, variando a vazão de 3 a 300  $\mu\text{L}/\text{min}$  ( $0,12 < \text{Re} < 12$  e  $8,33 \times 10^2 < \text{Pe} < 8,33 \times 10^5$ ). Foi concluído que para micromisturadores com dimensões semelhantes, vazões na faixa de 60  $\mu\text{L}/\text{min}$  a 300  $\mu\text{L}/\text{min}$  produzem uma mistura ótima dos fluidos, dentro de 5 a 12 ciclos (16 mm a 40 mm) para a maioria dos solutos, tornando o SHM um micromisturador ideal para uma ampla gama de aplicações.

HOSSAIN *et al.* (2010) fizeram um estudo numérico de otimização de geometria do micromisturador SHM, propondo sulcos nas paredes superior e inferior. Os fluidos de trabalho foram água e etanol e foi considerado  $\text{Re} = 1$ . O índice de mistura na saída do micromisturador foi selecionado como função objetivo variando quatro parâmetros de projeto: *i*) número de sulcos por meio ciclo; *ii*) ângulo dos sulcos; *iii*) relação entre a profundidade dos sulcos e a altura do canal, e *iv*) a largura dos sulcos. Com a otimização, o índice de mistura na saída do micromisturador é aumentado em cerca de 9% em comparação ao SHM com sulcos somente em uma parede. Assim como observado por AUBIN *et al.* (2005) e HASSELL e ZIMMERMAN (2006), os autores também notaram que a mistura dos fluidos é mais sensível ao parâmetro de profundidade dos sulcos do que a largura ou o ângulo dos sulcos.

Outros trabalhos numéricos foram desenvolvidos utilizando diferentes técnicas de otimização dos parâmetros geométricos do SHM, como o método de resposta de superfície - RSM (ANSARI e KIM, 2007a), o método de rede neural de base radial - RBNN (ANSARI e KIM, 2007b) e técnicas de aproximação de função - FA e algoritmos genéricos multiobjetivos - MOGA (CORTES-QUIROZ *et al.*, 2009 e AFZAL e KIM, 2014), todos combinados com análises numéricas em CFD e tomando como referência os dados geométricos e resultados experimentais de STROOCK *et al.* (2002). Esses estudos apontaram que sulcos mais profundos (com razão entre altura do sulco ( $h$ ) e altura do canal ( $H$ ):  $\frac{h}{H} \geq 0,40$ ), e largos (com razão entre largura do sulco ( $w$ ) e largura do canal ( $W$ ):  $\frac{w}{W} \geq 0,25$ ), razões de aspectos do canal (razão entre altura do canal ( $H$ ) e sua largura ( $W$ ):  $\frac{H}{W}$ ) menores que 0,43, fator de assimetria ( $p$ ) próximos a 0,32, e valor do ângulo de interseção dos sulcos ( $\theta$ ) entre  $90^\circ$  e  $106^\circ$  são melhores para promover uma mistura mais rápida (em um menor comprimento de mistura) no SHM.

KWAK *et al.* (2016) investigaram numérica e experimentalmente a eficiência da mistura em escoamento laminar em quatro micromisturadores com padrões de sulcos diferentes. A Figura 2.5 apresenta as geometrias dos padrões com protuberâncias e sulcos, bem como em sentidos opostos, de forma a se investigar o efeito da geometria na mistura

dos fluidos. Os experimentos foram feitos utilizando uma solução aquosa fluorescente com fluoresceína em uma das entradas e, na outra, água deionizada, injetadas com o uso de seringas de vidro e bombeadas por duas bombas de seringa a uma vazão de 0,36  $\mu\text{L}/\text{min}$  cada, totalizando 0,72  $\mu\text{L}/\text{min}$  no canal principal ( $Re = 0,11$ ). Os micromisturadores foram fabricados em PDMS através da técnica de fotolitografia em duas etapas, e possuíam dimensões de projeto de 200  $\mu\text{m}$  de largura e 90  $\mu\text{m}$  de altura do canal, e sulcos com 50  $\mu\text{m}$  de largura por 50  $\mu\text{m}$  de altura, 90° de ângulo entre os sulcos, 10 sulcos por meio ciclo e 10 ciclos no total, com espaço entre dois ciclos adjacentes de 500  $\mu\text{m}$  dedicado à medição. A captura das imagens de fluorescência foi feita por uma câmera CCD acoplada a um microscópio de fluorescência após cada ciclo do micromisturador. Os autores concluíram que o padrão com protuberâncias (Fig. 2.5a,b), em ambos os sentidos, apresentaram melhor eficiência de mistura do que o padrão de sulcos (Fig. 2.5c,d) tradicionalmente utilizado. Além disso, os micromisturadores com padrão no sentido do escoamento (Fig. 2.5a,c), sentido geralmente utilizado, proporcionaram uma melhor eficiência de mistura do que o padrão no sentido reverso (Fig. 2.5b,d). A mistura foi completa após dois ciclos no micromisturador com protuberâncias no sentido do escoamento (Fig. 2.5a). O padrão com sulcos no sentido do escoamento (Fig. 2.5c, proposto por STROOCK, *et al.* (2002) e o mais recorrente na literatura) mostrou mistura completa somente após quatro e cinco ciclos. O efeito de mistura em todas as geometrias também foi simulado numericamente pelos autores e os resultados confirmaram uma mistura mais eficiente no padrão com protuberâncias (ambos os sentidos) do que o com sulcos (ambos os sentidos). Contudo, os autores não avaliaram se o efeito da perda de carga proporcionada pelo padrão positivo é significante e se isso pode influenciar na sua operacionalização.



**Figura 2.5** – Imagens 3D dos micromisturadores SHM utilizados nos experimentos de Kwak *et al.* (2016).

Outro parâmetro importante no projeto do misturador, e que foi investigado por meio de simulação computacional por DU *et al.* (2010), é a razão da largura dos sulcos ( $w$ ) pela largura do canal ( $W$ ):  $w/W$ , para um canal principal medindo  $50 \mu\text{m}$  de largura ( $W$ ) e  $20 \mu\text{m}$  de altura ( $H$ ), para  $Re \cong 0,3$ . Os resultados demonstraram que o comprimento de mistura diminuiu acentuadamente à medida que  $w/W$  aumenta de 0,20 para 0,30, e uma pequena diminuição adicional do comprimento de mistura foi observada quando  $w/W$  atingiu 0,4.

Alguns exemplos de aplicação do micromisturador SHM podem ser citados: Marschewski *et al.* (2015) utilizaram um micromisturador inspirado na estrutura do SHM para analisar a mistura de fluidos em um escoamento co-laminar (sem fluxo cruzado entre os reagentes), sem uso de membrana e promover a mistura convectiva em cada região de reagente, com o mínimo de cruzamento na interface entre eles, visando a intensificação da transferência de massa para os limites reativos (paredes do microcanal) para uso em baterias com escoamento redox; Ianovska *et al.* (2017) utilizou o SHM para obter uma mistura rápida de soluções para aplicações em cromatografia líquida; e Lund-Olesen *et al.* (2007) utilizaram o SHM em um sistema microfluidico integrado para analisar a hibridação de DNA alvo em solução com o DNA da sonda em esferas magnéticas imobilizadas nas paredes laterais do canal em um separador de esferas magnéticas.

**Tabela 2.1** – Principais trabalhos que estudaram a eficiência de mistura do SHM

TRABALHO	TIPO DE INVESTIGAÇÃO	DIMENSÕES DO SHM							CONDIÇÕES DE ESCOAMENTO	CONCLUSÕES / RECOMENDAÇÕES PARA UMA MELHOR EFICIÊNCIA DE MISTURA
		W [μm]	H [μm]	w [μm]	h [μm]	p	θ [°]	Ns		
AUBIN et al. (2005)	Numérica (CFX)	200	77	25 50 75	17,1 23,1 27	0,33	90°	10 20 30	Re ≅ 2	20 sulcos por ciclo 0,3 ≤ h/H ≤ 0,4 w/W ≅ 0,25 Sulcos muito largos propiciam zonas mortas no microcanal Sulcos profundos melhoram a qualidade espacial da mistura
YANG et al. (2005)	Numérica (CFD-ACE+)	200	70	50	4,9 9,1 12,6	0,21 0,33 0,45	60° 90° 120°	12	Re = 10 Pe = 2.10 <sup>4</sup>	p entre 0,21 e 0,33 Variação de θ tem impacto insignificante sobre a mistura do escoamento Sulcos mais profundos melhoram a qualidade de mistura
ANSARI e KIM (2007)	Numérica (CFX)	200	77	50	0,23Ha 0,50H	0,33	90° a 140°	20	Re = 2,6 Pe = 7,5.10 <sup>2</sup>	(h)/H ≥ 0,40 e θ entre 90° e 106° Mistura muito mais sensível a profundidade dos sulcos do que o ângulo entre eles
CORTES-QUIROZ et al. (2009)	Numérica (CFX, FA, MOGA)	200	57,1 80 200	25 50 75	0,05H 0,20H 0,40H	0,15 0,30 0,45	60° 90° 120°	12 18 24	Re = 1, 10 e 100	p = 0,33 Sulcos muito profundos não melhoram a mistura necessariamente
KEE e GAVRIILIDIS (2008)	Numérica (Comsol)	200	85	50	15,3	0,33	90°	12	0,001 ≤ Re ≤ 10	Advecção e mistura no escoamento ocorre independentemente do número de Re
WILLIAMS et al. (2008)	Numérica (Comsol) e Experimental (fotolitografia e confocal)	410 392	80 56	85 90	50 36	0,33 0,33	90° 90°	20 20	0,12 ≤ Re ≤ 12 8.10 <sup>2</sup> ≤ Pe ≤ 8.10 <sup>5</sup>	Comprimento de mistura depende de Re e da difusividade. Para os Re estudados ocorre uma mistura ótima dos fluidos dentro de 5 a 12 ciclos (16 a 40 mm)
DU et al. (2010)	Numérica (Comsol) e Experimental (fotolitografia e microscópio de fluorescência)	50	20	10- 20 12,5	7	0,33	90°	12 12	Re ≅ 3	Comprimento de mistura diminuiu acentuadamente à medida que w/W aumenta de 0,20 para 0,30, e uma pequena diminuição adicional do comprimento de mistura foi observada quando w/W atingiu 0,4.

Conforme observado na literatura e, na Tabela 2.1 que sintetiza as principais trabalhos relacionados a análise de eficiência de mistura do SHM, a maioria dos estudos realizados para caracterização da eficiência de mistura do micromisturador SHM ficaram restritos a dimensões similares ao micromisturador introduzido por STROOCK *et al.* (2002), com a largura de canal em 200  $\mu\text{m}$  e altura de 85  $\mu\text{m}$ , e com  $Re$  variando entre 0,01 e 100. Outro fato observado foi que a técnica de fotolitografia utilizada na fabricação do SHM em PDMS é a técnica mais tradicional e recorrente na fabricação desses tipos de micromisturadores.

Neste trabalho será investigado, experimentalmente, a influência de duas diferentes larguras de sulcos (85  $\mu\text{m}$  e 170 $\mu\text{m}$ ) sobre a eficiência e comprimento de mistura do SHM, o qual possui dimensões de 400  $\mu\text{m}$  de largura e 90  $\mu\text{m}$  de altura do canal principal, possibilitando, com a maior largura de canal, uma análise em uma ampla faixa de  $Re$  e  $Pe$ .

Embora o padrão com protuberâncias seja mais eficiente que o padrão com sulcos, conforme demonstrado por KWAK *et al.* (2016), neste trabalho será delimitado o estudo com o padrão com sulcos devido a sua maior facilidade de fabricação utilizando a microusinagem e litografia macia.

Os micromisturadores SHM estudados foram fabricados em PDMS pela técnica de litografia macia, e os moldes de réplica foram fabricados utilizando a técnica de microusinagem via CNC (COLMAN, 2017). Tendo em vista que a fabricação do micromisturador pela técnica de microusinagem é mais complexa, devido à grande quantidade de elementos e, por ser uma fabricação mecânica, as dimensões dos micromisturadores foram selecionadas de modo a facilitar a fabricação dos moldes com esta técnica e, também, visando maiores vazões de operação. Na subseção 3.1 serão apresentadas em detalhes as demais dimensões dos microdispositivos estudados. O escoamento foi caracterizado após cada ciclo dos micromisturadores utilizando a técnica de Fluorescência Induzida por Laser aplicada a microescala ( $\mu$ -LIF). Adicionalmente, foi feita uma comparação de eficiência dos SHM estudados em comparação ao microcanal reto.

# ***CAPÍTULO 3***

## ***PROJETO, FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MICRODISPOSITIVOS***

Neste capítulo apresenta-se as metodologias empregadas para *i)* a fabricação dos microdispositivos estudados, *ii)* sua caracterização dimensional e *iii)* a caracterização da molhabilidade da superfície do PDMS.

A metodologia empregada para a fabricação dos microdispositivos consistiu das seguintes etapas, que serão percorridas em detalhes nas subseções a seguir.

- a) desenho dos microdispositivos no software SolidWorks e conversão do desenho para código G utilizando o software VisualCad;
- b) microusinagem dos moldes de réplica (REM, do inglês, *Replica Molding*) em PMMA (polimetilmetacrilato) utilizando microfresadora via CNC;
- c) fabricação dos microdispositivos em PDMS pela técnica de litografia macia utilizando o molde fabricado em PMMA;
- d) criação do acesso (furos), selagem e inserção das mangueiras para comunicação dos microdispositivos com o meio externo.

### **3.1 Desenhos da Geometria dos Microdispositivos**

Os três microdispositivos estudados foram projetados em forma de Y, sendo dois micromisturadores tipo *herringbone* (SHM-85 e SHM-170) com diferentes larguras de sulcos ( $w$ ) e um microcanal reto. As dimensões de projeto dos três microdispositivos são descritas na Tabela 3.1 e o desenho esquemático do SHM-85 ( $w/W=0,2125$ ) é ilustrado na Figura 3.1. As dimensões do SHM-85 são baseadas no trabalho de WILLIAMS *et al.* (2008), e possui largura ( $W$ ) e altura ( $H$ ) do canal principal medindo  $400\ \mu\text{m}$  e  $90\ \mu\text{m}$ , respectivamente, com sulcos medido  $85\ \mu\text{m}$  de largura ( $w$ ) e  $40\ \mu\text{m}$  de altura ( $h$ ), com uma razão de  $w/W$  igual a  $0,2125$ . Já o SHM-170 tem dimensão de largura de sulcos  $170\ \mu\text{m}$  ( $w/W$  de  $0,425$ ), e as demais dimensões principais são iguais às do SHM-85.

Segundo DU *et al.* (2010), no caso de canais medindo 50  $\mu\text{m}$  de largura e 20  $\mu\text{m}$  altura, um aumento de  $w/W$  de aproximadamente 0,2 para 0,4 faz com que o comprimento de mistura necessário para a homogeneização completa dos fluidos de trabalho injetados na entrada do canal diminua acentuadamente, e esta característica será objeto de investigação neste estudo experimental utilizando um canal de 400  $\mu\text{m}$  de largura.

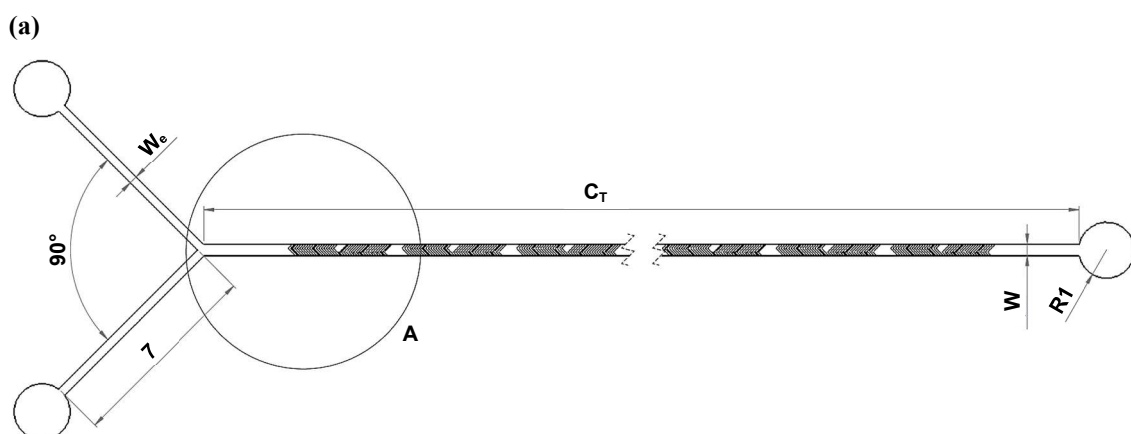
As razões entre as alturas dos sulcos ( $h$ ) e altura do canal ( $H$ ):  $h/H=0,444$ ; e altura do canal ( $H$ ) e sua largura ( $W$ ):  $H/W=0,225$ , seguiram a recomendação de  $h/H \geq 0,40$  e  $H/W \leq 0,43$  da literatura (ANSARI e KIM, 2007a,b; CORTES-QUIROZ *et al.*, 2009 e AFZAL e KIM, 2014). Os dois micromisturadores possuem 10 ciclos completos, e cada ciclo completo possui um conjunto de 20 sulcos (AUBIN *et al.*, 2005; WILLIAMS *et al.*, 2008; KWAK *et al.*, 2016). A metade de um ciclo (10 sulcos), denomina-se de meio-ciclo. Cada meio-ciclo possui um posicionamento defasado em relação ao anterior, tendo seus vértices centrais alinhados a  $1/3$  da largura do canal principal de uma parede lateral no primeiro meio-ciclo e um outro meio-ciclo alinhado a  $1/3$  da largura do canal principal da parede oposta, estando de acordo com fator de assimetria  $p$  de 0,333 recomendado na literatura (ANSARI e KIM, 2007a,b; WILLIAMS *et al.*, 2008; CORTES-QUIROZ *et al.*, 2009 e AFZAL e KIM, 2014). Assim como em KWAK *et al.* (2016), entre os ciclos de mistura, nos dois SHM, foram criadas regiões de largura 500  $\mu\text{m}$  para visualização e caracterização do escoamento sem a interferência dos sulcos nas imagens. A distância de 3,224 mm para posicionamento inicial dos ciclos foi definida considerando o comprimento de entrada hidrodinâmico para os números de  $Re$  estudados. As entradas e a saída do canal possuem uma câmara circular de raio 1 mm para conexão das mangueiras.

Já no caso do microdispositivo de microcanal reto, este foi projetado e fabricado com as mesmas dimensões de largura e altura do canal do SHM-170, porém sem os ciclos de sulcos. Este microdispositivo foi usado para comparação dos resultados de eficiência de mistura frente aos micromisturadores estudados.

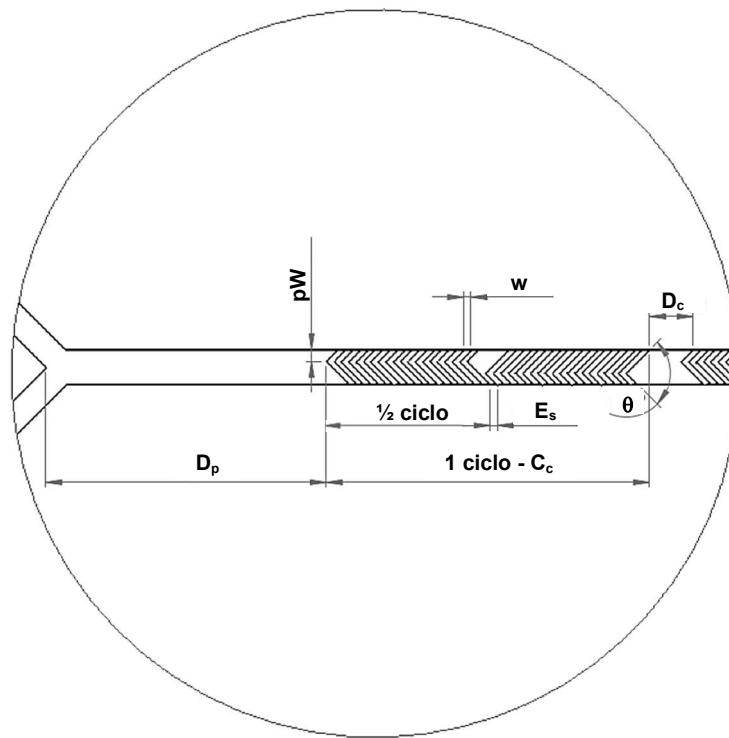


**Tabela 3.1** – Dimensões do desenho do projeto dos microdispositivos estudados

	<b>Micromisturador SHM-85 (w/W=0,2125)</b>	<b>Micromisturador SHM-170 (w/W=0,425)</b>	<b>Microcanal reto</b>
Largura dos canais de entrada ( <b>W<sub>e</sub></b> ) [ $\mu\text{m}$ ]	300	300	300
Largura do canal principal ( <b>W</b> ) [ $\mu\text{m}$ ]	400	400	400
Altura/profundidade do canal ( <b>H</b> ) [ $\mu\text{m}$ ]	90	90	90
Distância entre a bifurcação e o primeiro ciclo ( <b>D<sub>p</sub></b> ) [ $\mu\text{m}$ ]	3224	3224	-----
Largura dos sulcos ( <b>w</b> ) [ $\mu\text{m}$ ]	85	170	-----
Altura/profundidade dos sulcos ( <b>h</b> ) [ $\mu\text{m}$ ]	40	40	-----
Ângulo de interseção entre os vértices dos sulcos ( <b><math>\theta</math></b> ) [ $^{\circ}$ ]	90	90	-----
Fator de assimetria dos sulcos ( <b>p</b> )	0,333	0,333	-----
Espaçamento entre sulcos ( <b>E<sub>s</sub></b> ) [ $\mu\text{m}$ ]	85	170	-----
Distância entre dois ciclos ( <b>D<sub>c</sub></b> ) [ $\mu\text{m}$ ]	500	500	-----
Comprimento de um ciclo ( <b>C<sub>c</sub></b> ) [ $\mu\text{m}$ ]	3715	7030	-----
Quantidade de sulcos por ciclo ( <b>N<sub>s</sub></b> )	20	20	-----
Quantidade de ciclos ( <b>N<sub>c</sub></b> )	10	10	-----
Comprimento total do canal principal ( <b>C<sub>T</sub></b> ) [ $\mu\text{m}$ ]	46450	79600	79600
<b>w/W</b>	0,2125	0,425	-----
<b>h/H</b>	0,444	0,444	-----
<b>h/w</b>	0,471	0,235	-----
<b>H/W</b>	0,225	0,225	0,225

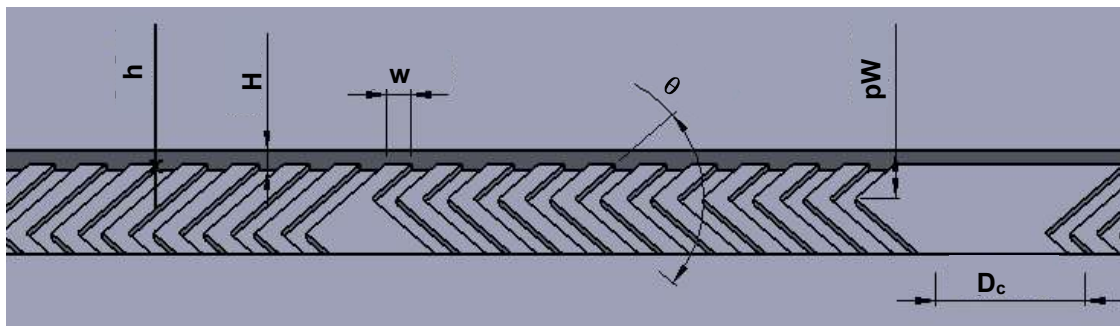


(b)



DETALHE A

(c)

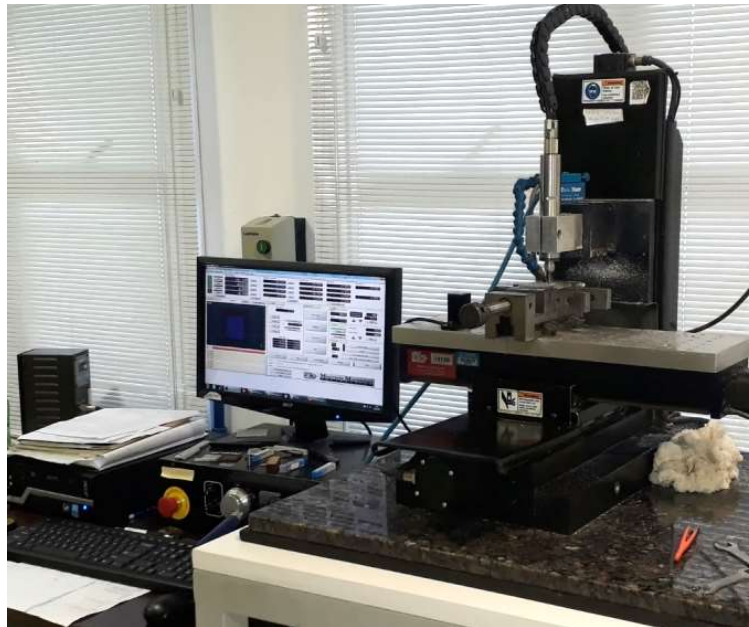


**Figura 3.1** - Desenhos esquemáticos do SHM (medidas em mm): (a) Vista superior do micromisturador; (b) Detalhe da região de entrada e das dimensões dos ciclos e (c) Vista em perspectiva de um ciclo.

### 3.2 Fabricação dos Moldes em PMMA via Microusinagem CNC

Após a elaboração dos desenhos dos moldes em SolidWorks, estes são importados no formato “Dxf” pelo software MecSoft® VisualCad 2012, no qual é feita a programação da fabricação de cada molde, que consiste em delimitar, principalmente, a quantidade de etapas de fabricação e seus parâmetros de fabricação, tais como os diâmetros das fresas a serem usadas, velocidade de corte, número de passos, avanço, rotação e profundidades de corte para cada etapa.

Após a finalização da programação da fabricação de cada molde, o arquivo de saída é então salvo em código G. O código G é o nome dado à linguagem de programação que utiliza o Comando Numérico Computadorizado (CNC), como é o caso do software Mach3 utilizado pela microfresadora da fabricante Minitech® disponível no LabMEMS (Figura 3.2) e empregada na microusinagem dos moldes utilizados no presente estudo. Esta microfresadora possui os três eixos ( $x'$ ,  $y'$  e  $z'$ ) motorizados e um sistema de resfriamento que combina a injeção de água (ou outro fluido refrigerante) e ar comprimido, propiciando uma ampla possibilidade de fabricação de moldes de diversos tipos de materiais, como por exemplo, materiais metálicos (cobre, latão, aço, alumínio, etc) e poliméricos (acrílico, polipropileno, teflon, ABS, etc).



**Figura 3.2** - Microfresadora CNC da fabricante Minitech®, instalada no LabMEMS.

Neste estudo, o material utilizado na fabricação dos moldes foi o polimetilmetacrilato (PMMA), ou popularmente conhecido como acrílico. As peças de PMMA utilizadas para a microusinagem dos moldes foram cortadas a partir de uma chapa de 6 mm de espessura utilizando-se uma máquina de corte vertical de bancada, modelo LB1200F da fabricante Makita, disponível no LabMEMS.

O processo de fabricação do molde dos micromisturadores SHM consistiu de 7 etapas que foram programadas visando a otimização de tempo e qualidade da fabricação, conforme é demonstrado na Tabela 3.2, que contém as etapas e parâmetros de fabricação para o SHM-85, assim como na Tabela 3.3 para o SHM-170. A Tabela 3.4 mostra as

etapas e parâmetros de fabricação do microcanal reto. Os parâmetros mostrados nessas três tabelas foram os que atingiram melhor resultado de fabricação após meses de testes.

Tendo em vista o longo tempo de microusinagem contínua demandado pela região formada pelos 10 ciclos na etapa 7, e a potencial existência de fatores externos não-controlados como falta de luz, falta de ar comprimido ou água, os quais são essenciais para a operação da microfresadora, além da possível jornada de trabalho extensiva para a fabricação contínua e total do molde no mesmo dia, esta etapa, correspondente aos ciclos, foi subdividida em 10 partes (uma por ciclo) para o SHM-85, de modo que o tempo de microusinagem para cada parte foi de 1 h; já o molde do SHM-170 teve a etapa 7 subdividida em três partes (duas partes contendo 3 ciclos e a terceira parte contendo quatro ciclos), diminuindo o tempo total de microusinagem contínua desta etapa para no máximo 1 h e 9 min por parte.

A fabricação do molde do SHM-85 contabilizou o total de 897.689 linhas de código G e tempo de microusinagem de aproximadamente 13 h; já a microusinagem do molde do SHM-170 contabilizou o total de 109.885 linhas de código G e tempo de microusinagem de aproximadamente 6 h e 30 min.

O processo de fabricação dos moldes referente às tampas dos três microdispositivos seguiu as mesmas dimensões de peça e parâmetros de fabricação até a terceira etapa empregada na fabricação do molde dos microdispositivos.

Após o processo de fabricação dos moldes dos três microdispositivos e das respectivas tampas, os mesmos foram limpos seguindo-se o procedimento de limpeza que está descrito na subseção 3.3. Posteriormente, os moldes foram caracterizados dimensionalmente de acordo com o procedimento que está descrito na subseção 3.5 do presente trabalho.

**Tabela 3.2** – Parâmetros adotados para a microusinagem do molde do micromisturador SHM-85

<b>Etapa</b>	<b>Etapas de fabricação</b>	<b>Diâmetro da fresa [mm]</b>	<b>Avanço [mm/min]</b>	<b>Velocidade de corte do PMMA [m/min]</b>	<b>Rotação da fresa [rpm]</b>	<b>Número de passes e profundidade de corte por passe</b>	<b>Profundidade total de corte [mm]</b>	<b>Quantidade de linhas de código G</b>	<b>Tempo de corte [min]</b>
1	Faceamento da peça	3	320	79	8.000	1 passo de 0,1 mm	0,1	67	19
2	Poço	3	320	79	8.000	4 passos de 0,55 mm	2,2	196	25
3	Refinamento do poço	3	320	79	8.000	1 passo de 0,3 mm	0,3	249	26
4	Entorno do canal	1,55	480	79	24.000	2 passos de 0,065 mm	0,13	1329	31
5	Canal	0,2	584	79	54.000	10 passos de 0,013 mm	0,13	11.367	49
6	Região à montante do primeiro ciclo (entrada) e à jusante do último ciclo (saída)	0,1	145	79	54.000	8 passos de 0,005 mm	0,040	38.141	34
7	Região com os 10 ciclos (subdivido em 10 partes: 1 parte = 1 ciclo)	0,025	73	79	54.000	8 passos de 0,005 mm	0,040	84.634 (por ciclo) 846.340 (total)	60 (por ciclo) 600 (total)
<b>Total:</b>								897.689 linhas	13 h e 4 min

**Tabela 3.3** – Parâmetros adotados para a microusinagem do molde do micromisturador SHM-170

<b>Etapa</b>	<b>Etapas de fabricação</b>	<b>Diâmetro da fresa [mm]</b>	<b>Avanço [mm/min]</b>	<b>Velocidade de corte do PMMA [m/min]</b>	<b>Rotação da fresa [rpm]</b>	<b>Número de passes e profundidade de corte por passe</b>	<b>Profundidade total de corte (na direção Z) [mm]</b>	<b>Quantidade de linhas de código G</b>	<b>Tempo de corte estimado [min]</b>
1	Faceamento da peça	3	320	79	8.000	1 passo de 0,1 mm	0,1	169	22
2	Poço	3	320	79	8.000	4 passos de 0,55 mm	2,2	196	29
3	Refinamento do poço	3	320	79	8.000	1 passo de 0,3 mm	0,3	193	29
4	Entorno do canal	1,55	480	79	24.000	2 passos de 0,065 mm	0,13	477	31
5	Canal	0,2	584	79	54.000	8 passos de 0,01625 mm	0,13	12.385	54
6	Região à montante do primeiro ciclo (entrada) e à jusante do último ciclo (saída)	0,1	145	79	54.000	8 passos de 0,005 mm	0,040	7.225	48
7	Região com os ciclos (subdivido em 3 partes: 2 partes com 3 ciclos e 1 parte com 4 ciclos)	0,1	145	79	54.000	8 passos de 0,005 mm	0,040	26.772 (para cada parte com 3 ciclos) 35.696 (para a parte com 4 ciclos) 89.240 (total)	54 (para cada parte com 3 ciclos) 69 (para a parte com 4 ciclos) 177 (total)
<b>Total:</b>								109.885 linhas	6 h e 30 min

**Tabela 3.4 – Parâmetros adotados para a microusinagem do molde do microcanal reto**

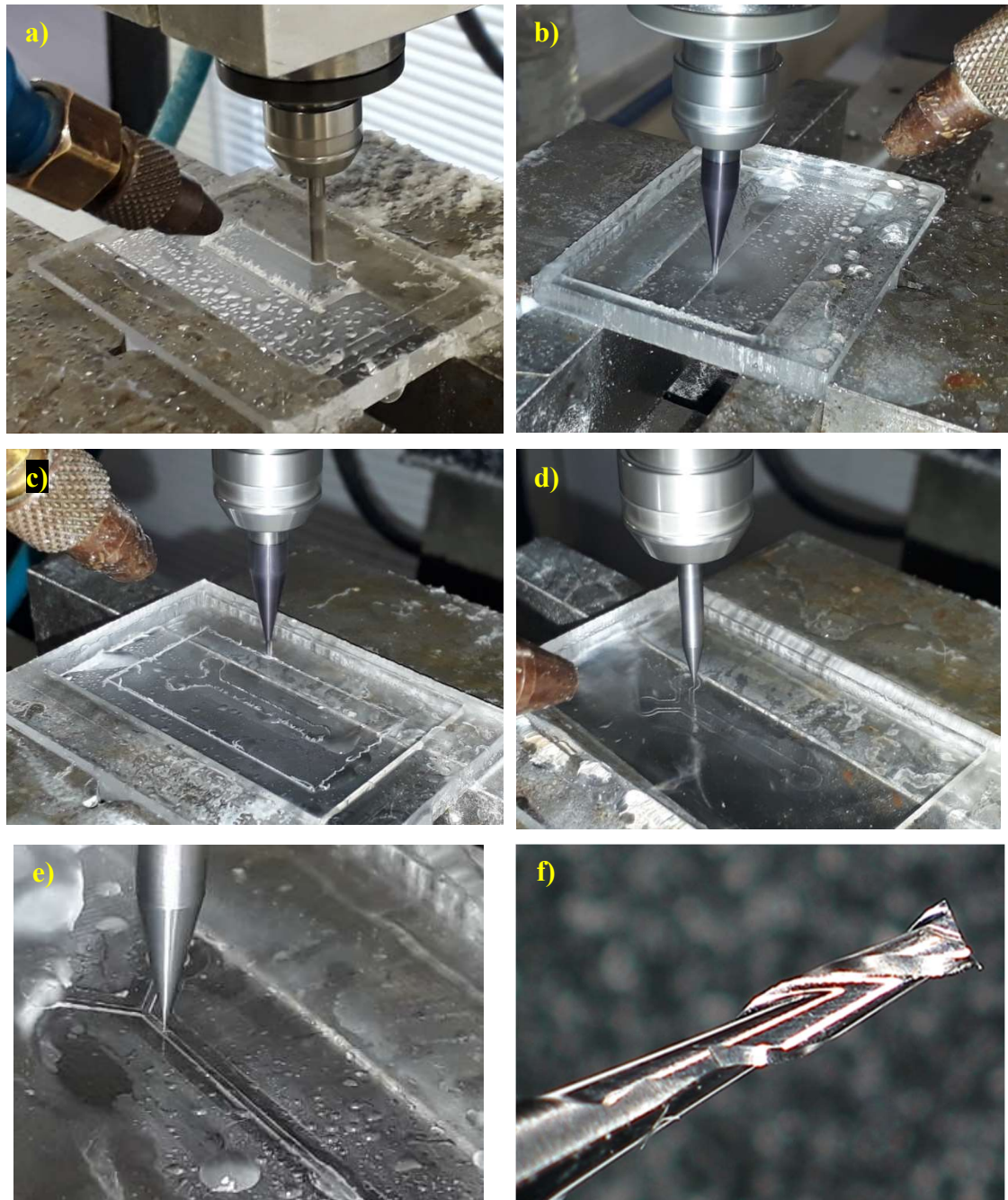
<b>Etapa</b>	<b>Etapas de fabricação</b>	<b>Diâmetro da fresa [mm]</b>	<b>Avanço [mm/min]</b>	<b>Velocidade de corte do PMMA [m/min]</b>	<b>Rotação da fresa [rpm]</b>	<b>Número de passes e profundidade de corte por passe</b>	<b>Profundidade total de corte (direção em Z) [mm]</b>	<b>Quantidade de linhas de código G</b>	<b>Tempo de corte estimado [min]</b>
1	Faceamento da peça	3	320	79	8.000	1 passo de 0,1 mm	0,1	169	22
2	Poço	3	320	79	8.000	4 passos de 0,55 mm	2,2	196	29
3	Refinamento do poço	3	320	79	8.000	1 passo de 0,3 mm	0,3	193	29
4	Entorno do canal	3	320	79	8.000	2 passos de 0,065 mm	0,09	473	29
5	Canal	0,2	584	79	54.000	8 passos de 0,01625 mm	0,09	9.839	43
<b>Total:</b>								10.870 linhas	2 h e 32 min

A seguir é descrito o procedimento adotado para a fabricação de cada uma das sete etapas mencionadas nas Tabelas 3.2 a 3.4.

- 1. Fixação e faceamento da peça:** uma peça de acrílico de dimensões 8 mm x 4 mm x 6 mm foi fixada, com auxílio de morsa acoplada aos eixos  $x'$  e  $y'$ , na microfresadora. Uma fresa de topo reto (metal duro HRC55 com revestimento de AlTi) de 3 mm de diâmetro empregada na primeira etapa (faceamento da peça) foi instalada na máquina e em seguida foi feita a marcação do zero do eixo  $z'$  no sensor de calibração de altura. Na sequência, foi feito o posicionamento da fresa e a identificação das coordenadas  $x'$ ,  $y'$  e  $z'$  em uma das extremidades da peça, tomando esse ponto como referência da peça. Em seguida procedeu-se com a microusinagem de sua face superior, aplicando-se um rebaixamento total de 0,1 mm (1 passo de 0,1 mm), tendo como objetivo a obtenção de uma superfície uniforme;
- 2. Primeiro poço (Figura 3.3a):** foi feito um primeiro poço, aplicando-se um rebaixamento total de 2,2 mm (4 passos de 0,55 mm) utilizando a mesma fresa da etapa anterior;
- 3. Refinamento do poço (Figura 3.3b):** visando a um melhor acabamento na superfície do poço, mais um rebaixamento total (faceamento) de 0,3 mm (1 passo de 0,3 mm) foi feito com fresa de 3 mm de diâmetro;
- 4. Entorno do canal (Figura 3.3c):** a região do entorno do canal (exceto a região do microcanal) foi rebaixada em 0,130 mm (2 passos de 0,065 mm), utilizando-se a fresa de 1,55 mm de diâmetro;
- 5. Canal (Figura 3.3d):** O contorno do microcanal foi usinado com uma fresa de 200  $\mu\text{m}$  de diâmetro, rebaixando-se em 0,130 mm (10 passos de 0,013 mm), para melhor acabamento próximo ao microcanal. A Figura 3.4f mostra em detalhe a fresa de 200  $\mu\text{m}$ ;
- 6. Região à montante do primeiro ciclo e à jusante do último ciclo:** Foi feito um rebaixamento de 0,040 mm (8 passos de 0,005 mm) nas regiões de entrada e saída do microcanal, as quais correspondem às regiões à montante do primeiro ciclo e à jusante do último ciclo, utilizando uma fresa de 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro; e
- 7. Região com os 10 ciclos (Figura 3.3e):** Por fim, conforme aludido anteriormente, a região com os dez ciclos do SHM-85 foi subdividida em dez partes, sendo uma parte por ciclo, e cada uma dessas dez partes foi usinada utilizando uma fresa de 25  $\mu\text{m}$  de diâmetro e rebaixando em 0,040 mm (8 passos de 0,005 mm) entre cada sulco;



já o SHM-170 teve a mesma região subdividida em 3 partes, sendo duas partes com 3 ciclos e uma parte com 4 ciclos, cada uma dessas partes foi usinada utilizando uma fresa de 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro e rebaixando em 0,040 mm (8 passos de 0,005 mm) entre cada sulco.



**Figura 3.3** - Etapas de fabricação do molde: **a)** Faceamento com fresa de 3 mm; **b)** Faceamento com fresa de 1 mm; **c)** Rebaixo de 0,115 mm; **d)** Usinagem do contorno do microcanal; **e)** Usinagem dos ciclos; **f)** Detalhe da fresa de 200  $\mu\text{m}$ .

### 3.3 Fabricação dos Microdispositivos em PDMS

A fabricação dos microdispositivos ocorreu através da técnica de litografia macia (COLMAN, 2017), que consistiu em transferir as especificidades geométricas dos moldes fabricados em PMMA para o substrato elastômero a base de silicone, denominado polidimetilssiloxano (PDMS), o qual possui a estrutura química apresentada na Figura 3.4.

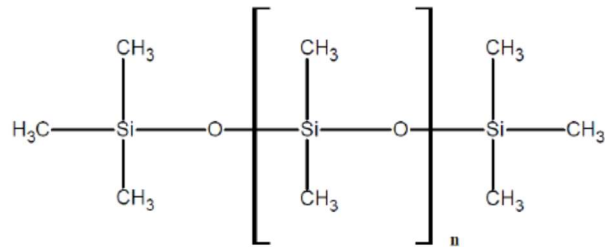


Figura 3.4 - Estrutura química do PDMS (LOPES, 2017).

Devido a sua facilidade de manipulação à temperatura ambiente, moldável a qualquer superfície, transparente, não-tóxico, termicamente estável, quimicamente inerte, o PDMS é um dos substratos mais utilizados na fabricação de dispositivos aplicados a microfluídica (HAUBERT *et al.*, 2006; COLMAN, 2017).

A Figura 3.5 apresenta o kit de PDMS Sylgard<sup>®</sup> 184, da fabricante Dow Corning, que foi utilizado neste trabalho. Este produto é fornecido no estado líquido e composto por um frasco contendo o pré-polímero (base de silicone e sílica para reforço) e num outro frasco o reticulante (agente de cura que é composto por uma mistura do complexo de platina e copolímeros de metilhidrosiloxano e dimetilsiloxano) (MORENT *et al.*, 2007). Esses dois componentes são pesados na proporção de 10 partes de pré-polímero para 1 parte de reticulante (10:1 em massa) e posteriormente misturados.

O agente de cura do PDMS é empregado para promover a reação de polimerização do PDMS, que pode durar 24 h em temperatura ambiente (25°C), 35 min se a temperatura for elevada para 100 °C ou ainda mais rápida (10 min) se a temperatura for ajustada para 150 °C (HAUBERT *et al.*, 2006). A Tabela 3.6 apresenta algumas das propriedades do PDMS (MARK, 2009; DOW, 2019).

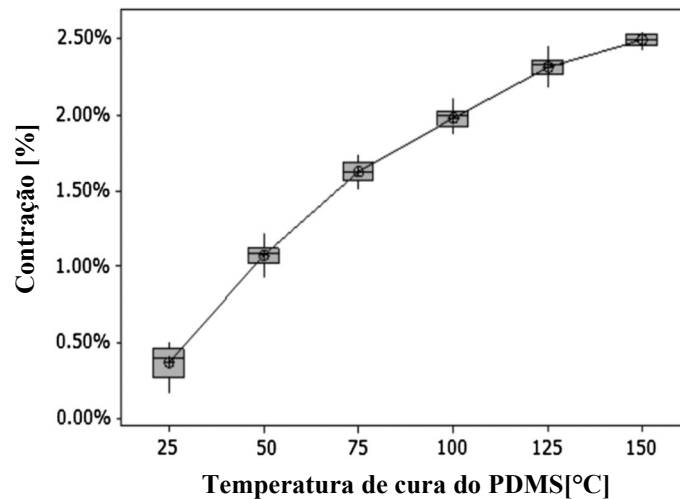


**Figura 3.5** - Kit de PDMS Sylgard® 184 da empresa Dow Corning.

**Tabela 3.5** - Propriedades do PDMS, segundo <sup>1</sup>DOW (2019) e <sup>2</sup>MARK (2009).

<b>Propriedades do PDMS (Sylgard® 184)</b>	
Viscosidade dinâmica (fase líquida do pré-polímero + reticulante) <sup>1</sup>	3500 mPa.s
Cor <sup>1</sup>	Transparente
Condutividade térmica <sup>1</sup>	0,27 W/mK
Resistencia dielétrica <sup>1</sup>	19 kV/mm
Constante dielétrica à 100 Hz <sup>1</sup>	2,72
Constante dielétrica à 100 kHz <sup>1</sup>	2,68
Resistividade <sup>1</sup>	2,9E+14 Ω.cm
Resistência a tração <sup>1</sup>	6,7 MPa
Índice de refração à 589 nm <sup>1</sup>	1,4118
Índice de refração à 632,8 nm <sup>1</sup>	1,4225
Temperatura de transição vítrea <sup>2</sup>	-123 °C

Embora a cura rápida do PDMS seja interessante para diminuir o tempo de fabricação, a temperatura elevada imposta durante este processo pode causar contração do PDMS, e possivelmente, também, ao molde de PMMA. KROGH (2000) relatou uma contração de 3,2 % do polímero e BADSHAH *et al.* (2004) observou uma contração de 2,5 %, ambos aplicando uma temperatura de 150 °C para a cura do PDMS. A Figura 3.6 mostra os resultados de contração do PDMS observados por BADSHAH *et al.* (2004).



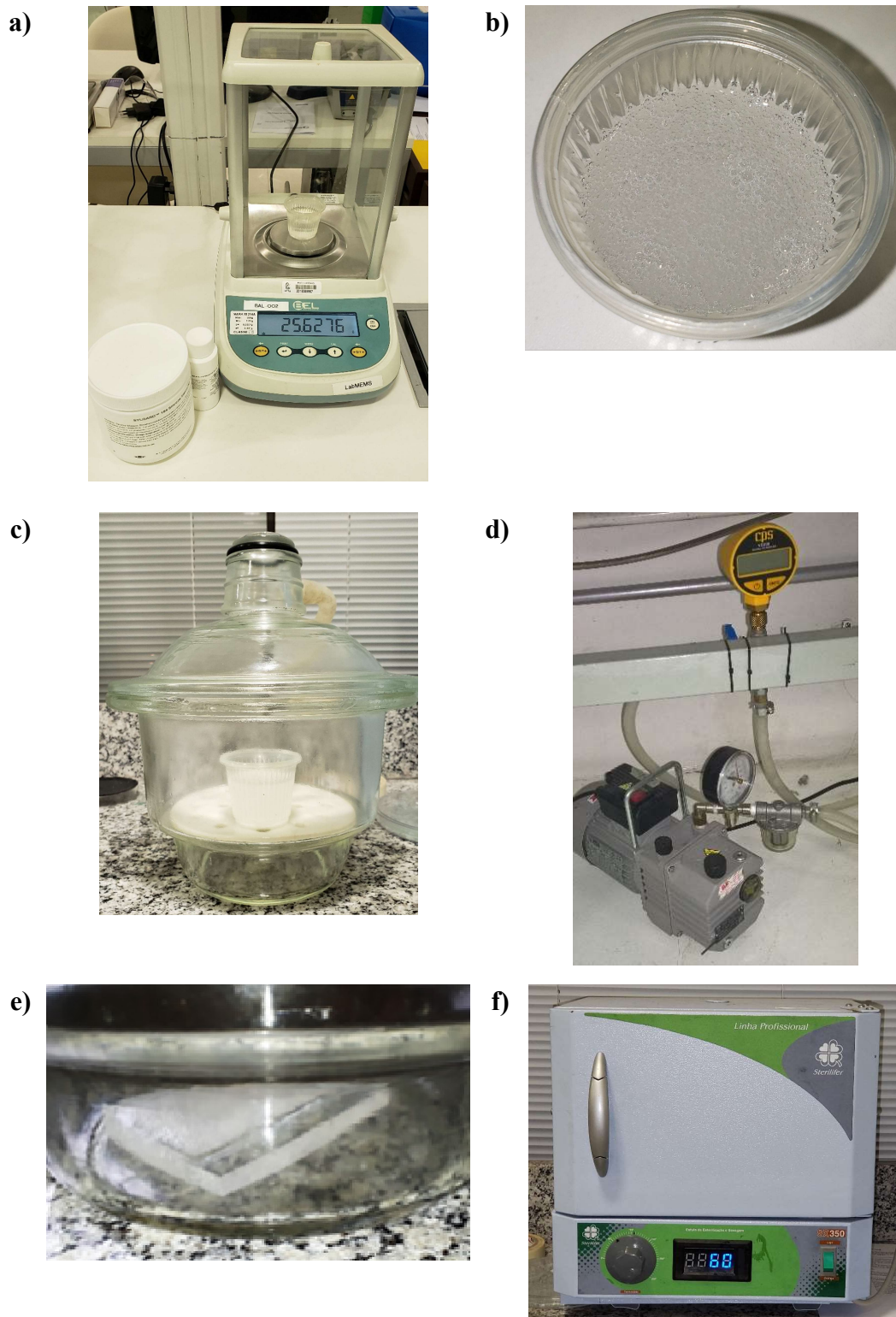
**Figura 3.6** – Efeito de contração do PDMS variando com a temperatura de cura observado por BADSHAH *et al.* (2004).

A seguir é descrito o procedimento adotado na fabricação por litografia macia dos microdispositivos em PDMS utilizados no presente estudo baseados no trabalho de COLMAN, 2017.

- Pesou-se a quantidade de base necessária para fabricação do microdispositivo, de acordo com o volume a ser contido nos moldes de PMMA, conforme mostra a Figura 3.7a;
- Adicionou-se o agente de cura à base, na proporção de 1:10 (1 parte de agente de cura para cada 10 partes de base) e, posteriormente, esses foram misturados com uma espátula limpa;
- Levou-se o frasco contendo a mistura base + agente de cura para um dessecador para a remoção das microbolhas de ar (Figura 3.5b) que são formadas durante o processo de mistura e ficam incorporadas na solução polimérica (Figura 3.5c,d). A solução polimérica é mantida nesse sistema a vácuo por aproximadamente 40 min;
- Paralelamente ao processo anterior, os moldes usados foram lavados com uma solução de sabão neutro diluído em água deionizada, enxaguados com água deionizada, secados com jato de baixa pressão de ar comprimido, levados para o forno ou chapa quente à 60 °C para término da secagem e posteriormente armazenados em local limpo (placa de Petri);
- A solução polimérica de PDMS, ainda na fase líquida e sem presença de ar, foi depositada sobre os moldes e estes retornaram para o dessecador para retirar eventuais microbolhas de ar que surgiram durante o processo de depósito desta

solução no molde. A solução foi novamente submetida ao vácuo até que as microbolhas fossem eliminadas, conforme mostram as Figuras 3.5e;

- Em seguida os moldes contendo a solução polimérica foram inseridos na estufa sob uma temperatura de 60 °C por aproximadamente 2 h, para promover a cura acelerada do PMDS (Figura 3.5f);
- Esperou-se esfriar e retirou-se, cuidadosamente e com auxílio de uma agulha fina, os microdispositivos fabricados em PDMS (já curado – em estado sólido) dos moldes e estes foram posicionados com a superfície externa (superfície em contato com o ar durante o processo de cura do PDMS) sobre uma superfície limpa;
- Em seguida foram feitos os acessos (furos) nas extremidades dos microdispositivos utilizando-se um dispositivo denominado *punch* dermatológico (que é cilíndrico com extremidade metálica cortante) com diâmetro interno de 1,25 mm para posterior conexão com as mangueiras e acesso ao meio externo (Figura 3.6). A próxima etapa é a selagem entre as camadas contendo o microdispositivo e a tampa, a qual está descrita no item 3.4.



**Figura 3.7** - Etapas de fabricação do dispositivo em PDMS: **a)** pesagem da base e agente de cura do PDMS; **b)** molde e lâmina de vidro limpos e armazenados em uma placa de Petri limpa; **c)** dessecador utilizado para armazenar o dispositivo durante o vácuo para remoção das microbolhas do PDMS; **d)** bomba de vácuo utilizada; **e)** dispositivo dentro do dessecador para remoção das microbolhas; **f)** cura do PDMS na chapa quente.



**Figura 3.8** - Camada de PDMS contendo o microdispositivo já com os acessos (furos) feitos com o *punch* dermatológico e a camada de PDMS que servirá como tampa do microdispositivo.

### 3.4 Selagem dos Microdispositivos

Após o procedimento de fabricação dos microdispositivos em PDMS descrito na subseção 3.3, fez-se necessário realizar o procedimento de selagem desses microdispositivos, que consistiu em unir as duas camadas de PDMS, por meio do fenômeno da adesão dessas superfícies.

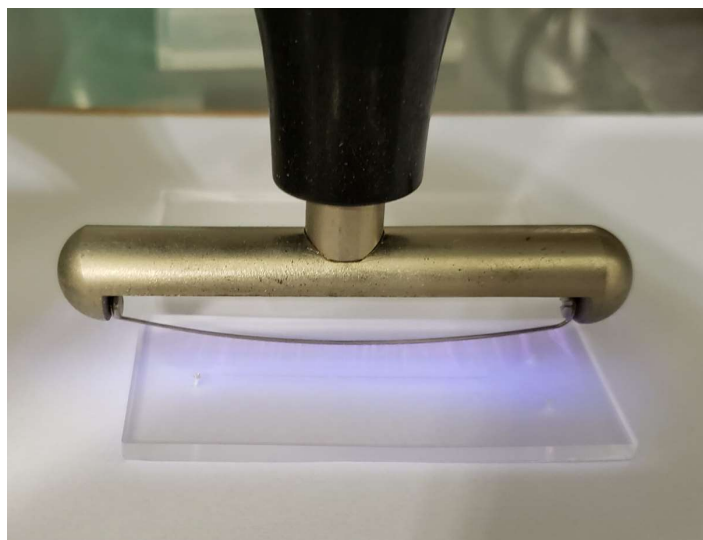
O fenômeno da adesão é conhecido como uma série de interações interatômicas e moleculares presentes na interface entre duas superfícies, possibilitando que dois materiais diferentes sejam mantidos juntos por um contato interfacial, provenientes de forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e atração eletrostática (MEYER, 1985; IWAKIRI *et al.*, 2005; AWAJA *et al.*, 2009).

Na literatura são reportados diversos tipos de tratamento para adesão de superfícies de polímeros, como tratamento mecânico (SOUSA, 2011), com reagentes químicos (TSAO e DEVOE, 2009; SOUSA, 2011), térmico ou chama (SOUSA, 2011), por radiação ultravioleta (TSAO e DEVOE, 2009), por plasma (KWON *et al.*, 2005; DIXON, 2010; SOUSA, 2011; WATERS *et al.*, 2017; LOPES, 2017) e por descarga corona (HILLBORG e GEDDE, 1998; SELLIN, 2002; HAUBERT *et al.*, 2006; SOUSA, 2011; FEHR, 2019). Em especial, para aplicações em microfluídica, os tratamentos de superfície de PDMS mais recomendados são de plasma de oxigênio (SOUSA, 2011; WATERS *et al.*, 2017; LOPES, 2017) e por descarga corona (HILLBORG e GEDDE,

1998; KIM e CHAUDHURY, 1999; SELLIN, 2002; HAUBERT *et al.*, 2006; FEHR, 2019).

Neste trabalho foi empregado o tratamento da superfície por descarga corona (ou plasma corona) no PDMS. Este tratamento é considerado de simples aplicação, de baixo custo, podendo ser portátil, sem necessidade de uso de sala limpa e permite que seja efetuado em pressão e temperatura ambientes.

A descarga corona é produzida a partir de uma diferença de potencial elétrico aplicado entre um fio fino com determinado raio de curvatura do equipamento e um plano aterrado (BUZETO e CAMPOS, 2004; PASCUAL *et al.*, 2008; COORAY e COORAY, 2012). O campo elétrico gerado entre o fio (eletrodo positivo) e o plano (eletrodo negativo) aparece na forma de descargas elétricas luminosas de coloração entre tons de azul e roxo claro, como pode ser observado na Figura 3.9. Na região do campo elétrico, elétrons livres são acelerados em direção ao eletrodo positivo, ocorrendo a colisão desses elétrons com outras moléculas gasosas presentes entre os dois eletrodos, gerando com isso mais elétrons livres e espécies ativas (íons e moléculas excitadas) de oxigênio e nitrogênio, além da geração de ozônio, um poderoso agente oxidante, todo este fenômeno denomina-se de vento corona (HAETHER, 1956; BUZETO e CAMPOS, 2004; MA, 2011; COORAY e COORAY, 2012).



**Figura 3.9** - Aplicação da descarga corona sobre a camada de PDMS contendo o microdispositivo. Pode-se observar as descargas elétricas sobre a superfície do PDMS.

A camada de PDMS fica, então, posicionada sobre o plano isolado eletricamente (HAUBERT *et al.*, 2006) recebendo as descargas elétricas, e introduzindo por este



mecanismo de oxidação superficial, grupos polares na superfície do material. No caso do PDMS, grupos funcionais de hidroxilas (-OH) são incorporados à superfície do material e, com isso, ocorre uma melhora significativa nas propriedades de adesão, de energia livre de superfície e de sua molhabilidade (OWENS, 1975a,b; BIRESAW e CARRIERE, 2001; BUZETO e CAMPOS, 2004; KNOW *et al.*, 2005; EDDINGTON *et al.*, 2006; FILLA *et al.*, 2011). A superfície do PDMS naturalmente possui propriedade hidrofóbica, e quando esse tratamento com descarga corona é aplicado, a superfície do PDMS torna-se hidrofílica, permitindo, assim, a molhabilidade pela água. Depois de determinado tempo, a superfície do PDMS tende a recuperar a sua propriedade original de molhabilidade, segundo discorrido pelos autores OWEN e FRITZ (1995), KIM e CHAUDHURY (1999), OWEN (2005), EDDINGTON *et al.*, 2006, HONG *et al.* (2006) e FEHR (2019).

HILLBORG e GEDDE (1998) reportaram que uma camada de sílica de 10 nm é formada na superfície do PDMS após uma exposição prolongada ao tratamento com descarga corona. Porém, devido a sua fragilidade, microfissuras ocorrem na superfície da camada de sílica quando estas são expostas ao ar seco, tornando a superfície da sílica formada quebradiça e, com isso, recuperando a propriedade hidrofóbica original da superfície do PDMS.

Contudo, é importante que alguns cuidados devam ser tomados no emprego desta técnica de tratamento de superfície. Devido à grande geração de gás ozônio durante a aplicação da descarga corona, faz-se necessário que o local de aplicação seja ventilado ou que contenha exaustão adequada, sendo pertinente o uso de EPI como máscaras de respiração com filtro para gás ozônio (HAUBERT *et al.*, 2006; MA, 2011). Segundo BOCCI (2002), a inalação do gás ozônio pode ser prejudicial aos órgãos do sistema respiratório. A inalação prolongada deste gás, a depender da sua concentração e do tempo de exposição, causa toxicidade progressiva, iniciando com tosse e lacrimejamento podendo levar ao óbito em poucos minutos. Outro efeito indesejado que ocorre na aplicação desta técnica é a geração de ondas eletromagnéticas na frequência das ondas de rádio (sendo audível, inclusive) e que tem potencial para afetar outros equipamentos, sendo recomendável que não tenha outros dispositivos eletroeletrônicos próximos que possam ser perturbados por esta frequência (HAUBERT *et al.*, 2006).

Neste trabalho foi utilizado o equipamento portátil gerador da descarga corona “*Laboratory Corona Treater*”, modelo BD-20AC, da fabricante Electro-Technic Products, disponível no LABMEMS, e apresentado na Figura 3.10, que possui tensão máxima de 45 kV à uma frequência de 4,5 MHz, e potência de saída de 30 W. Este

equipamento é de fácil uso, sendo suficiente apenas ajustar a tensão de saída e colocar a chave no modo *on* para iniciar sua aplicação. A tensão de saída foi ajustada de modo a produzir descargas estáveis (HAUBERT *et al*, 2006). Nos primeiros testes foi utilizado um tempo de aplicação da descarga corona de 15 s (HAUBERT *et al*, 2006), contudo foi observado durante os testes que o tempo de 40 s de aplicação foi mais eficaz para cada superfície nas dimensões das camadas de PDMS dos microdispositivos e tampas fabricados.



**Figura 3.10** - Equipamento “*Laboratory Corona Treater*”, modelo BD-20AC, da fabricante Electro-Technic Products, utilizado para produzir a descarga corona sobre a superfície dos materiais, disponível no LABMEMS.

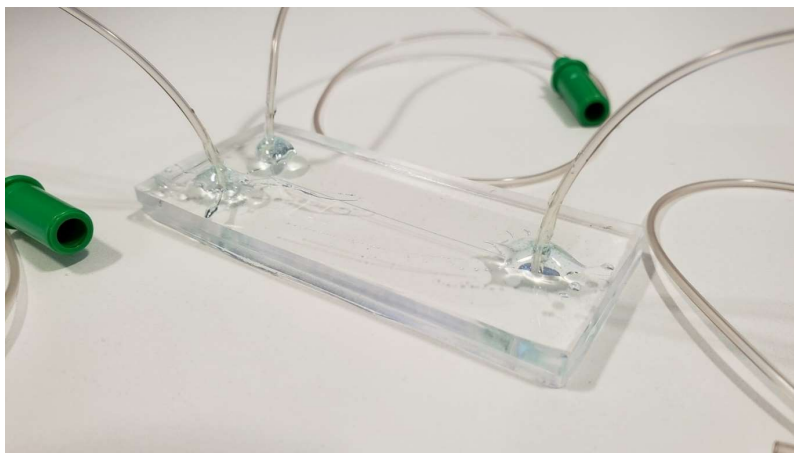
Após a aplicação da descarga corona, as camadas de PDMS foram unidas e pressionadas levemente, fazendo com que as eventuais bolhas presas entre as camadas fossem levadas para as bordas para serem eliminadas. Durante os primeiros 5 min após este procedimento, as camadas ainda podem ser desseladas (ou desunidas), reposicionadas se pertinente, e unidas novamente. Isso é possível pois, as partículas carregadas das duas superfícies necessitam de pelo menos uma hora para reagir totalmente umas com as outras. Passado este tempo, a adesão entre as camadas é alcançada de forma permanente (HAUBERT *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2009).

Para concluir a fabricação dos microdispositivos em PDMS, após 24 h da etapa de selagem, três mangueiras do tipo sonda de aspiração traqueal nº 4, da fabricante Mark med, de diâmetro externo 1,3 mm e cortadas no comprimento de 35 cm foram inseridas

nos furos de comunicação das entradas e saída que haviam sido feitos na camada contendo o microdispositivo utilizando o *punch* dermatológico anteriormente a etapa de selagem. Posteriormente à inserção das mangueiras, foi depositado um pouco de cola epóxi da marca Araldite® Hobby, da fabricante Tek Bond, nas junções entre as mangueiras e a superfície do PDMS, para garantir a fixação das mangueiras e evitar eventuais vazamentos de fluidos. Após a aplicação da cola epóxi, aguardou-se 24 h para sua cura completa.

Conforme mencionado anteriormente, as propriedades de molhabilidade do PDMS são alteradas com a aplicação da descarga corona e, após determinado período, essas propriedades retornam ao seu estado inicial. De modo a garantir que as medições do escoamento não ocorressem na zona de transição da molhabilidade da superfície, foi então caracterizada a sua molhabilidade (item 3.6) e, posteriormente, definido o uso dos microdispositivos somente após o período de 48 h decorridos da etapa de selagem.

Considerando todas as etapas de fabricação, desde a limpeza do molde em PMMA fabricado na microfresadora até a cura da cola epóxi para fixação das mangueiras, o tempo total para fabricação de cada microdispositivo em PDMS foi de aproximadamente 52 h. A Figura 3.11 mostra o microdispositivo pronto para uso.



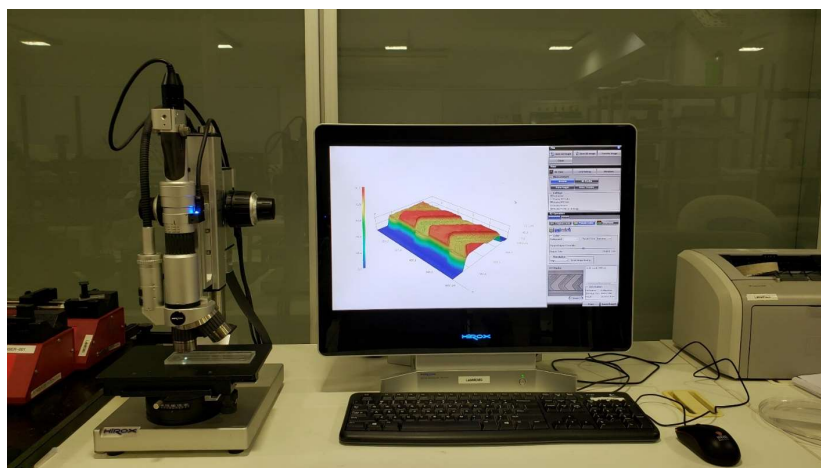
**Figura 3.11** – Micromisturador SHM-85 pronto para uso

### **3.5 Caracterização Dimensional do Molde e dos Microdispositivos**

A caracterização dimensional dos moldes em PMMA e dos microdispositivos em PDMS fabricados é fundamental para identificação de possíveis anomalias (ou erros) ocorridas nos processos de microusinagem do molde ou de litografia macia do microdispositivo em PDMS. Além disso, as medidas das dimensões dos

microdispositivos são essenciais para o cálculo dos parâmetros desejados a serem utilizados nos experimentos, como área da seção transversal, diâmetro hidráulico, vazão e velocidade do fluido,  $Re$  e  $Pe$ .

As dimensões dos microdispositivos em PDMS (abertos – antes da etapa de selagem) e dos moldes em PMMA foram obtidas utilizando o Microscópio Digital Hirox, modelo KH 8700, que possui três lentes de magnificação para baixo, médio e alto alcance, disponível no LabMEMS (Figura 3.12). As lentes de médio e alto alcance foram utilizadas para caracterizar os microdispositivos, e estas foram calibradas utilizando-se uma escala padrão de vidro, calibrada, de 1 mm de comprimento e resolução de 10  $\mu\text{m}$ , da fabricante Eikonal do Brasil, garantindo assim a rastreabilidade e confiabilidade de medição dimensional utilizando este equipamento na caracterização dos microdispositivos.



**Figura 3.12** - Microscópio Hirox para caracterização dimensional de microdispositivos, disponível no LABMEMS.

A Figura 3.13 ilustra as posições do canal principal onde foram feitas as caracterizações dimensionais dos micromisturadores, tanto do molde em PMMA quanto dos micromisturadores em PDMS. A média da largura do canal de entrada ( $W_e$ ) foi obtida a partir da medição em 2 posições de cada canal de entrada (próxima à entrada da conexão e próximo à bifurcação), totalizando 4 medidas. A média da largura ( $W$ ) do canal principal foram feitas nas quatro regiões em verde, totalizando 4 medidas. A altura ( $H$ ) do canal foi caracterizada a partir da reconstrução 3D gerada pelo microscópio nas 8 posições de medição em que foram feitas as medidas das larguras  $W_e$  e  $W$ , totalizando 8 medidas. Os sulcos foram caracterizados em 3 posições, no primeiro, quinto e décimo ciclos. A média das larguras ( $w$ ) e alturas ( $h$ ) dos sulcos foi obtida a partir da amostragem de 5 sulcos em cada posições de caracterização, totalizando 15 medidas de largura e 15 medidas de altura.

A incerteza devido a repetibilidade das médias das medidas foi calculada para 95% de confiança. Esse procedimento também foi realizado na caracterização dimensional do micromisturador de canal reto, com as posições no canal principal correspondentes às quatro posições medidas nos canais principais dos micromisturadores.

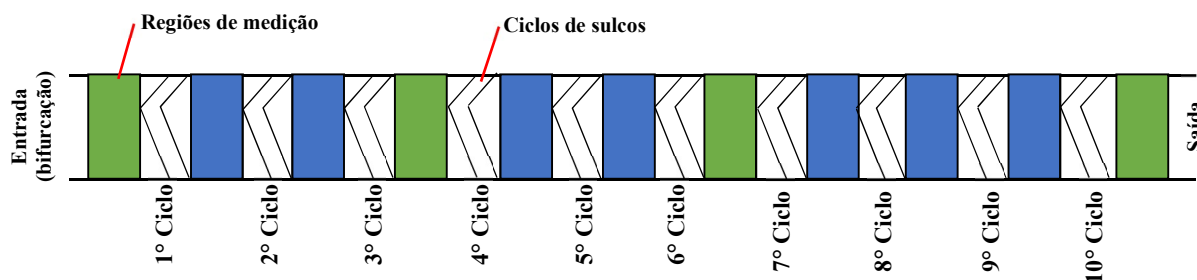


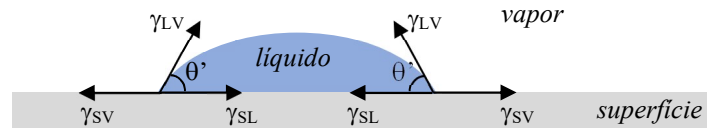
Figura 3.13 – Posições da caracterização dimensional dos microdispositivos.

### 3.6 Caracterização da Molhabilidade

Conforme já mencionado, por natureza, a superfície do PDMS possui propriedades hidrofóbicas, e estas podem ser modificadas ao se aplicar algum tipo de tratamento a superfície do PDMS, tornando-a hidrofílica e permitindo, assim, a molhabilidade pela água. Depois de determinado intervalo de tempo, a superfície do PDMS tende a recuperar a sua propriedade original de molhabilidade, segundo discorrido pelos autores OWEN e FRITZ (1995), KIM e CHAUDHURY (1999), OWEN (2005), HONG *et al.* (2006) e FEHR (2019). Destarte, para garantir a reprodutibilidade das medições do escoamento, a propriedade de molhabilidade da superfície do PDMS foi caracterizada para se determinar o tempo de recuperação da hidrofobicidade do PDMS após os procedimentos de fabricação em litografia macia e tratamento de superfície adotados neste trabalho. Com a identificação dessa propriedade, os experimentos de caracterização do escoamento puderam ser conduzidos.

A molhabilidade da superfície de um material pode ser caracterizada através do método da gota séssil (SELLIN, 2002; SOUSA, 2011), que consiste na deposição de uma gota (da ordem de microlitros) sobre a superfície do material. O ângulo formado entre um plano tangente à gota do líquido e o plano da superfície onde a gota de líquido está depositada é denominado de ângulo de contato, e pode ser quantificado através de medições empregando-se um goniômetro. O ângulo de contato está associado ao

equilíbrio termodinâmico de um sistema de três interfaces (superfície-líquido, superfície-vapor e líquido-vapor), sendo um fenômeno governado pela energia de superfície do material e pela tensão superficial do líquido (SELLIN, 2002; SOUSA, 2011; FERREIRA, 2013). A Figura 3.14 mostra um desenho esquemático que ilustra tal fenômeno.







**Figura 3.14** - Desenho esquemático da formação do ângulo de contato entre uma gota de líquido depositada sobre uma superfície.

A Equação 3.1 apresenta a Equação de Young, a qual relaciona o ângulo de contato e as tensões interfaciais dos meios (ADAMSON e GAST, 1997).

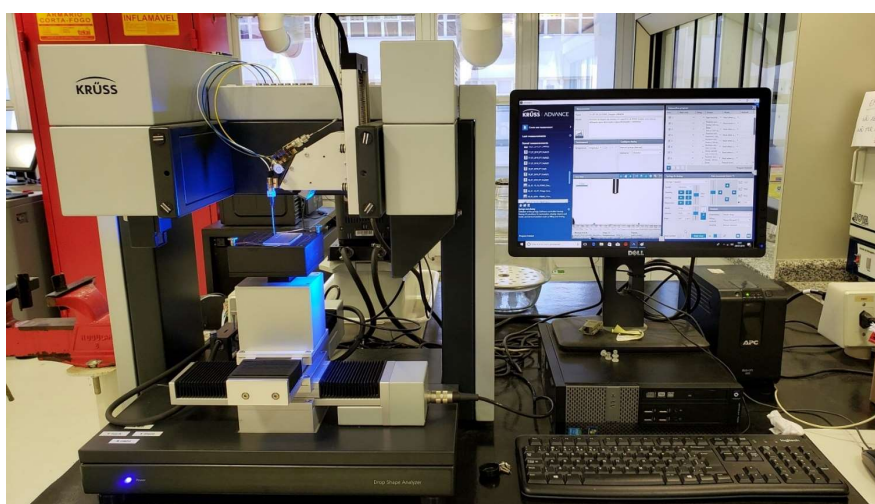
$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta' \quad (3.1)$$

Tomando como referência a gota de líquido como sendo a água, para ângulos de contato superiores a  $90^\circ$  a superfície possui característica hidrofóbica, possuindo pouca molhabilidade, fraca adesão e baixa energia de superfície. Quando o ângulo de contato é superior a  $150^\circ$ , a superfície é caracterizada como super-hidrofóbica, possuindo praticamente nenhuma molhabilidade, adesão e energia de superfície. Por outro lado, quando a superfície possui boa molhabilidade, boa adesão, além de ter uma maior energia de superfície, esta apresenta ângulos de contato menores que  $90^\circ$  e é considerada hidrofílica. Quando esse ângulo é menor que  $10^\circ$ , diz-se que a superfície é super-hidrofílica, tendo espalhamento completo da gota sobre a superfície (SOUSA, 2011; FERREIRA, 2013). A Tabela 3.6 ilustra a comparação entre os ângulos de contato, a formato da gota e a característica de sua superfície.

**Tabela 3.6** – Comparação entre os ângulos de contato das gotas depositadas sobre uma superfície.  
Adaptado de FERREIRA (2013).

Ângulo de contato	$\theta' < 10^\circ$	$\theta' < 90^\circ$	$\theta' > 90^\circ$	$\theta' > 150^\circ$
Formato da gota				
Característica da superfície	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico

A molhabilidade do PDMS foi caracterizada a partir das medidas do ângulo de contato feitas utilizando o goniômetro automatizado “*Drop Shape Analyzer*” (Figura 3.15), modelo DSA100E, da fabricante Krüss GmbH, disponível no Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo (LRAP/COPPE/UFRJ).



**Figura 3.15** - Goniômetro automatizado para medição do ângulo de contato, disponível no LRAP.

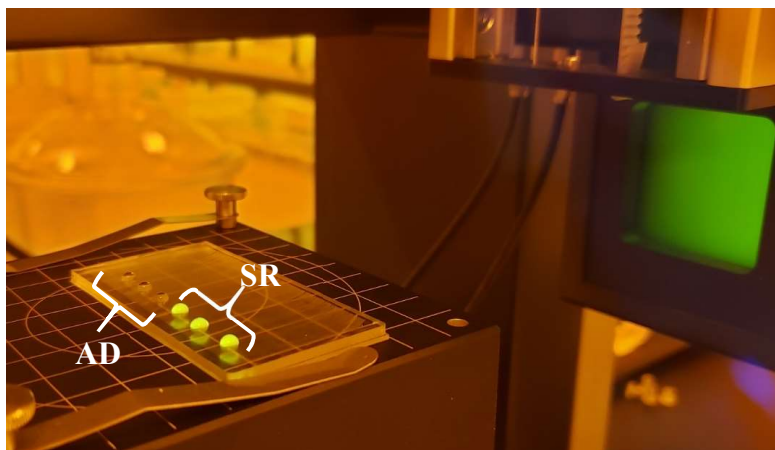
Os fluidos ensaiados foram a água deionizada e a solução aquosa de rodamina 6G na concentração de 20 mg/L (preparação descrita na subseção 4.2.1), os quais foram armazenados nos frascos do sistema de bombeamento e microinjeção do goniômetro, conforme ilustra a Figura 3.16.



**Figura 3.16** - Sistema de bombeamento e injeção do goniômetro, disponível no LRAP.

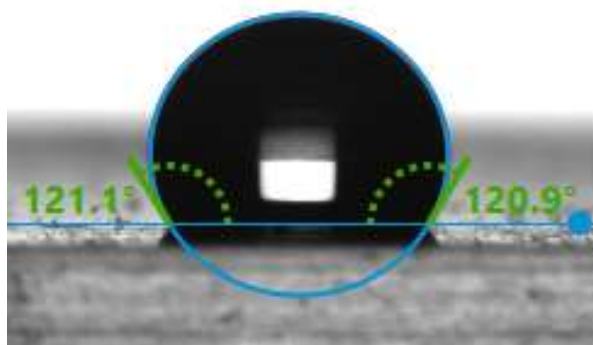
O procedimento de medição ocorreu da seguinte forma: foram preparadas amostras de PDMS empregando os mesmos procedimentos de litografia macia e tratamento de superfície enunciados nas subseções 3.3 e 3.4. Na primeira amostra não foi aplicado o tratamento de superfície visando quantificar o valor inicial de ângulo de contato desta sem o tratamento de descarga corona. A segunda amostra teve a aplicação da descarga corona (mesmo procedimento da subseção 3.4) e 3 min depois foi iniciada a caracterização de sua superfície no goniômetro, repetindo a medição uma vez ao dia na mesma amostra, durante três dias, e uma última medição realizada seis dias após a primeira medida, totalizando cinco dias de medição. Para cada medição foram feitas duas amostragens de três gotas de 10  $\mu$ L (uma amostragem para cada fluido) depositadas sobre a superfície do PDMS em sequência e espaçadas de 7 mm, como pode ser observado na Figura 3.17. Após o procedimento de medição, a superfície foi cuidadosamente seca com papel que não solta fibra e armazenada em placa de petri. As posições de medição na amostra não se repetiam e eram feitas com um distanciamento da fileira de gotas anterior, para evitar possíveis erros nas medições posteriores.





**Figura 3.17** - Imagem da deposição de 3 gotas de água deionizada (AD) e de 3 gotas de solução de Rodamina (SR) sobre a amostra de PDMS com tratamento de descarga corona utilizando um filtro laranja passa-alta de 525 nm.

Após o depósito de cada gota, o software do goniômetro identifica as bordas da gota e a superfície do material, traçando as linhas tangentes e calculando automaticamente os ângulos de contato dos dois lados de cada gota. O operador pode ajustar essas linhas caso o auto-ajuste feito pelo software não esteja correto. A Figura 3.18 exemplifica uma das medidas feitas com o goniômetro utilizando água deionizada na amostra de PMDS sem tratamento de descarga corona.



**Figura 3.18** - Exemplo de medição do ângulo de contato utilizando o goniômetro.

# ***CAPÍTULO 4***

## ***ANÁLISE EXPERIMENTAL***

Neste capítulo são apresentados a metodologia, procedimento e a técnica de medição aplicada na caracterização do campo de concentração do escoamento no interior dos microdispositivos estudados.

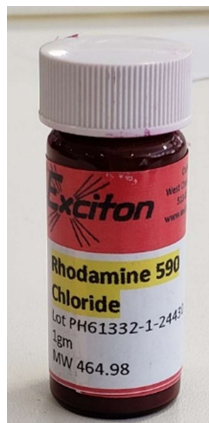
### **4.1 Técnica de Fluorescência Induzida por Laser**

A Fluorescência Induzida por Laser (LIF, do inglês *Laser-Induced Fluorescence*) é uma técnica óptica de medição considerada não intrusiva, bem estabelecida na literatura, sendo empregada em medições de campos escalares de concentração, temperatura e PH em escoamentos de fluidos, fazendo uso de soluções contendo corantes fluorescentes com propriedades físico-químicas específicas para visualização e medição desses campos (HOUCINE *et al.*, 1996; LEMOINE e GRISCH, 2012). Essa técnica de medição evoluiu juntamente com a microfluídica, tornando possível a sua aplicação em caracterizações de escoamentos em microcanais a partir do uso de microscópios e lentes de magnificação para ampliação da imagem do escoamento, neste caso denominada de técnica de Fluorescência Induzida por Laser aplicada a microescala ( $\mu$ -LIF).

Através do uso de uma fonte de luz coerente (laser) é possível excitar a espécie fluorescente da solução, a qual absorve parte da energia de excitação e, posteriormente, retransmite uma parte dessa energia absorvida na forma de fluorescência. Tipicamente, os corantes fluorescentes mais utilizados com essa técnica de medição em escoamento de líquidos, tanto na macroescala quanto na microescala, são: a rodamina 6G, a rodamina B e a fluoresceína sódica.

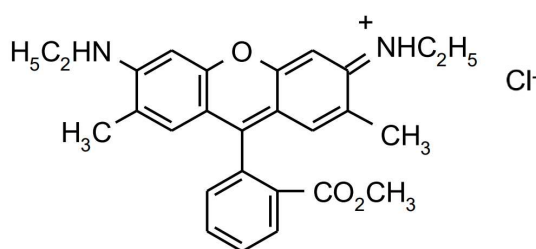
A rodamina B e a fluoresceína sódica são empregadas em medições do campo de temperatura do escoamento, pois esses corantes apresentam sensibilidade a variação de temperatura, ou seja, existe uma relação entre a variação de intensidade de luz fluorescente com o aumento ou diminuição da temperatura do escoamento. Já a rodamina 6G é utilizada em medições de concentração, pois a variação da temperatura do escoamento ou ambiente não afeta a sua fluorescência (MAGALHÃES, 2011).

Neste estudo, por se tratar da caracterização do campo de concentração do escoamento, foi utilizada a rodamina 6G, de nome comercial *rhodamine 590 chloride*, da fabricante Exciton, fornecida em frasco contendo 1 g (Figura 4.2).



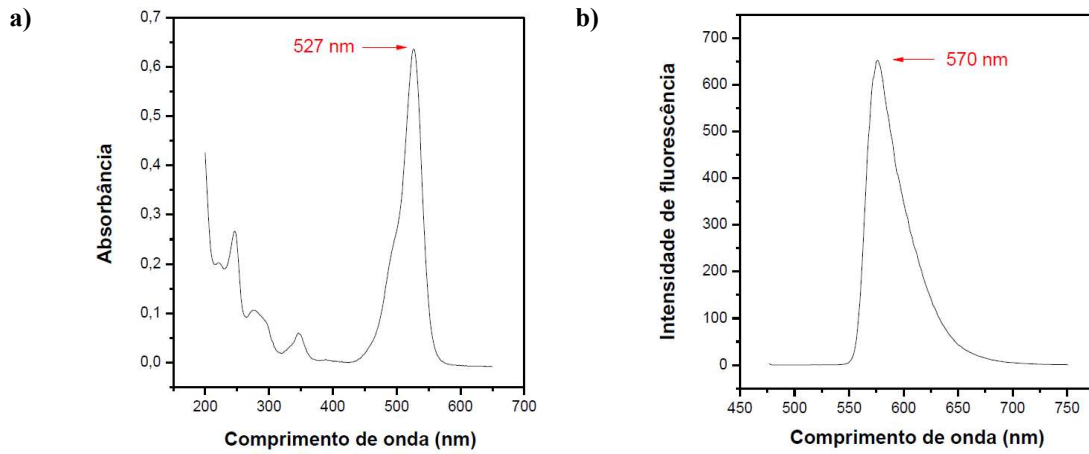
**Figura 4.1** – Frasco contendo corante de rodamina 6G da fabricante Exciton.

A rodamina 6G é um corante catiônico pertencente à família dos compostos orgânicos xantenos com formulação química  $C_{27}H_{29}ClN_2O_3$  e estrutura química ilustrada na Figura 4.3. Este corante possui peso molecular de 464,98 g/mol e massa específica  $1,23 \text{ g/cm}^3$ , sendo encontrado na forma de pó bronze avermelhado e altamente solúvel em água e diversos solventes orgânicos. Além disso, possui alta fotoestabilidade e alta fluorescência com rendimento quântico maior que 0,91, e é de baixo custo para aquisição (KUBIN e FLETCHER, 1982; WURTH *et al.*, 2012; CASTRO, 2017; EXCITON, 2019).



**Figura 4.2** – Estrutura química da Rodamina 6G. Adaptado de EXCITON (2019).

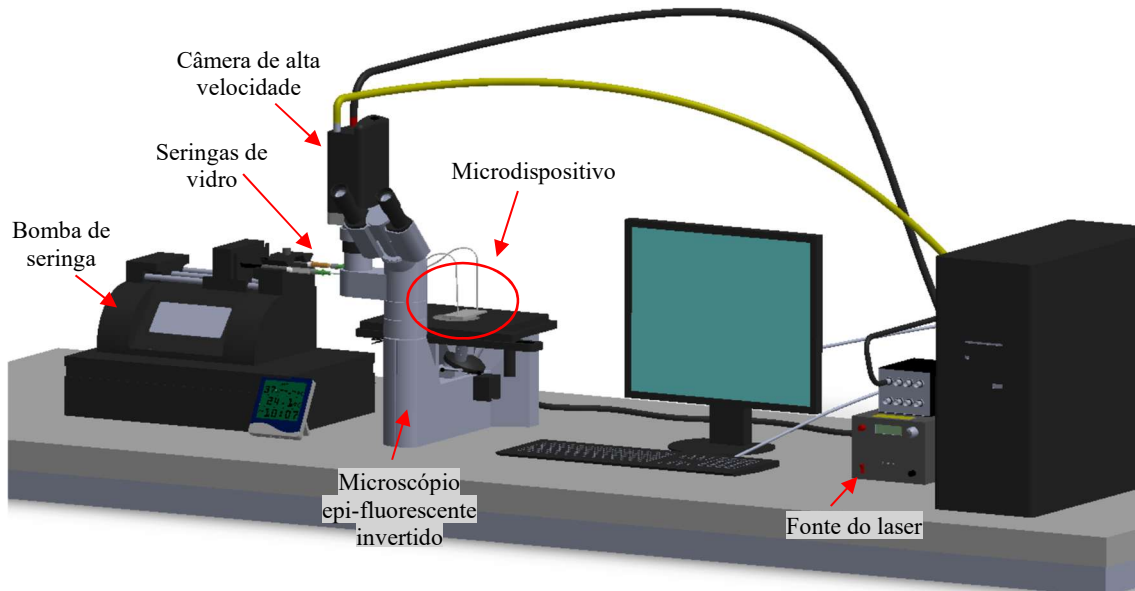
A Figura 4.4 mostra o espectro de absorção e fluorescência de solução aquosa de rodamina 6G, sendo o pico máximo de absorção em 527 nm **(a)** e o pico de emissão fluorescente entre 560 a 580 nm **(b)**.



**Figura 4.3** – a) Espectro de absorção e b) espectro de fluorescência da Rodamina 6G. Adaptado de CASTRO (2017).

## 4.2 Aparato e Procedimento Experimental

A Figura 4.4 apresenta um desenho esquemático e a Figura 4.5 ilustra o aparato experimental empregado na caracterização do campo de concentração do escoamento utilizando a técnica não-intrusiva de fluorescência induzida por laser aplicada a microfluídica, disponível no LABMEMS.



**Figura 4.4** – Esquema do aparato experimental utilizado.

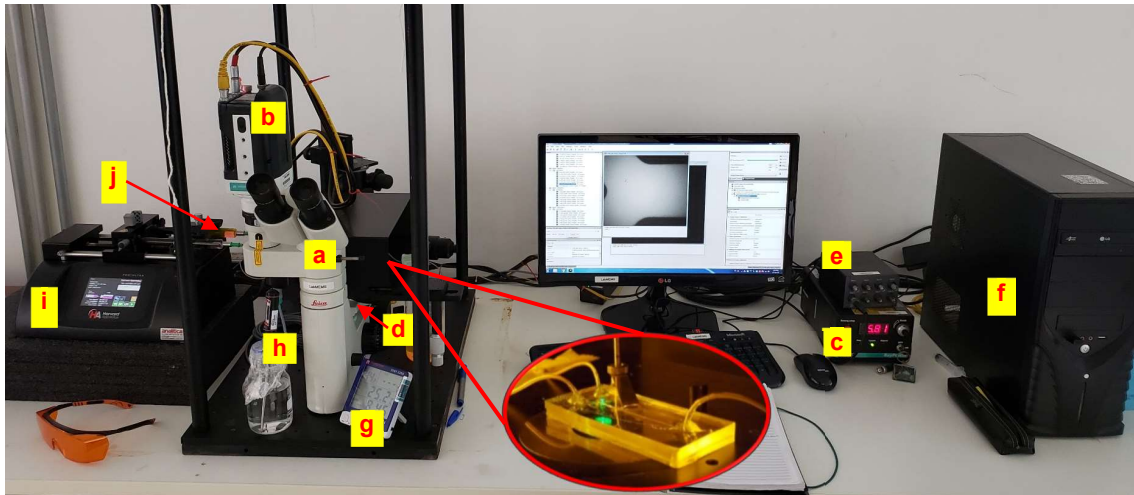


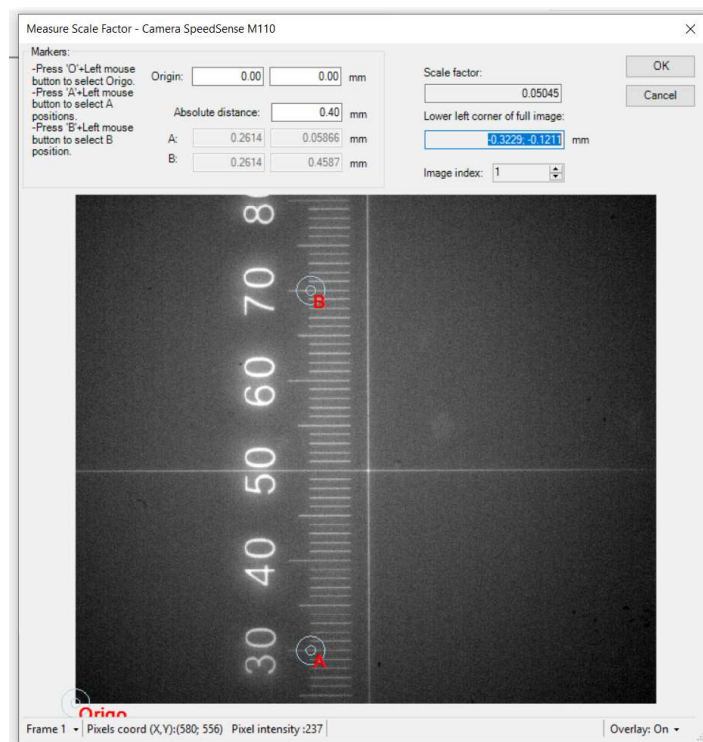
Figura 4.5 - Aparato experimental disponível no LABMEMS.

O aparato experimental é composto por: um sistema  $\mu$ -LIF da marca Dantec Dynamics® que conta com **(a)** um microscópio epi-fluorescente invertido, modelo DM IL M LED, da fabricante Leica®; **(b)** uma câmera com sensor CMOS de 1 MP, modelo *SpeedSense*® Lab 110, da fabricante Vision Research®, com tamanho de pixel de  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ , 1630 fps e 12 GB de armazenamento; **(c)** um laser contínuo de potência 2 W, modelo 5000, da fabricante RayPower®, com emissão de luz no comprimento de onda da luz verde (532 nm); **(d)** lentes objetivas de magnificação 10x (NA = 0,25), 20x (NA = 0,40) e 40x (NA = 0,55) com imersão em ar, da fabricante Leica®; **(e)** um sincronizador de sinais; e **(f)** um computador com o software DynamicStudio®, versão 2015a, para aquisição e processamentos das imagens; **(g)** um termohigrômetro calibrado, modelo ITHT 2250, da fabricante Instrutemp®, para monitoramento das condições ambientais do local do experimento; **(h)** um termômetro digital calibrado, modelo TP101, da fabricante Siberius®, para medição da temperatura dos fluidos; **(i)** uma bomba de seringa com suporte para uso simultâneo de duas seringas, modelo PHD ULTRA, da fabricante Harvard Apparatus®, utilizada como promotor de vazão; e **(j)** duas seringas de 5 mL com corpo de vidro e êmbolo de teflon, do tipo “gastight” e conexão Luer lock (TLL), modelo 1005TLL, da fabricante Hamilton®, utilizada para injeção simultânea dos fluidos nas duas entradas dos microdispositivos.

Durante os experimentos preliminares utilizando o  $\mu$ -LIF e  $\mu$ -PIV (Velocimetria por Imagem de Partículas aplicada a Microescala) (ADRIAN e WESTERWEEL, 2011), e fazendo uso inicialmente de uma bomba de seringa de baixa qualidade e, também, seringas descartáveis de plástico, foram observadas instabilidades na interface dos fluidos e pulsos no escoamento que são incomuns em escoamentos laminares, principalmente

com  $Re < 100$ . À vista disso, foi identificada a necessidade de aquisição de uma bomba de seringa de melhor qualidade, bem como seringas de vidro para que fosse sanado esse problema e fosse então possível dar continuidade aos experimentos. De posse desses novos componentes, foram feitos testes de visualização do novo escoamento utilizando as técnicas  $\mu$ -LIF e  $\mu$ -PIV, e constatou-se que já não havia mais instabilidades na interface dos fluidos, diferentemente do que antes se observava. E, de modo a garantir a confiabilidade na geração e medição da vazão pelo conjunto bomba de seringa e seringas de vidro, este conjunto foi calibrado utilizando o método gravimétrico com o uso de uma balança analítica que também foi calibrada e está disponível no LABMEMS. Os procedimentos e resultados detalhados da calibração da balança analítica e da bomba de seringa podem ser observados no Apêndice A. Segundo os resultados obtidos da calibração da bomba de seringa, existe uma ótima linearidade da curva de calibração (vazão indicada x vazão calculada) e baixos erros de medição foram encontrados, e estes foram posteriormente corrigidos nos resultados dos parâmetros das condições de escoamento deste estudo. Contudo, também foi possível concluir que a bomba de vazão possui uma precisão alta, e o sistema de calibração (balança e controle do tempo) disponível não possibilita calibrá-la com menores incertezas para as condições de calibração existentes. Diante disso, para se diminuir os erros de medição e, também, as respectivas incertezas de medição da vazão gerada pela bomba de seringa seria necessário utilizar uma balança com melhor resolução e menor incerteza de medição; ter o controle automatizado da bomba, reduzindo com isso a incerteza do tempo; ter um sistema melhor de controle ambiental (temperatura e umidade); e criar proteção ou sistemas para diminuir a influência de evaporação do fluido. Com isso, seria então possível ter um resultados com maior exatidão e melhor precisão.

O primeiro procedimento do processo de medição com o  $\mu$ -LIF consistiu na determinação da relação de pixel e mm da imagem (Figura 4.6) com a lente objetiva de 20x ( $NA = 0,40$ ) utilizada nos experimentos. Para isso foi utilizada uma régua padrão calibrada (a mesma utilizada na calibração do microscópio digital HIROX® na subseção 3.5), conforme observado na Figura 4.6, que mostra a janela da função “*Measure Scale Factor*” do software DynamicStudio®, e a seleção de dois pontos na imagem (A e B) e a inserção do valor da distância absoluta entre eles. O valor encontrado foi de 0,05045 para a janela de 640 px x 560 px utilizada nos experimentos. Este valor foi utilizado para converter as unidades de px em mm para todas as imagens, tendo em vista que a distância do plano focal é uma característica fixa da lente.

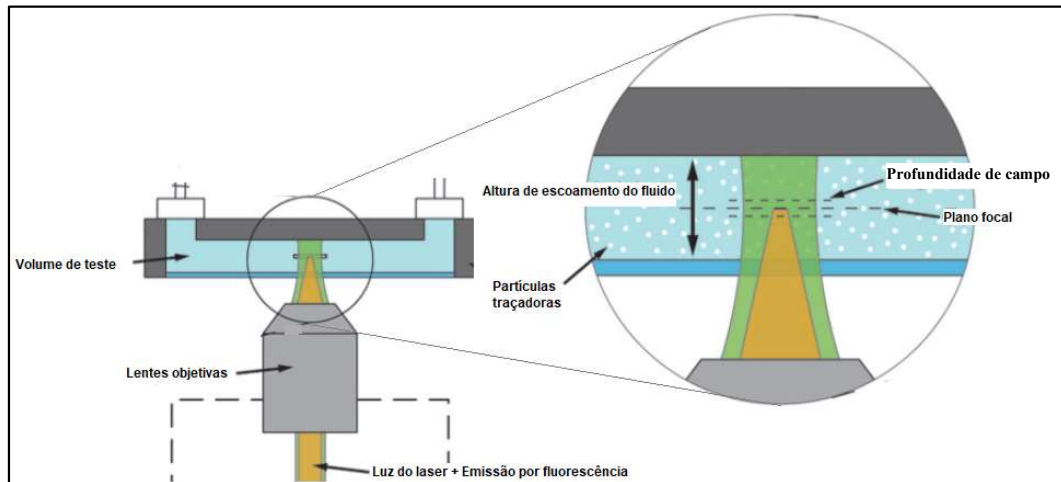


**Figura 4.6** – Determinação da relação de pixel e mm da imagem utilizando a régua padrão.

Após a fixação dos microdispositivos em estudo na base do suporte (com controle manual dos eixos x e y) do microscópio que compõe o sistema  $\mu$ -LIF, a região de medição dos microdispositivos foi posicionada, assim como o ajuste da altura do plano medição (plano focal da lente objetiva). Em todas as regiões de medição, a altura do plano de medição foi ajustada para aproximadamente a metade da altura do canal ( $45 \mu\text{m}$ ), sendo definida visualmente a partir do foco das bordas do canal com iluminação da lâmpada LED (sem laser).

Os sistemas de medição  $\mu$ -LIF e  $\mu$ -PIV apresentam dois fatores limitantes, que são a fonte de iluminação e as lentes objetivas usadas para ampliar a imagem. Nesses sistemas, a iluminação geralmente é feita por baixo do microdispositivo, e todo o volume de medição é iluminado (MEINHART *et al.*, 2000), como mostra a Figura 4.7. A profundidade de campo do plano de medição é definida pelas características ópticas das lentes objetivas do microscópio, as quais compõem o sistema óptico necessário para permitir a ampliação e visualização do escoamento na microescala. Nesse sentido, a profundidade de campo representa a espessura da imagem focalizada e depende principalmente da abertura numérica da lente objetiva (NA). O valor da profundidade de campo foi estimado para a lente de 20x (NA = 0,40) utilizada no presente trabalho,

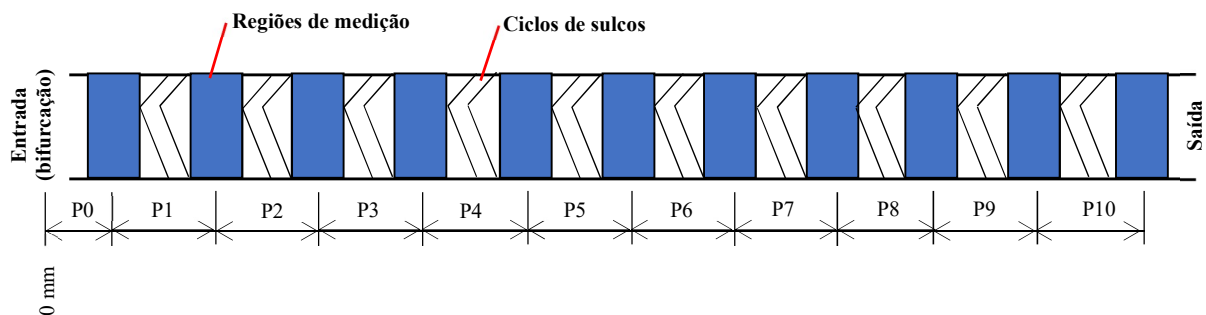
segundo MEINHART *et al.* (2000), sendo o valor encontrado de  $6,06 \mu\text{m}$ . É recomendado utilizar lentes de maior abertura numérica, visando diminuir, sempre que possível, a profundidade de foco e, com isso, tornando a espessura de visualização da imagem mais próxima ao plano focal da lente (ARROMBA, 2014).



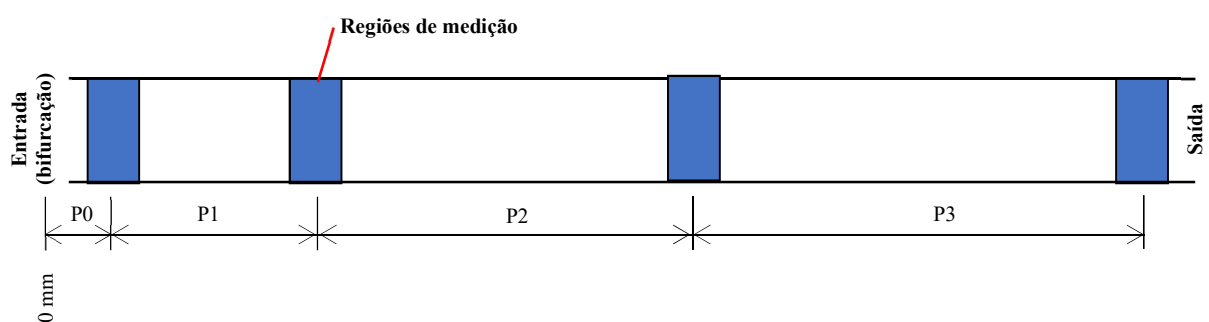
**Figura 4.7** – Sistema de iluminação do  $\mu\text{-PIV}/\mu\text{-LIF}$ , iluminando o volume no microcanal. Adaptado de LINDKEN *et al.* (2009).

A Figura 4.8 apresenta o desenho esquemático das regiões de medições caracterizadas nos micromisturadores SHM estudados e a Figura 4.9 apresenta o desenho esquemático correspondente ao microdispositivo canal reto. No total, foram caracterizadas 11 posições em cada micromisturador, sendo 9 posições localizadas nos espaços (região de medição em azul) de  $500 \mu\text{m}$  de largura entre os ciclos 1 a 10, uma antes do primeiro ciclo e, outra, após o último ciclo. As Tabela 4.1, 4.2 e 4.3 mostram as distâncias entre cada região de medição e a bifurcação na entrada do canal principal. As distâncias das regiões de medição foram estimadas a partir do projeto dos micromisturadores, pois não é possível caracterizar essa dimensão no microscópio. É apenas possível tomar como referência os ciclos para o posicionamento destas regiões. O microdispositivo de canal reto teve 4 regiões caracterizadas, e as distâncias destas posições foram estimadas a partir da marcação, no dispositivo, do ponto iluminado pelo laser e, posteriormente, medindo-se com uma régua tendo como referência a bifurcação do canal.





**Figura 4.8** – Desenho esquemático das regiões de medição dos dois SHM estudados.



**Figura 4.9** – Desenho esquemático das regiões de medição do microcanal reto estudado.

**Tabela 4.1** – Posições das regiões de medição do micromisturador SHM-85

Posição	Distância entre as regiões de medição [mm]	Distância das posições das regiões de medição em relação a bifurcação na entrada do canal principal (Posição = 0 mm) [mm]
P0	----	3
P1	4,4	7,4
P2	4,2	11,7
P3	4,2	15,9
P4	4,2	20,1
P5	4,2	24,3
P6	4,2	28,5
P7	4,2	32,7
P8	4,2	36,9
P9	4,2	42,2
P10	4,2	45,4

**Tabela 4.2** – Posições das regiões de medição do micromisturador SHM-170

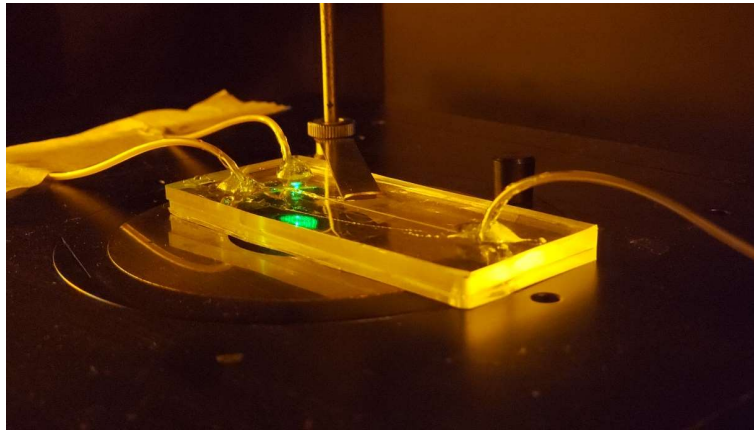
<b>Posição</b>	<b>Distância entre as regiões de medição [mm]</b>	<b>Distância das posições das regiões de medição em relação a bifurcação na entrada do canal principal (Posição = 0 mm) [mm]</b>
P0	----	3
P1	7,5	10,5
P2	7,5	18,1
P3	7,5	25,6
P4	7,5	33,1
P5	7,5	40,7
P6	7,5	48,2
P7	7,5	55,7
P8	7,5	63,2
P9	7,5	70,8
P10	7,5	78,3

**Tabela 4.3** – Posições das regiões de medição do microcanal reto.

<b>Posição</b>	<b>Distância entre as regiões de medição [mm]</b>	<b>Distância das posições das regiões de medição em relação a entrada do canal principal (Posição = 0 mm) [mm]</b>
P0	----	3
P1	12	15
P2	30	45
P3	32	77

Após o posicionamento da região de medição no microscópio, as mangueiras de cada entrada dos microdispositivos foram conectadas separadamente às duas seringas acopladas na bomba de seringa, e a mangueira de saída foi direcionada para um recipiente para descarte do fluido. Inicialmente foi injetada, pelas duas entradas, água deionizada pura para limpeza interna dos microdispositivos e, posteriormente, foram iniciados os procedimentos de medição para determinação da curva de calibração. Em seguida, as medições dos campos de concentração do escoamento decorrente da mistura dos fluidos, conforme será descrito nas subseções de 4.2.1 a 4.2.3. Por recomendação do fabricante do sistema, o microscópio foi coberto com um pano preto para evitar a influência da

incidência de luz indireta (lâmpadas/sol) sobre o experimento. A Figura 4.10 mostra o micromisturador SHM-85 fixado sobre a mesa posicionadora do microscópio.



**Figura 4.10** – Micromisturador SHM-85 fixado sobre a mesa posicionadora do microscópio.

O número de Reynolds ( $Re$ ) foi calculado e posteriormente foi usado para avaliar as vazões dos escoamentos estudados, compreendendo a faixa do escoamento laminar. O número de  $Re$  (Eq. 4.1) é um número adimensional que mensura a razão entre as forças de inércia e as forças viscosas para dadas condições de escoamento:

$$Re = \frac{v \cdot d_h \cdot \rho}{\mu} \quad (4.1)$$

Onde:

$v$  é a velocidade média do escoamento [m/s];

$d_h$  é o diâmetro hidráulico da seção transversal do canal principal [m/s];

$\rho$  é a massa específica do fluido [ $\text{kg/m}^3$ ];

$\mu$  é a viscosidade dinâmica do fluido [ $\text{kg/m.s}$ ]

Outro parâmetro importante é o número de Schmidt ( $Sc$ ), que é usado para caracterizar escoamentos de fluidos nos quais existem simultaneamente processos de difusão de momento e massa, sendo definido pela Equação 4.2.

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \quad (4.2)$$

Onde:

$\mu$  é a viscosidade dinâmica do fluido [kg/m.s]

$\rho$  é a massa específica do fluido [kg/m<sup>3</sup>];

$D$  é a difusividade de massa do corante de rodamina [m<sup>2</sup>/s].

O número de Péclet também é um parâmetro importante em processos de transporte de massa, relacionando os números de Reynolds e Schmidt, e caracteriza o transporte de massa molecular no escoamento com a razão dos efeitos convectivos e os efeitos difusivos:

$$Pe_m = Re \cdot Sc = \frac{v \cdot d_h}{D} \quad (4.3)$$

A Tabela 4.4 mostra um resumo das condições experimentais para a realização dos experimentos com o  $\mu$ -LIF, baseadas nas medidas de projeto dos microdispositivos e das propriedades dos fluidos a 25 °C. Foram estipulados cinco número de Re para estudo e suas respectivas vazões volumétricas. O coeficiente de difusividade da rodamina 6G em água adotado foi igual a  $4,14 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s a 25 °C (CULBERTSON *et al.*, 2002). Considerando que as propriedades dos fluidos são alteradas com a variação da temperatura, a temperatura dos fluidos foi medida durante os experimentos e as suas respectivas propriedades foram recalculadas, assim como todos os parâmetros, ao final dos experimentos. Também foram observadas as medidas reais dos microdispositivos em PDMS com a caracterização dimensional destes.

**Tabela 4.4** – Condições experimentais nas medições com  $\mu$ -LIF à 25°C

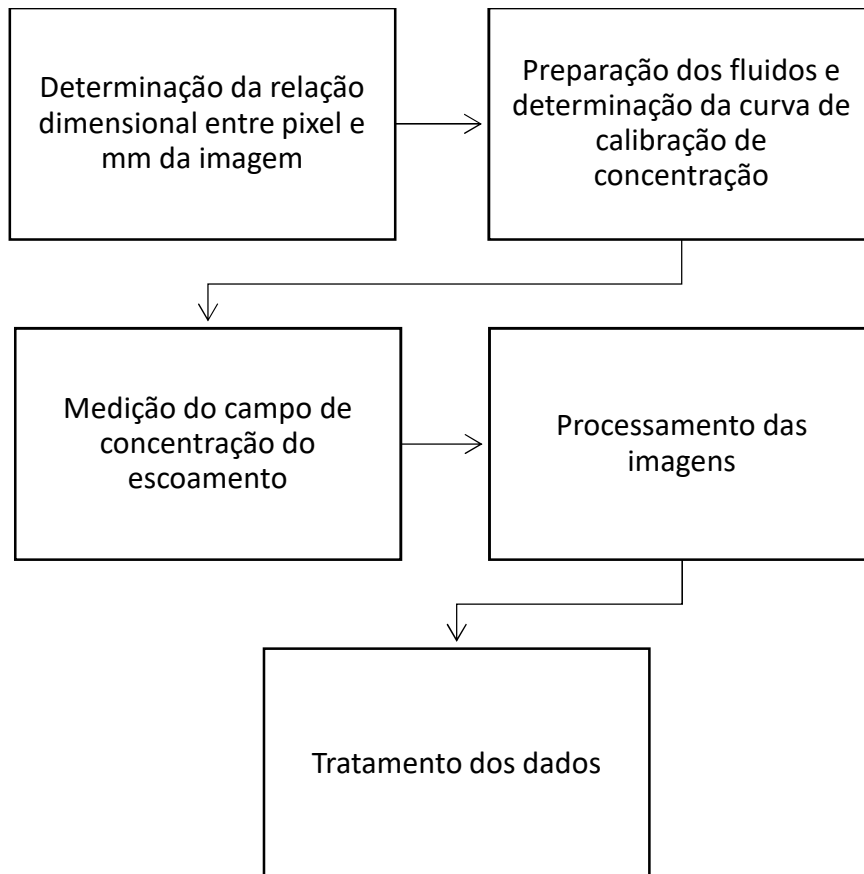
#	Re	Vazão por seringa/entrada [ $\mu$ L/min]	Sc	Pe <sub>m</sub>
1	0.5	3.5	2300	1150
2	1	7	2300	2300
3	10	70	2300	22995
4	100	700	2300	229952
5	300	2100	2300	689855

A Tabela 4.5 apresenta as principais configurações usadas para aquisição das imagens no sistema  $\mu$ -LIF.

**Tabela 4.5** – Configurações dos parâmetros para aquisição das imagens do sistema  $\mu$ -LIF

Iluminação pelo laser	Contínua
Potência do laser	50%
Frequência de aquisição de imagens	1000 Hz
Tamanho da janela de visualização	640 px x 560 px / 645 $\mu$ m x 564 $\mu$ m
Tempo de exposição do quadro	150 $\mu$ s
Modo de aquisição da imagem	Quadro único

A Figura 4.11 apresenta o fluxograma com o processo experimental realizado. O primeiro processo (determinação da relação de pixel e mm da imagem) já foi descrito nesta subseção, e os demais processos realizados serão descritos em detalhes nas subseções 4.2.1, 4.2.2 e 4.3.



**Figura 4.11** – Fluxograma das etapas dos processos realizados neste estudo experimental.

#### **4.2.1 Preparação dos fluidos e determinação da curva de calibração de concentração**

## - Preparação dos fluidos

Conforme já mencionado, os fluidos utilizados nos experimentos foram a água deionizada pura e soluções de rodamina 6G diluída em água deionizada. A água deionizada pura foi produzida a partir de processos de osmose reversa, deionização e ultrafiltração pelo sistema de purificação de água da fabricante Gehaka, modelo OS10LXE, disponível no LRAP.

A concentração máxima de rodamina 6G diluída na solução com água deionizada foi determinada de acordo com a resposta de saturação da solução e da câmera considerando o meio óptico dos microdispositivos estudados e a iluminação do laser do sistema  $\mu$ -LIF da Dantec disponível no LABMEMS. Durante a fase de testes foi observado que a concentração máxima de rodamina de 20 mg/L era a mais adequada para evitar a saturação da escala da câmera utilizando esse sistema  $\mu$ -LIF e os microdispositivos estudados. Este valor está dentro da faixa utilizada na literatura, entre 0 e 25 mg/L (CHAMARTHY *et al.*, 2010; BAI *et al.*, 2016). Valores de concentração maiores que 30 mg/L apresentaram saturação no sensor da câmera e concentrações menores que 1,25 mg/L indicaram valores muito baixos de intensidade fluorescente, ocasionando ruído na imagem quando se ajustava a escala de cinza para melhor visualização.

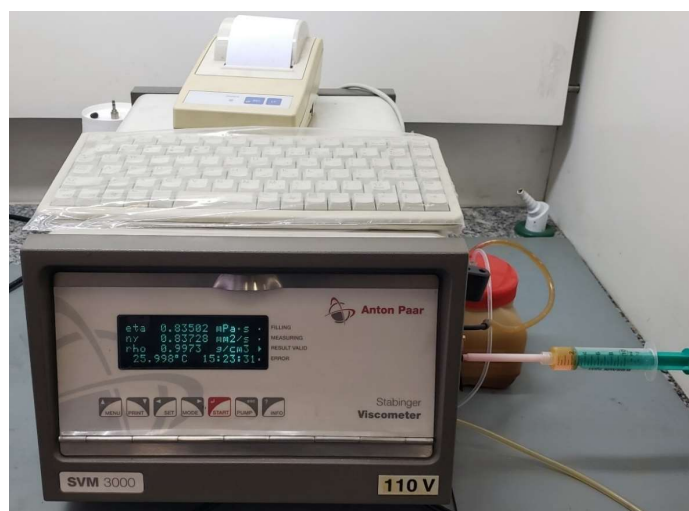
Devido à balança analítica disponível para pesagem do pó de rodamina 6G possuir resolução de 0,0001 g e alta sensibilidade, observou-se que indicações de massa menores que 0,0070 g não estabilizavam. Diante disso, a solução inicial de rodamina 6G escolhida para pesagem foi de 40 mg/L, pesando 0,0080 g para diluição em 200 mL de água deionizada. As soluções com concentrações de 20 mg/L, 10 mg/L, 5 mg/L, 2,5 mg/L e 1,25 mg/L foram preparadas a partir da diluição em volume da solução inicial de 40 mg/L. A preparação das soluções secundárias não foi feita gravimetricamente, pois, como já mencionado, havia instabilidade da indicação da balança para massas muito próximas ao seu fundo de escala, na faixa da resolução, e inclusive poderia gerar uma propagação de erros de medição uma vez que foi observado que a repetibilidade nessa região da escala não era boa. Ademais, preparar soluções com mais de 200 mL visando a aumentar a quantidade de massa medida de rodamina, mantendo as concentrações, seria um desperdício de corante fluorescente, uma vez que não seria utilizado volumes de solução superiores a 200 mL. Um outro fator que foi considerado é que a solução fluorescente está sujeita à fotodegradação quando exposto, à luz ao longo do tempo (MAGALHÃES,

2011; TEIXEIRA, 2015; NASCIMENTO, 2015). As seis soluções (cinco de rodamina 6G mais a solução de água deionizada pura) se mostraram adequadas para definição da curva de calibração, e estão dentro da quantidade de 5 a 8 soluções utilizadas na literatura (YOON *et al.*, 2004; KNUPP, 2013; BAI *et al.*, 2016; DONG *et al.*, 2019) e indicada pelo manual do fabricante do sistema. A Figura 4.12 mostra os frascos com as soluções de rodamina 6G utilizadas para obter a curva de calibração.



**Figura 4.12** – Soluções de rodamina 6G diluída em água deionizada, nas concentrações de 20, 10, 5, 2,5 e 1,25 mg/L.

As propriedades de massa específica e viscosidade dinâmica da água deionizada e da solução de rodamina 6G com concentração de 20 mg/L (mesma concentração utilizada nas medições de mistura do escoamento) foram determinadas utilizando viscosímetro digital, modelo SVM 3000, da fabricante Anton Paar®, disponível no DOPOLAB/EQ/UFRJ (Figura 4.13). A medição das amostras desses fluidos ocorreu em triplicata nas temperaturas de 24 °C, 25 °C e 26 °C.



**Figura 4.13** – Viscosímetro digital para medição da massa específica e viscosidade cinemática dos fluidos, disponível no DOPOLAB.

## **- Procedimento para determinação da curva de calibração de concentração**

A determinação da curva de calibração de concentração da técnica  $\mu$ -LIF consiste em se obter uma relação entre a intensidade de luz fluorescente das imagens capturadas pela câmera com a concentração prescrita da solução fluorescente injetada no microdispositivo.

De acordo com CHAMARTHY *et al.*, (2010) e MAGALHÃES (2011), a intensidade de luz fluorescente capturada pela câmera e, conseqüentemente, as imagens e processamentos de LIF, são influenciados pela concentração das soluções, pela vazão mássica injetada para cada solução, por interferências geométricas da região de medição e por flutuações de iluminação no caso de lasers pulsados. E, também, segundo os especialistas da empresa Dantec Dynamics, fabricante do sistema  $\mu$ -LIF utilizado neste trabalho, a aquisição das imagens de calibração e do escoamento estudado devem ocorrer exatamente na mesma posição de medição, de modo a evitar problemas no processamento da imagem. Por exemplo, durante os testes preliminares, foi identificado que o software do DynamicStudio não gera somente uma curva de calibração relacionando as intensidades de pixel e concentração, mas também, durante o processamento das imagens do escoamento, o software “compara” as imagens do escoamento com as imagens da curva de calibração, e, caso as imagens da curva de calibração contenham estruturas (no caso desse estudo, sulcos), e as imagens do escoamento porventura sejam adquiridas em uma região diferente, onde essas estruturas não existam ou estejam desalinhadas em relação a imagem de calibração, a imagem resultante do processamento de  $\mu$ -LIF mostrará estruturas que não deveriam existir, propiciando um erro de medição.

Diante do exposto, e conforme discutido nas subseções 3.1 e 4.2, os dois micromisturadores SHM estudados possuem espaços de 500  $\mu$ m de largura (KWAK *et al.*, 2016) após cada ciclo, que são dedicados para a caracterização do escoamento utilizando o  $\mu$ -LIF, de modo a evitar o erro de processamento mencionado acima. Logo, a aquisição das imagens de calibração (com as seis soluções aquosas) e do escoamento foram feitas em cada uma dessas posições, além das posições após o último ciclo, e antes do primeiro ciclo.

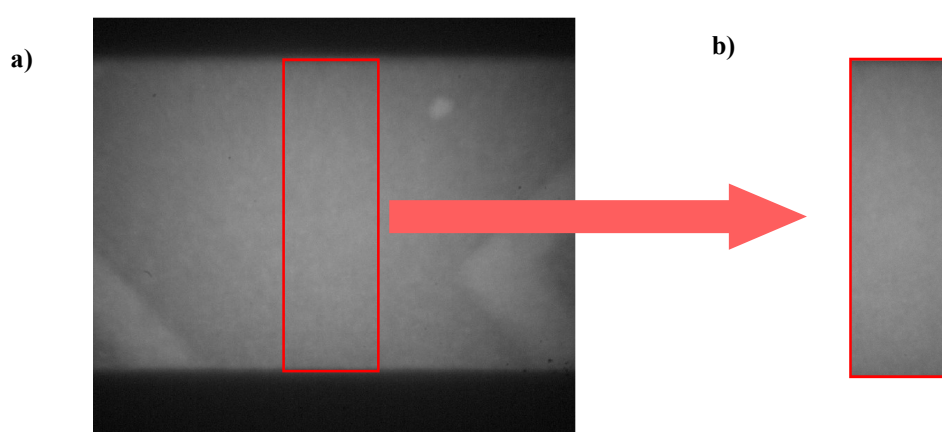
O procedimento de calibração da curva de concentração adotado para cada posição de medição foi o seguinte: primeiramente, o laser contínuo foi ligado e iniciada a visualização do escoamento. Em seguida, foi injetada água deionizada nas duas entradas do microdispositivo, e aguardou-se um intervalo de tempo para o escoamento desenvolver



e, também, para a estabilização da média da intensidade de pixels (observada durante a passagem do escoamento na janela “*Color map and histogram*” do software). Logo após, foram capturadas as imagens correspondentes à concentração 0 mg/L (sem rodamina 6G). A aquisição das imagens ocorreu para cada vazão estudada (Tabela 4.1), iniciando a injeção dos fluidos pela maior vazão (2100  $\mu\text{L}/\text{min}$  por entrada) até a de menor vazão (3,5  $\mu\text{L}/\text{min}$  por entrada). O procedimento descrito para a concentração 0 mg/L foi repetido para as demais soluções com rodamina, bombeadas em ordem crescente de vazão, iniciando com a solução de concentração 1,25 mg/L e, por último, a de 20 mg/L. Foi capturado um conjunto com 200 imagens por concentração e para cada vazão de injeção.

#### - Pré-processamento e processamento das imagens da curva de calibração

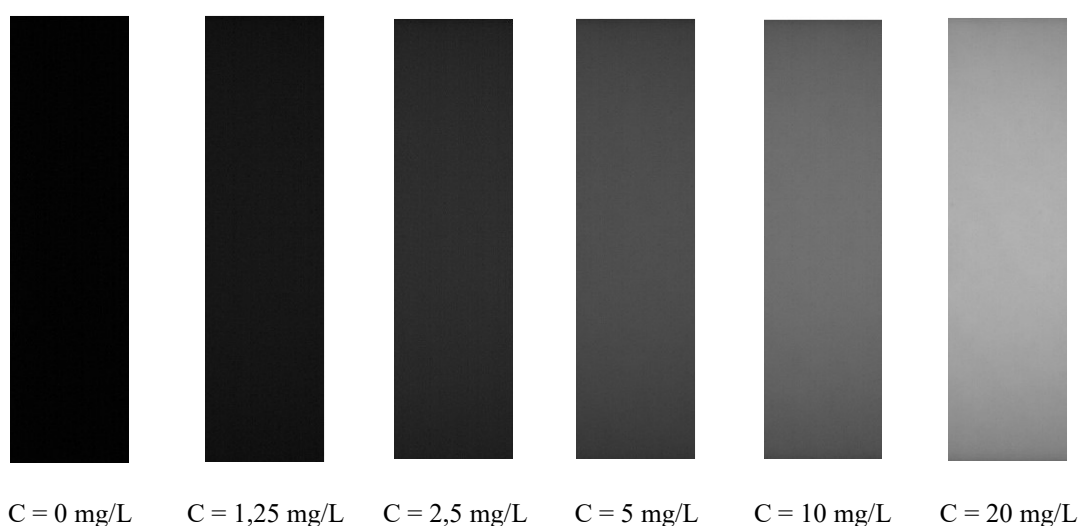
Antes de iniciar qualquer procedimento, faz-se necessário informar ao software os valores de concentração de cada conjunto de imagem adquiridos, utilizando as funções *Custom Properties* e *Record Properties*. Primeiramente, como mostra a Figura 4.14, foi definida uma região de interesse utilizando função ROI no DynamicStudio, (retângulo vermelho sobre a imagem) em todos os conjuntos adquiridos como imagens de calibração, de modo a avaliar somente a região do escoamento de interesse, evitando regiões indesejadas que podem interferir no processamento das imagens, e descartando-se as paredes do canal ou possíveis regiões de interferência (sulcos, por exemplo).



**Figura 4.14** – a) Exemplo da aplicação do ROI em uma imagem obtida para a curva de calibração e a geração de uma nova imagem (b) contendo apenas a região de interesse utilizada nos processamentos de  $\mu\text{-LIF}$

É importante que a ROI possua a mesma dimensão em todos os conjuntos de 200 imagens adquiridos para cada concentração. Caso contrário, o software não consegue comparar as imagens e efetuar o procedimento para se obter a curva de calibração. Após a definição da ROI, os seis conjuntos contendo 200 imagens para cada concentração foram selecionados. Aplicou-se a função *LIF Calibration* para processamento e obtenção da curva de calibração. O procedimento aqui descrito foi repetido para todas as imagens adquiridas durante o processo de calibração em cada posição de medição, gerando então a curva de calibração para cada posição.

A Figura 4.15 exemplifica as imagens correspondentes à média das imagens adquiridas para cada concentração amostrada.



**Figura 4.15** – Imagens para determinação da curva de calibração do sistema  $\mu$ -LIF

Na literatura (MAGALHÃES, 2011 e KNUPP, 2013) são reportados alguns procedimentos adicionais para pré-processamento das imagens do PIV e LIF, como por exemplo a remoção do plano de fundo das imagens (*background*) que visa a eliminação de ruídos ou de regiões estáticas, além de procedimentos para tratar distorções na iluminação (ou não homogeneidade) na região de medição quando lasers pulsados de baixa frequência são usados. Neste trabalho, porém, foi empregado um laser contínuo e não foram observadas não homogeneidades na iluminação da região de interesse estudada. Especialistas da Dantec Dynamics foram consultados sobre a aplicação de tais procedimentos no tratamento da imagem do  $\mu$ -LIF. Estes não recomendaram a aplicação desses procedimentos no pré-processamento das imagens, principalmente quando o escoamento possuir gradientes de concentração (no caso deste trabalho, zonas de

mistura/difusão entre os fluidos), uma vez que nesse sistema não são utilizadas partículas (imagem dinâmica) e sim uma solução fluorescente e, com isso, a imagem pode ser parcial ou completamente estática, e a remoção do *background* pode retirar toda a informação de concentração das imagens do escoamento, afetando os valores de intensidade de pixel adquiridos e, por conseguinte, gerando resultados errôneos. Testes foram realizados seguindo os procedimentos adotados por MAGALHÃES (2011) e KNUPP (2013) (que utilizaram laser pulsado) de modo a verificar a aplicação dos procedimentos de remoção de plano de fundo. Conforme alertado pelo fabricante do sistema Dantec Dynamics®, ao se remover o background, toda a informação contida na imagem é alterada ou totalmente perdida, principalmente em regiões onde são observados gradientes de concentração (zonas de mistura/difusão) no escoamento. Diante disso, neste trabalho não foram aplicados tratamentos de imagens para processamento da curva de calibração e das imagens do escoamento, seguindo a recomendação do fabricante e procedimentos de trabalhos experimentais similares utilizando o  $\mu$ -LIF com gradientes de concentração no escoamento descritos na literatura (BAI *et al.*, 2016; DONG *et al.*, 2019) que também não utilizaram tal artifício.

Como resultado deste procedimento de calibração, a Figura 4.16 exemplifica uma das curvas obtidas neste estudo. Observa-se que o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtido para esta curva de calibração foi de 0,995, indicando que o sistema está respondendo com uma tendência linear à variação de concentração da solução de rodamina 6G, sendo possível mapear satisfatoriamente a variação do campo de concentração na mistura de fluidos promovida nos microdispositivos.

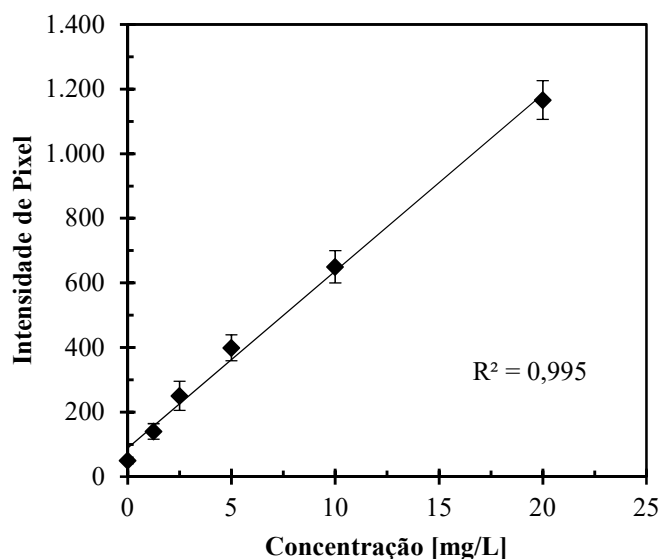


Figura 4.16 – Exemplo de uma das curvas de calibração do sistema  $\mu$ -LIF obtida.

## 4.2.2 Medição do campo de concentração

### - Procedimento de medição das imagens do escoamento de mistura

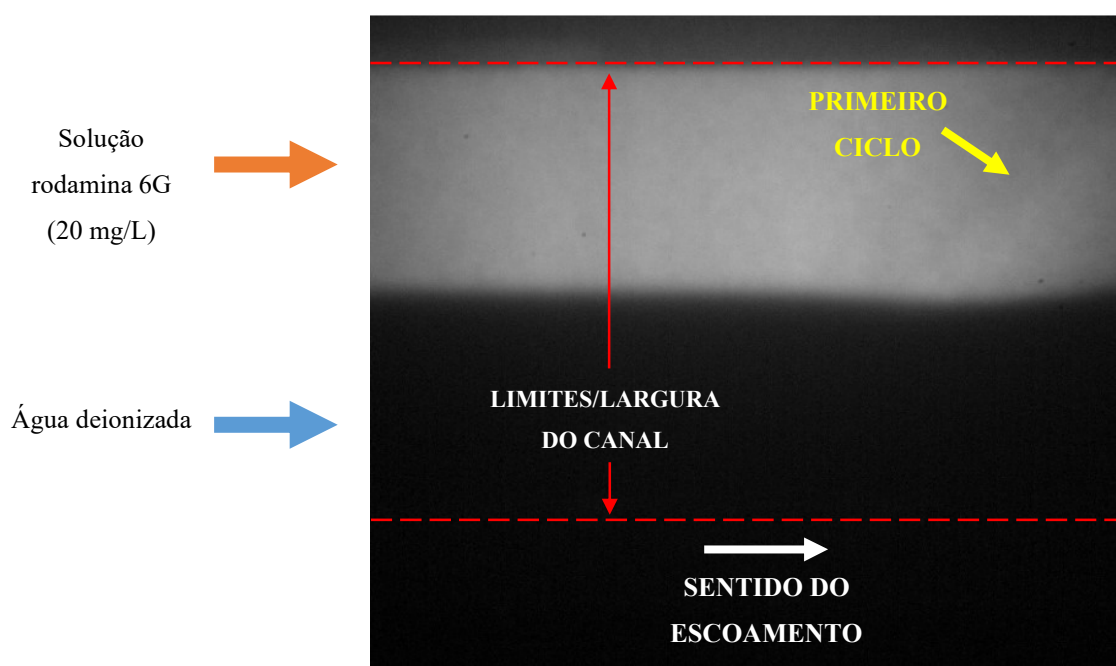
Após a realização do procedimento de calibração, foi bombeado água deionizada pura na vazão de 2100  $\mu\text{L}/\text{min}$  para limpeza dos microdispositivos, e posteriormente foi iniciado o procedimento de medição.

O procedimento para a caracterização do escoamento de mistura consistiu na injeção da água deionizada na entrada inferior e a solução de rodamina 6G na concentração de 20 mg/L na entrada superior dos microdispositivos, conforme ilustra a Figura 4.17 com a bomba de seringa contendo as duas seringas de vidro, a inferior com água deionizada e a superior com a solução de rodamina 6G. As imagens só foram capturadas após um intervalo de tempo para o escoamento desenvolver e também para a estabilização, ou variação mínima, da média da intensidade de pixels (observada durante a passagem do escoamento na função “*Color map and histogram*” do software). Foram amostrados três conjuntos de 2000 imagens utilizando os parâmetros estabelecidos anteriormente nas Tabelas 4.4 e 4.5, e iniciando aquisição das imagens com a injeção dos fluidos pela maior vazão (2100  $\mu\text{L}/\text{min}$  por entrada) e finalizando com a menor vazão (3,5  $\mu\text{L}/\text{min}$  por entrada).



**Figura 4.17** – Bomba de seringa com as seringas de vidro, uma contendo a solução de rodamina e a outra água deionizada, usada nos experimentos com o  $\mu$ -LIF.

A Figura 4.18 apresenta uma das imagens adquiridas nos experimentos na posição 3 mm (antes do primeiro ciclo), onde é possível visualizar os dois fluidos injetados (solução de rodamina na concentração de 20 mg/L e água deionizada) para  $Re$  igual a 0,5, a interface entre os fluidos e a estratificação do escoamento, conforme era o esperado para o escoamento laminar com  $Re$  de 0,5. É possível observar também um pequeno gradiente formado na região de interface entre os fluidos, provocado pela difusão. Além disso, verifica-se que o escoamento começa a ser manipulado e induzido a mudanças de direção ao se aproximar do primeiro ciclo.

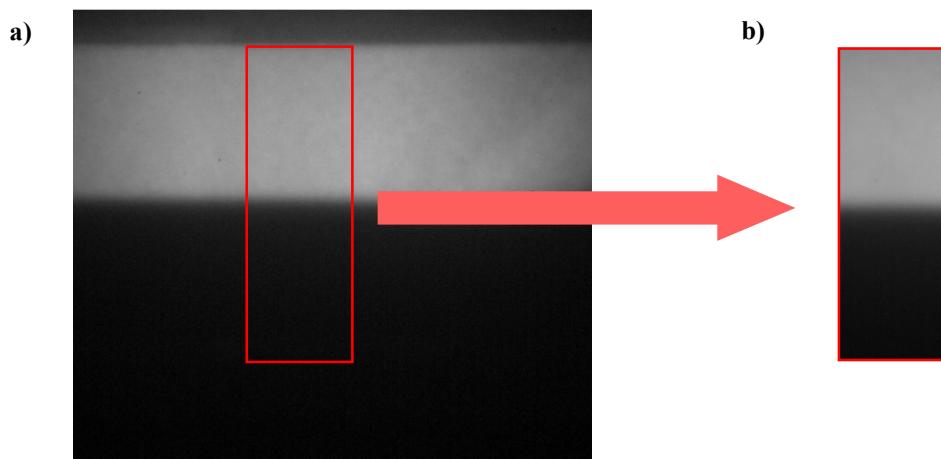


**Figura 4.18** – Exemplo de imagem adquirida na caracterização do escoamento na posição 3 mm do SHM-85 para  $Re = 0,5$ .

Cada posição de medição demandou, desde a aquisição das imagens de calibração, limpeza e aquisição das imagens do escoamento com mistura, aproximadamente 3 h para ser realizada. Com isso, considerando as 11 posições de medição nos dois micromisturadores e mais quatro posições caracterizadas no microcanal reto, a realização dos experimentos nos três microdispositivos durou 78 h de ensaios. Diante disso, as temperaturas ambiente e do líquido foram medidas a cada corrida experimental, para posteriormente serem ajustados as propriedades dos fluidos e outros parâmetros importantes para análise.

#### **- Pré-processamento e processamento das imagens do escoamento**

O procedimento de pré-processamento das imagens foi o mesmo realizado nas imagens de calibração e descrito na subseção 4.2.1. Primeiramente é realizada a definição do ROI das imagens da curva de calibração, pois as bordas do canal só são visualizadas quando o canal está completamente cheio de solução fluorescente. Além disso, conforme mencionado anteriormente, as dimensões das imagens do ROI devem ser as mesmas, pois é um pré-requisito para o processamento das imagens pelo DynamicStudio. O DynamicStudio armazena a informação dimensional do último ROI utilizado, tornando possível sempre se utilizar a mesma dimensão até que ela seja alterada pelo usuário. Em seguida, com a dimensão armazenada dentro da função ROI Extract do software após a aplicação nas imagens da curva de calibração, esta função então é aplicada nos três conjuntos de 2000 adquiridos. A Figura 4.19 ilustra esse procedimento com a definição do ROI (Fig. 4.19a) e a geração de uma nova imagem (Fig. 4.19b) contendo a região de interesse utilizada nos processamentos de  $\mu$ -LIF. Esse procedimento é necessário para se avaliar somente a região do escoamento de interesse, evitando regiões indesejadas que podem interferir no processamento das imagens (MAGALHÃES, 2011).



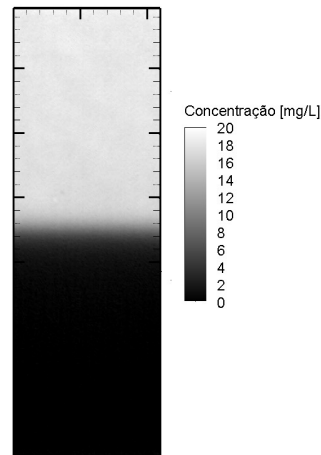
**Figura 4.19** – Exemplo da aplicação do ROI em uma imagem adquirida no escoamento na posição 3 mm do SHM-85 para  $Re=0,5$ .

Conforme já mencionado na subseção 4.2.1, neste trabalho não foram empregados procedimentos adicionais de tratamento de imagens para remoção do plano de fundo das imagens (background), pois ao se fazer essa operação, foi verificado que a informação de intensidade de pixel era perdida e os resultados ficavam comprometidos.

Em seguida, foi aplicado nos três conjuntos de imagens ROI o método de processamento de LIF denominado “*LIF Processing*” no DynamicStudio, utilizando como referência a curva de calibração determinada para cada experimento, resultando na geração de 2000 campos de concentração instantâneos. Por último, é realizada a média temporal dos 2000 campos de concentração processados, obtendo-se o campo de concentração médio para cada conjunto.

A partir do campo de concentração médio, foi extraído um perfil de concentração desse campo traçando-se uma reta vertical, da dimensão da largura do canal. Esse procedimento foi feito para os três campos de concentração médios correspondente aos três conjuntos de imagens adquiridos. Em seguida, os três perfis de concentração foram utilizados nas análises de eficiência de mistura dos microdispositivos.

A Figura 4.20 exemplifica um campo de concentração médio obtido para a posição 3 mm do SHM-85 para  $Re=0,5$ . A zona cinza é a solução de rodamina e a zona preta corresponde a água deionizada, e na interface entre os dois fluidos é possível observar um gradiente de concentração devido à difusão.



**Figura 4.20** – Exemplo de campo de concentração médio obtido na posição 3 mm do SHM-85 para  $Re=0,5$ .

### 4.3 Tratamento dos dados

A metodologia da análise de eficiência de mistura por meio da determinação do desvio padrão ( $\sigma$ ) da concentração é a mais empregada na literatura (STROOCK *et al.*, 2002; YANG *et al.*, 2005; LYNN e DANDY, 2007; IANOVSKA *et al.*, 2017), sendo calculado a partir da Equação 4.4. Neste trabalho, o desvio padrão foi determinado para cada um dos perfis de concentração perpendicular ao escoamento (com dimensão da largura do canal) extraídos dos três campos de concentração médios medidos em diferentes posições ao longo do comprimento do canal.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2} \quad (4.4)$$

Onde:

$C_i$  é o valor da concentração em cada posição  $i$  (posição vertical, ao longo da largura do canal) do perfil de concentração;

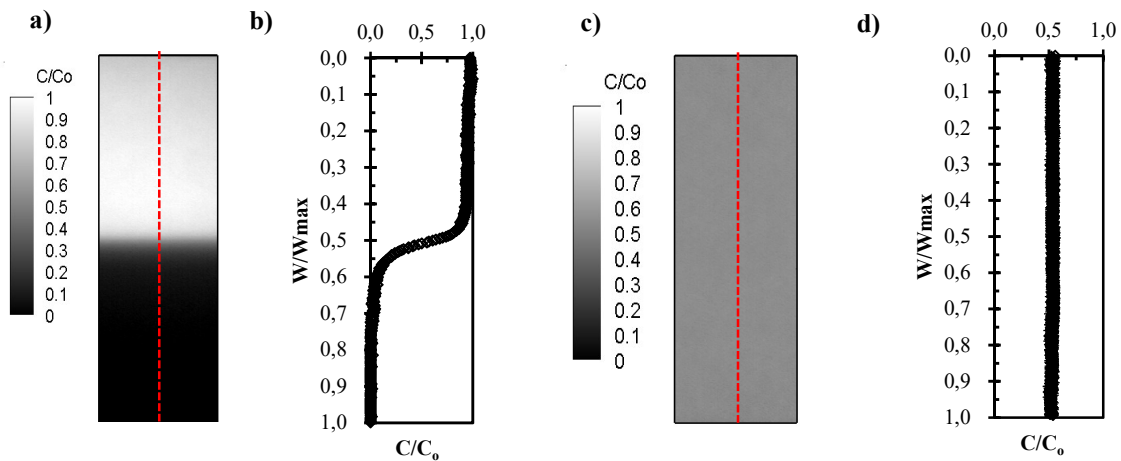
$\bar{C}$  é a média da concentração do perfil de concentração (em toda largura do canal);

$N$  é o número total de posições no perfil de concentração (em toda largura do canal).

De modo a possibilitar a comparação dos resultados entre as diferentes posições de medição e entre os microdispositivos, os perfis de concentração foram adimensionalizados pela concentração inicial da solução de rodamina ( $C_o = 20$  mg/L) e o eixo de posição do perfil foi adimensionalizado pela largura medida ( $W_{max}$ ) do canal principal do seu respectivo microdispositivo em PDMS (Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3).



A Figura 4.21 ilustra a extração dos perfis de concentração (linha tracejada vermelha) adimensionalizados obtidos a partir de dois campos de concentração médios para o caso do micromisturador SHM-170 na posição 3 mm (Fig. 4.20a,b), antes do primeiro ciclo do micromisturador, e na posição 78,3 mm (Fig. 4.20c,d), após o último ciclo do micromisturador, ambos para  $Re = 333$  e  $Pe = 7,5 \times 10^5$ .



**Figura 4.21** – a) Campo de concentração médio e b) perfil de concentração obtidos na posição 3 mm e c) campo de concentração médio e b) perfil de concentração obtidos na posição 78,3 mm do SHM-170 para  $Re = 333$  e  $Pe = 7,5 \times 10^5$ .

# ***CAPÍTULO 5***

## ***RESULTADOS E DISCUSSÕES***

Neste capítulo são apresentados e discutidos todos os resultados experimentais obtidos neste trabalho, como a caracterização dimensional dos microdispositivos, caracterização da molhabilidade do PDMS, caracterização das propriedades dos fluidos e a caracterização do campo de concentração do escoamento nos microdispositivos estudados utilizando a técnica  $\mu$ -LIF.

### **5.1 Resultados da Caracterização Dimensional**

Nesta subseção são apresentados os resultados da caracterização dimensional dos moldes em PMMA e dos microdispositivos fabricados em PDMS utilizando o microscópio digital Hirox®, conforme procedimento discorrido na subseção 3.5. As Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 mostram, respectivamente, os resultados das caracterizações dimensionais no molde em PMMA e no microdispositivo em PDMS acompanhadas da sua respectiva incerteza expandida devido à repetibilidade das medidas com intervalo de confiança de 95%, para os micromisturadores SHM-85, SHM-170 e microdispositivo com canal reto.

**Tabela 5.1** – Resultados da caracterização dimensional do micromisturador SHM-85

Posições	Projeto [ $\mu\text{m}$ ]	Molde em PMMA			Micromisturador em PDMS		
		Média [ $\mu\text{m}$ ]	Incerteza Expandida [ $\mu\text{m}$ ]	Graus de liberdade	Média [ $\mu\text{m}$ ]	Incerteza Expandida [ $\mu\text{m}$ ]	Graus de liberdade
Largura dos canais de entrada ( $W_e$ )	300	330	19	3	324	13	3
Largura do canal principal ( $W$ )	400	419	22	3	417	11	3
Altura/profundidade do canal ( $H$ )	90	84	8	7	80	3	7
Largura dos sulcos ( $w$ )	85	85	6	14	84	5	14
Altura/profundidade dos sulcos ( $h$ )	40	37	3	14	36	3	14
$w/W$	0,2125	0,203	----	----	0,201	----	----
$h/H$	0,444	0,440	----	----	0,450	----	----
$h/w$	0,471	0,435	----	----	0,429	----	----
$H/W$	0,225	0,201	----	----	0,192	----	----

**Tabela 5.2** – Resultados da caracterização dimensional do micromisturador SHM-170

Posições	Projeto [ $\mu\text{m}$ ]	Molde em PMMA			Micromisturador em PDMS		
		Média [ $\mu\text{m}$ ]	Incerteza Expandida [ $\mu\text{m}$ ]	Graus de liberdade	Média [ $\mu\text{m}$ ]	Incerteza Expandida [ $\mu\text{m}$ ]	Graus de liberdade
Largura dos canais de entrada ( $W_e$ )	300	287	6	3	282	13	3
Largura do canal principal ( $W$ )	400	382	9	3	379	7	3
Altura/profundidade do canal ( $H$ )	90	74	5	7	70	3	7
Largura dos sulcos ( $w$ )	170	169	11	14	165	8	14
Altura/profundidade dos sulcos ( $h$ )	40	29	5	14	27	4	14
$w/W$	0,425	0,442	----	----	0,435	----	----
$h/H$	0,444	0,392	----	----	0,386	----	----
$h/w$	0,235	0,172	----	----	0,164	----	----
$H/W$	0,225	0,194	----	----	0,185	----	----

**Tabela 5.3** – Resultados da caracterização dimensional do microcanal reto

Posições	Projeto [ $\mu\text{m}$ ]	Molde em PMMA			Microdispositivo em PDMS		
		Média [ $\mu\text{m}$ ]	Incerteza Expandida [ $\mu\text{m}$ ]	Graus de liberdade	Média [ $\mu\text{m}$ ]	Incerteza Expandida [ $\mu\text{m}$ ]	Graus de liberdade
Largura dos canais de entrada ( $W_e$ )	300	282	14	3	280	13	3
Largura do canal principal ( $W$ )	400	387	11	3	383	9	3
Altura/profundidade do canal ( $H$ )	90	58	4	7	54	3	7
$H/W$	0,225	0,150	----	----	0,141	----	----

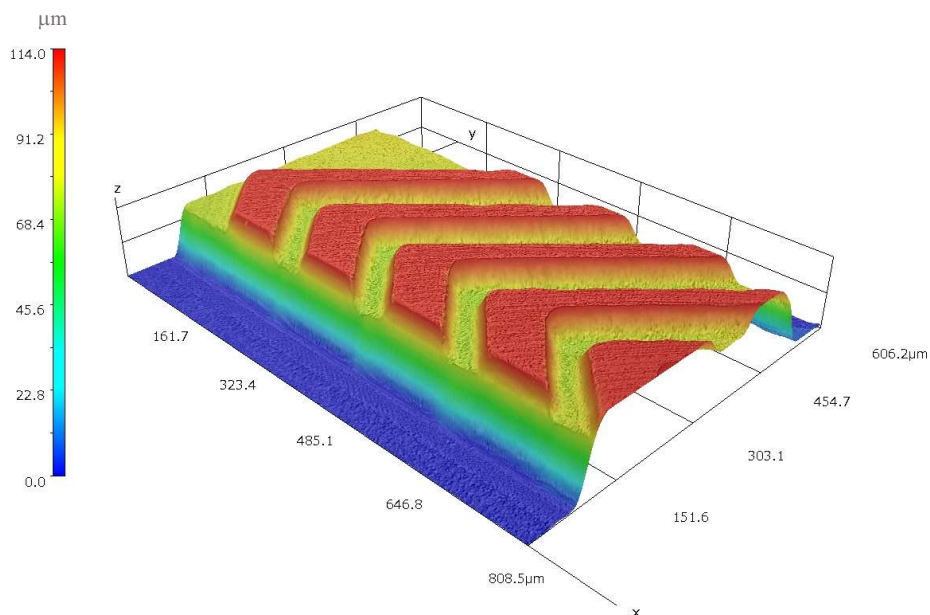
É possível observar uma variação das dimensões ocorridas nos dois processos de fabricação (microusinagem e litografia macia) em relação as dimensões de projeto dos microdispositivos. A variação das medidas do molde em relação ao projeto pode estar relacionada ao processo mecânico da microusinagem, além disso outros fatores podem influenciar nesse processo, como por exemplo, o sistema de refrigeração/fluido de corte usado para resfriar as fresas e o próprio material, e a variação da temperatura ambiente que pode influenciar na dilatação dos materiais. As diferenças apontadas entre as dimensões do microdispositivo de PDMS em relação ao molde em PMMA, pode estar relacionada ao processo de cura do PDMS. Tanto o molde quanto o PDMS são submetidos a processos térmicos, podendo causar contração dos materiais, conforme relatado por KROGH (2000) e BADSHAH et al. (2004). Esses autores apontaram contrações do PDMS da ordem de 2,5 a 3,2 %, contudo, neste trabalho foram observadas, na média entre os valores, diferenças superiores, variando entre 0,5 e 6,9 %.

Diante dos resultados aqui apresentados, ressalta-se a importância da caracterização dos microdispositivos para de fato ter conhecimento das suas reais dimensões, principalmente quando estas são dados de entrada em algum momento do experimento e na análise dos resultados.

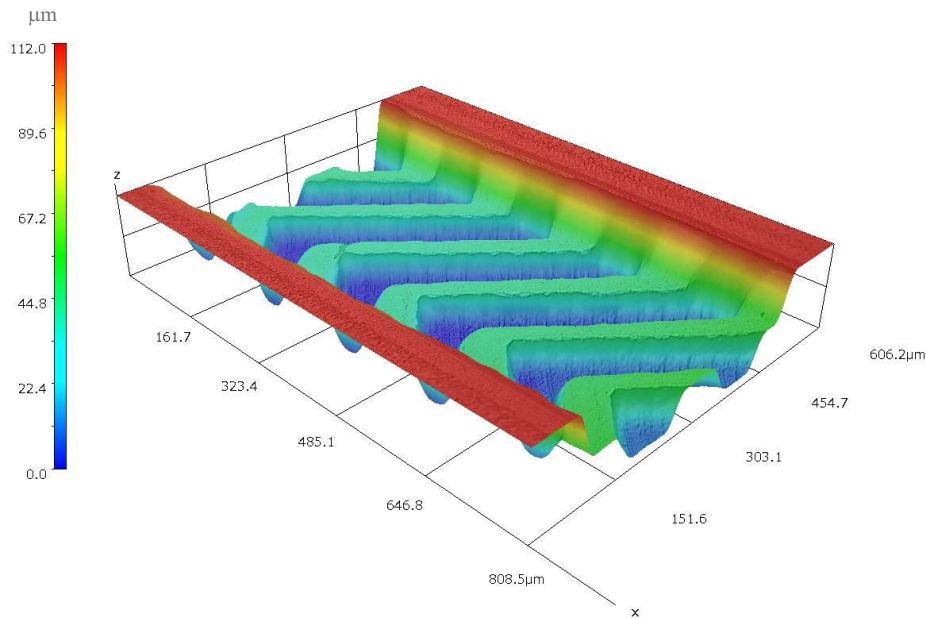
Daqui em diante, os valores das razões  $w/W$ ,  $h/H$ ,  $h/w$ ,  $H/W$  dos microdispositivos serão assumidos como as razões obtidas com a caracterização dimensional (Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3), e estas serão acrescidas de um \* para serem diferenciadas dos valores respectivos ao projeto. Logo, após a caracterização dimensional as razões consideradas

são, para o SHM-85:  $w/W^*=0,201$ ,  $h/H^*=0,450$ ,  $h/w^*=0,429$  e  $H/W^*=0,192$ ; assim como para o SHM-170:  $w/W^*=0,435$ ,  $h/H^*=0,386$ ,  $h/w^*=0,164$  e  $H/W^*=0,185$ ; e, por fim, para o microdispositivo de canal reto:  $H/W^*=0,141$ .

A Figura 5.1 apresenta uma imagem 3D reconstruída de um trecho de quinto ciclo do molde em PMMA do SHM-85, com escala de cores variando de 0 a 114,0  $\mu\text{m}$ , a qual se refere à altura total do micromisturador neste trecho. Já a Figura 5.2 apresenta a imagem 3D reconstruída de um trecho do quinto ciclo do micromisturador em PDMS, com escala de cores variando de 0 a 112,0  $\mu\text{m}$ , a qual se refere à altura total do micromisturador neste trecho. Nessas duas imagens é possível observar o bom acabamento dos sulcos, mesmo utilizando o processo mecânico de fabricação da microusinagem.

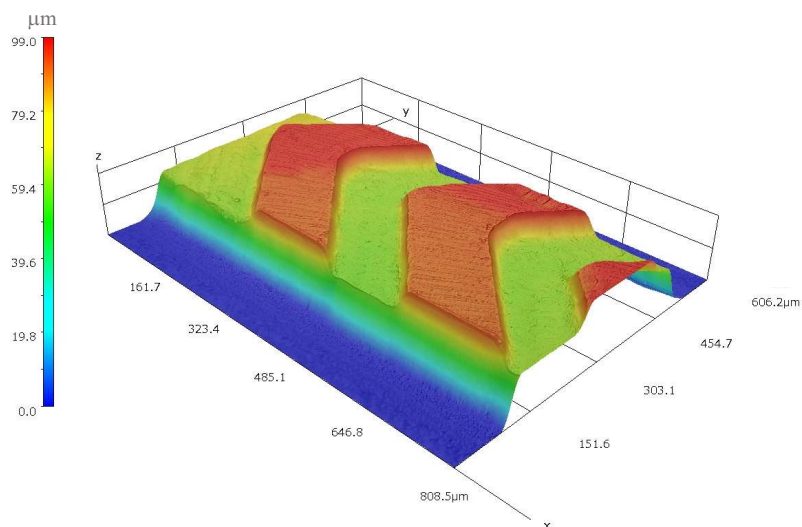


**Figura 5.1** – Imagem 3D reconstruída de um pedaço do quinto ciclo do molde em PMMA do SHM-85. A escala de cores se refere à altura total do micromisturador neste trecho, em  $\mu\text{m}$ .



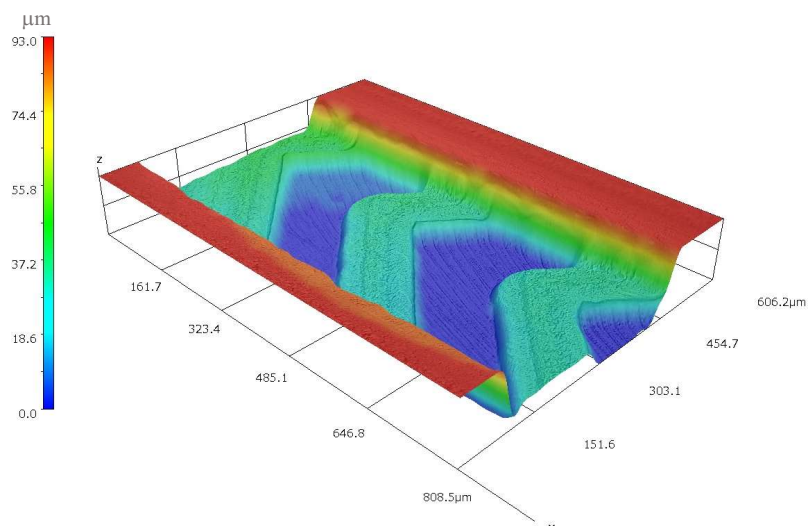
**Figura 5.2** – Imagem 3D reconstruída de um pedaço do quinto ciclo do SHM-85 em PDMS. A escala de cores se refere à altura total do micromisturador neste trecho, em  $\mu\text{m}$ .

A Figura 5.3 apresenta uma imagem 3D reconstruída de um pedaço do quinto ciclo do molde em PMMA do SHM-170, com escala de cores variando de 0 a 99,0  $\mu\text{m}$ , a qual se refere à altura total do micromisturador neste trecho. Já a Figura 5.4 apresenta a imagem 3D reconstruída de um trecho do quinto ciclo do SHM-170 em PDMS, com escala de cores variando de 0 a 93,0  $\mu\text{m}$ , a qual se refere à altura total do micromisturador neste trecho. Nessas duas imagens é possível observar o bom acabamento dos sulcos.



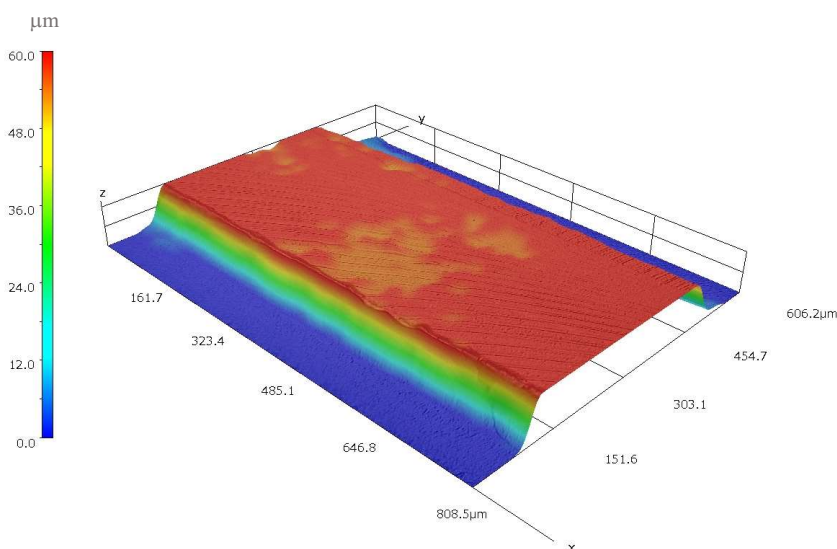
**Figura 5.3** – Imagem 3D reconstruída de um pedaço do quinto ciclo do molde em PMMA do SHM-170. A escala de cores se refere à altura total do micromisturador neste trecho, em  $\mu\text{m}$ .

$\mu\text{m}$

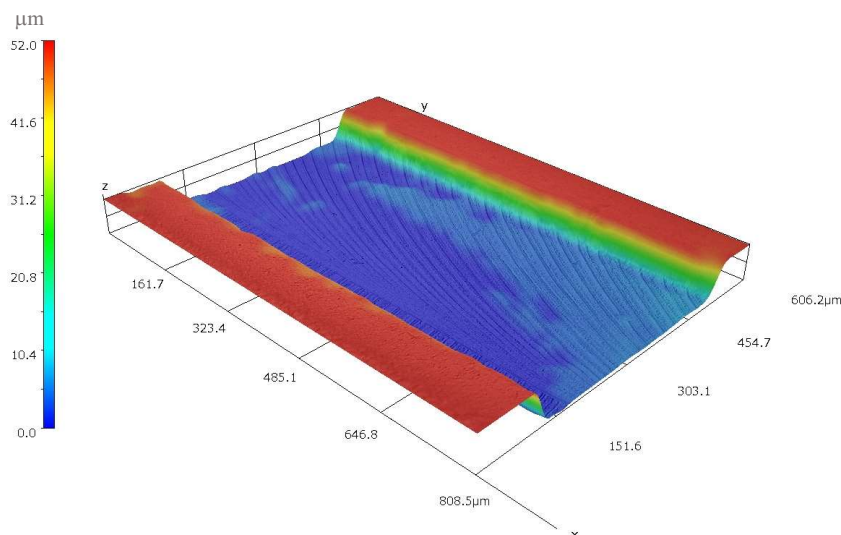


**Figura 5.4** – Imagem 3D reconstruída de um *trecho* do quinto ciclo do SHM-170 em PDMS. A escala de cores se refere à altura total do micromisturador neste *trecho*, em  $\mu\text{m}$ .

A Figura 5.5 apresenta uma imagem 3D reconstruída de um trecho do molde em PMMA do microcanal reto, com escala de cores variando de 0 a  $60,0 \mu\text{m}$ , a qual se refere à altura total do microcanal neste trecho. Já a Figura 5.6 apresenta a imagem 3D reconstruída de um trecho do microcanal reto fabricado em PDMS, com escala de cores variando de 0 a  $52,0 \mu\text{m}$ , a qual se refere à altura total do microcanal neste trecho.



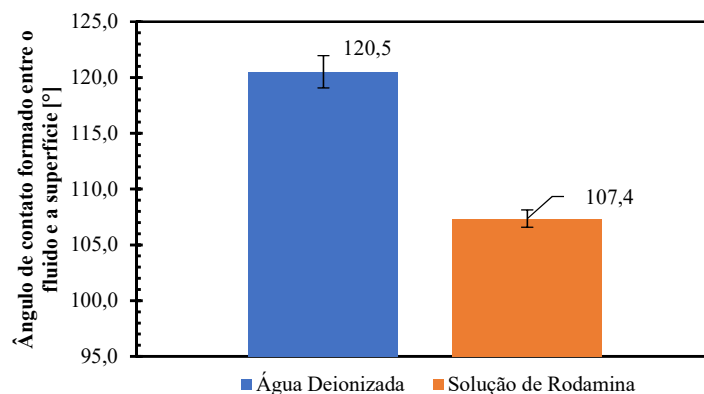
**Figura 5.5** – Imagem 3D reconstruída de um trecho do molde em PMMA do microcanal reto. A escala de cores se refere à altura total do microcanal neste trecho, em  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.6** – Imagem 3D reconstruída de um trecho do microcanal reto em PDMS. A escala de cores se refere à altura total do microcanal neste trecho, em  $\mu\text{m}$ .

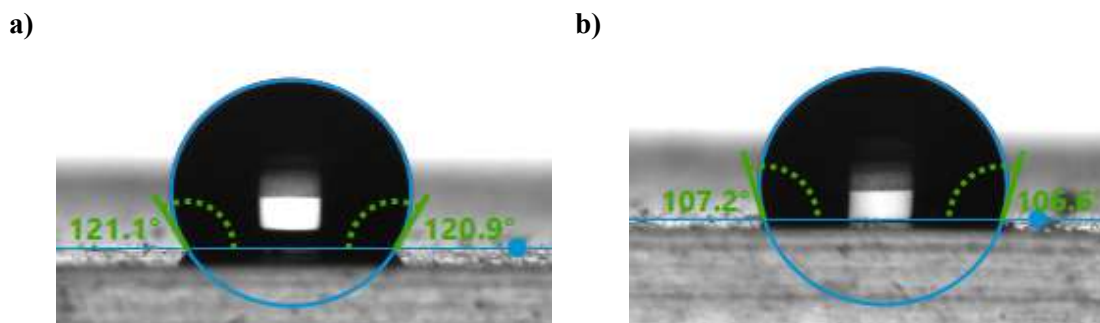
## 5.2 Resultados da Molhabilidade da Superfície do PDMS

Os resultados das medições de ângulo de contato da água e da solução aquosa de rodamina ( $C = 20 \text{ mg/L}$ ) no PDMS sem tratamento de superfície (sem aplicação da descarga corona) podem ser observados nas Figuras 5.7 e 5.8. A Figura 5.7 indica os resultados médios com suas respectivas barras de incerteza expandida devido à repetibilidade com intervalo de confiança de 95%, e graus de liberdade igual a 2. A água deionizada formou um ângulo médio de  $120,5^\circ$  com a superfície do PDMS e a solução de rodamina  $107,4^\circ$ . A Figura 5.8 mostra a gota depositada sobre a superfície do PDMS sem tratamento. Como pode ser observado, o PDMS sem tratamento tem características hidrofóbicas.



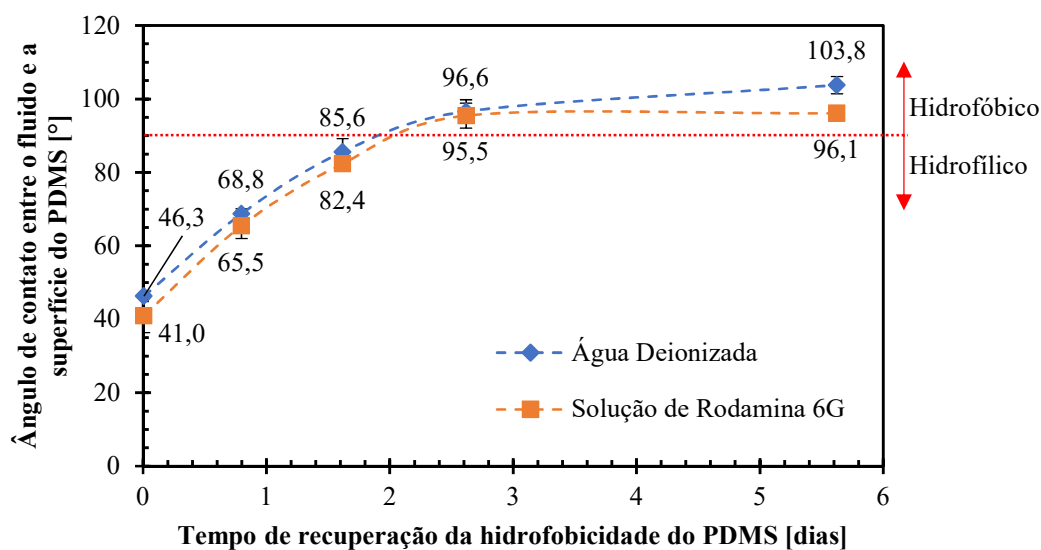
**Figura 5.7** – Ângulo de contato dos fluidos na superfície do PDMS sem tratamento.



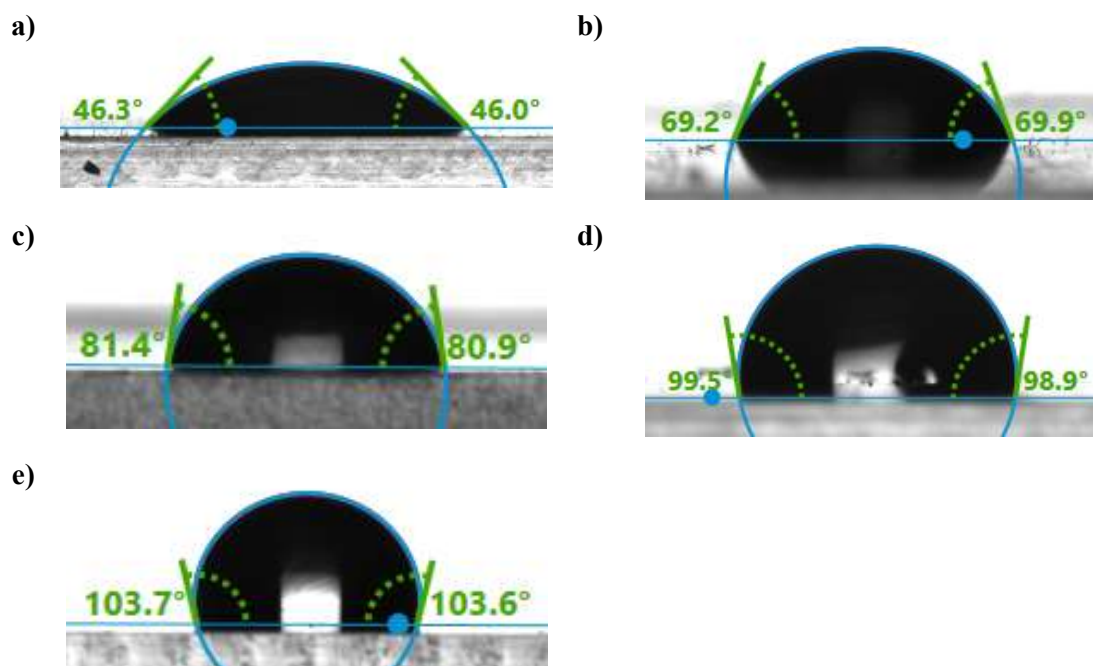


**Figura 5.8** – Ângulo de contato das gotas de **a)** água deionizada (121,1° e 120,9°) e de **b)** solução de rodamina na concentração de 20 mg/L (107,2° e 106,6°) sobre a superfície do PDMS sem tratamento.

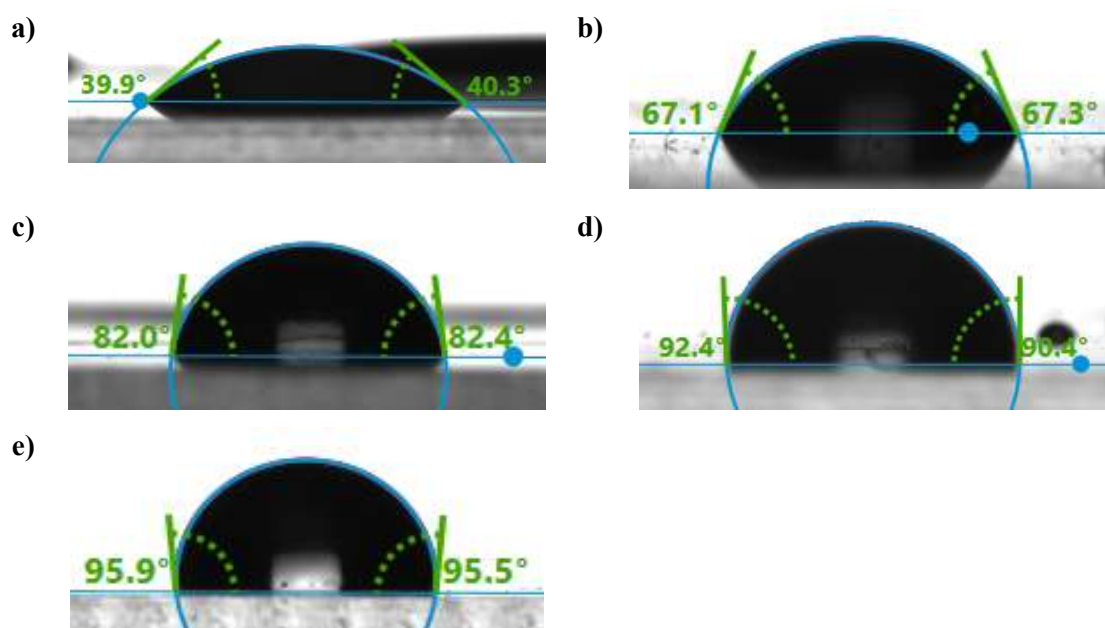
A Figura 5.9 apresenta os resultados das medições de ângulo de contato, com suas respectivas barras de incerteza com intervalo de confiança de 95% e graus de liberdade igual a 5, da água deionizada e da solução aquosa de rodamina ( $C = 20 \text{ mg/L}$ ) no PDMS com o tratamento de superfície utilizando a descarga corona, nas medições do ângulo de contato nos instantes de tempo 3 min, 19 h, 39 h, 63 h e 135h. Observa-se que após o PDMS ser submetido ao tratamento de superfície com a descarga corona, o mesmo torna-se hidrofílico e, em seguida, o ângulo de contato cresce lentamente, até recuperar sua hidrofobicidade após 48 horas. Isso ocorre tanto para os resultados da água deionizada quanto para a solução de rodamina. As Figuras 5.10 e 5.11 mostram, respectivamente, a evolução dos ângulos de contato de gotas de água deionizada e da solução de rodamina 6G depositadas na superfície de PDMS tratada com a descarga corona. Após 48 horas, os ângulos de contato encontram-se em torno de  $90^\circ$  e, portanto, não apresenta mais nenhum comportamento hidrofílico visível, estando de acordo com a literatura (TAN *et al.*, 2010 e FEHR, 2019).



**Figura 5.9** – Tempo de recuperação da hidrofobicidade do PDMS ao longo de quase 6 dias (135 h).



**Figura 5.10** – Evolução do ângulo de contato das gotas de água deionizada na superfície do PDMS tratado para a) 3 min; b) 19 h; c) 39 h; d) 63 h e e) 135h



**Figura 5.11** – Evolução do ângulo de contato das gotas de solução de rodamina na superfície do PDMS tratado para a) 3 min; b) 19 h; c) 39 h; d) 63 h e e) 135h

Os resultados demonstraram que o PDMS tem sua propriedade de molhabilidade alterada pelo tratamento de descarga corona por um curto período de tempo (48 h), e eventualmente retornará ao seu estado inicial de hidrofobicidade. Portanto, este efeito

colateral do tratamento com descarga corona não afetará este projeto, uma vez que os microdispositivos foram fabricados e selados, e somente foram utilizados após 48 h da aplicação da descarga corona.

### 5.3 Resultados da Caracterização dos Fluidos

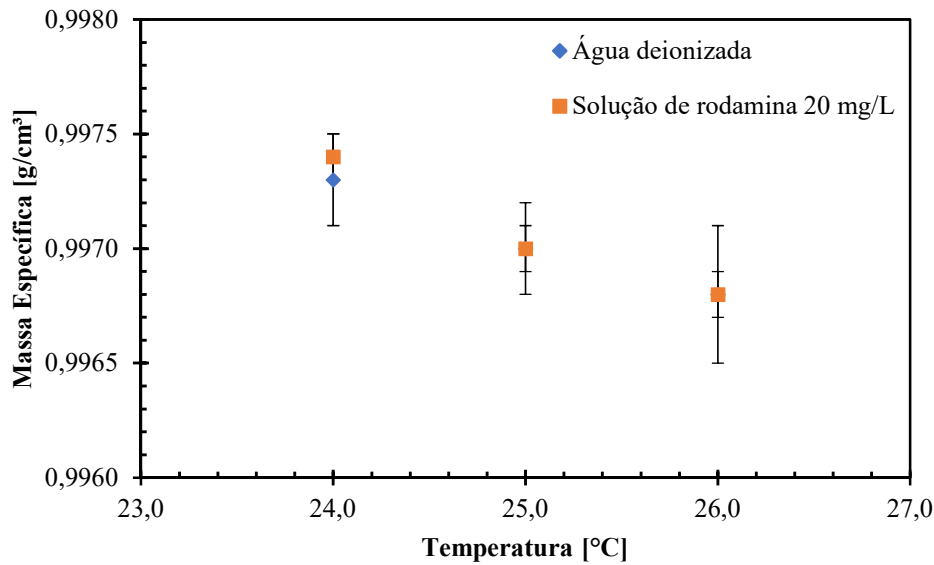
Os resultados da caracterização da água deionizada e da solução de rodamina de 20 mg/L utilizada nas medições de mistura do escoamento podem ser observados, respectivamente, nas Tabelas 5.4 e 5.5, com barras de incerteza com intervalo de confiança de 95 % e graus de liberdade igual a 2. As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam os gráficos de massa específica e de viscosidade cinemática em relação a temperatura para cada fluido. Os resultados encontrados foram utilizados nos cálculos dos parâmetros do experimento e encontram-se dentro da faixa de incerteza com os dados da literatura (TANAKA *et al.*, 2001; KESTIN *et al.*, 1978).

**Tabela 5.4** – Resultados da caracterização da água deionizada.

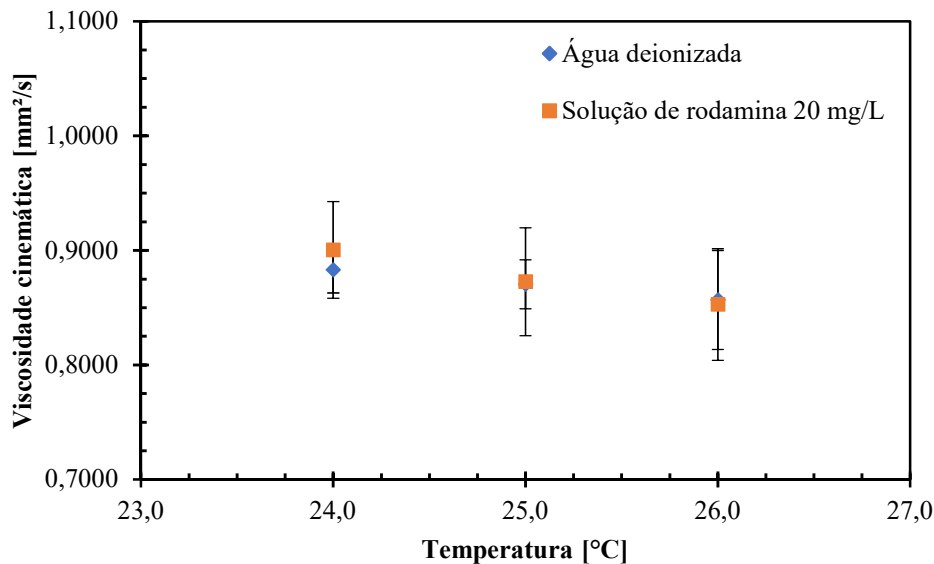
Temperatura [°C]	Massa Específica		Massa Específica (TANAKA <i>et al.</i> , 2001) [g/cm <sup>3</sup> ]	Viscosidade Cinemática		Viscosidade Cinemática (KESTIN <i>et al.</i> , 1978) [mm <sup>2</sup> /s]
	Média [g/cm <sup>3</sup> ]	Incerteza Expandida [g/cm <sup>3</sup> ]		Média [mm <sup>2</sup> /s]	Incerteza Expandida [mm <sup>2</sup> /s]	
24	0,9973	0,0002	0,9973	0,8931	0,030	0,9110
25	0,9970	0,0002	0,9970	0,8704	0,031	0,8902
26	0,9968	0,0001	0,9968	0,8567	0,043	0,8701

**Tabela 5.5** – Resultados da caracterização da solução aquosa de rodamina com concentração de 20 mg/L.

Temperatura [°C]	Massa Específica		Viscosidade Cinemática	
	Média [g/cm <sup>3</sup> ]	Incerteza Expandida [g/cm <sup>3</sup> ]	Média [mm <sup>2</sup> /s]	Incerteza Expandida [mm <sup>2</sup> /s]
24	0,9974	0,0001	0,9003	0,064
25	0,9970	0,0001	0,8727	0,047
26	0,9968	0,0003	0,8528	0,049



**Figura 5.12** – Gráfico da massa específica da água deionizada e solução de rodamina, com concentração 20 mg/L, em função da temperatura.



**Figura 5.13** – Gráfico da viscosidade cinemática da água deionizada e da solução de rodamina, com concentração 20 mg/L, em função da temperatura.

#### 5.4 Resultados da Caracterização do Escoamento utilizando o $\mu$ -LIF

A Tabela 5.6 apresenta os parâmetros do experimento recalculados considerando as temperaturas medidas durante o experimento e as dimensões reais dos microdispositivos após caracterização dimensional. A temperatura média do ambiente foi de 25,5 °C, com amplitude (variação) térmica de 0,75 °C durante todos os experimentos do microcanal reto, e a temperatura média do líquido foi de 25,2 °C com amplitude (variação) térmica de 0,59 °C durante todos os experimentos deste microdispositivo. Já

os experimentos com o SHM-85 foram realizados a uma temperatura média do ambiente de 25,2 °C, com amplitude (variação) térmica de 0,7 °C, e a temperatura média do líquido foi de 25,4 °C com amplitude (variação) térmica de 0,6 °C durante todos os experimentos deste micromisturador. E no caso do SHM-170, a temperatura média do ambiente foi de 25,5 °C, com amplitude (variação) térmica de 0,75 °C e a temperatura média do líquido foi de 25,1 °C com amplitude (variação) térmica de 0,69 °C durante todos os experimentos deste micromisturador.

**Tabela 5.6** – Parâmetros recalculados após os experimentos com  $\mu$ -LIF para os três microdispositivos estudados

#	Microcanal Reto			Micromisturador SHM-85			Micromisturador SHM-170		
	Re	Sc	Pe <sub>m</sub>	Re	Sc	Pe <sub>m</sub>	Re	Sc	Pe <sub>m</sub>
1	0,56	2256	1,3.10 <sup>3</sup>	0,50	2241	1,1.10 <sup>3</sup>	0,55	2257	1,2.10 <sup>3</sup>
2	1,13	2257	2,6.10 <sup>3</sup>	1,00	2241	2,2.10 <sup>3</sup>	1,10	2258	2,5.10 <sup>3</sup>
3	11,4	2257	2,6.10 <sup>4</sup>	10,1	2241	2,3.10 <sup>4</sup>	11,1	2259	2,5.10 <sup>4</sup>
4	114,7	2259	2,6.10 <sup>5</sup>	101,2	2241	2,3.10 <sup>5</sup>	111,2	2259	2,5.10 <sup>5</sup>
5	342	2261	7,7.10 <sup>5</sup>	303	2241	6,8.10 <sup>5</sup>	333	2259	7,5.10 <sup>5</sup>

A Figura 5.14 apresenta os resultados consolidados da eficiência de mistura encontrado para os diferentes números de Pe estudados, na caracterização do campo de concentração na metade da altura do microcanal reto, utilizando a metodologia discorrida no item 4.3. Neste gráfico também são mostrados os valores da literatura, sendo o primeiro um microcanal reto ( $H/W=0,423$ ) caracterizado por STROOCK et al. (2002) para  $Pe=10^5$ , possuindo 200  $\mu\text{m}$  de largura ( $W$ ), 85  $\mu\text{m}$  altura ( $H$ ) e 30 mm de comprimento; o segundo é do microcanal reto ( $H/W=0,275$ ) caracterizado por IANOVSKA et al. (2017) para  $Pe = 10^3$ , possuindo 400  $\mu\text{m}$  de largura ( $W$ ), 110  $\mu\text{m}$  altura ( $H$ ) e 45 mm de comprimento. O eixo horizontal do gráfico representa a posição ou distância de medição ao longo do canal principal. O eixo vertical representa a eficiência de mistura baseada no desvio padrão ( $\sigma$ ), sendo definido o valor de  $\sigma$  igual a 0,5 na posição  $x = 0$  (vértice na bifurcação de entrada), e os valores nas demais posições correspondem à média de  $\sigma$  das três curvas de concentração analisadas, calculado utilizando a Eq. 4.4, com suas respectivas barras de incerteza expandida da repetibilidade para 95% de confiança e graus de liberdade igual a 2. O valor de  $\sigma$  igual a 0 indica que

os fluidos de trabalho injetados nas entradas do microdispositivo estão completamente misturados (quando a intensidade/concentração é uniforme ao longo do canal), enquanto o valor de 0,5 indica que não há mistura entre os fluidos de trabalho.

No caso deste microcanal reto, onde não existem estruturas para intensificar a mistura entre os fluidos, a mesma é dominada pela ação da difusão molecular na interface entre os fluidos. Segundo STROOCK *et al.* (2002), uma boa qualidade de mistura é obtida quando  $\sigma$  é igual a 0,05, representando uma eficiência de mistura de 90%. Contudo, neste trabalho será considerado o valor de  $\sigma$  igual a 0,02, representando uma eficiência de mistura de 96% e correspondendo a uma mistura quase completa do escoamento. O comprimento de mistura ( $\Delta L_m$ ) requerido para se atingir uma mistura completa (100%) pela ação da difusão pode ser calculado pela equação  $\Delta L_m \sim Pe \cdot d_h$  (STROOCK *et al.*, 2002), sendo  $d_h$  o diâmetro hidráulico deste canal (igual a 0,119 mm). Para o caso de  $Pe = 10^5$ , verifica-se que seria necessário um comprimento de aproximadamente 1180 mm para ocorrer a mistura completa da rodamina neste canal, já para  $Pe = 10^3$ , seria necessário 119 mm para uma mistura completa fosse observada ( $\sigma = 0$ ). Conforme pode ser visualizado no gráfico, misturas parciais são observadas para números de  $Pe$  variando de  $10^3$  a  $10^4$ , os quais requerem uma distância menor para haver que ocorra uma mistura parcial no escoamento. E, praticamente nenhuma mistura é observada para  $Pe$  da ordem de  $10^5$ , ao longo do comprimento deste microcanal (78 mm).

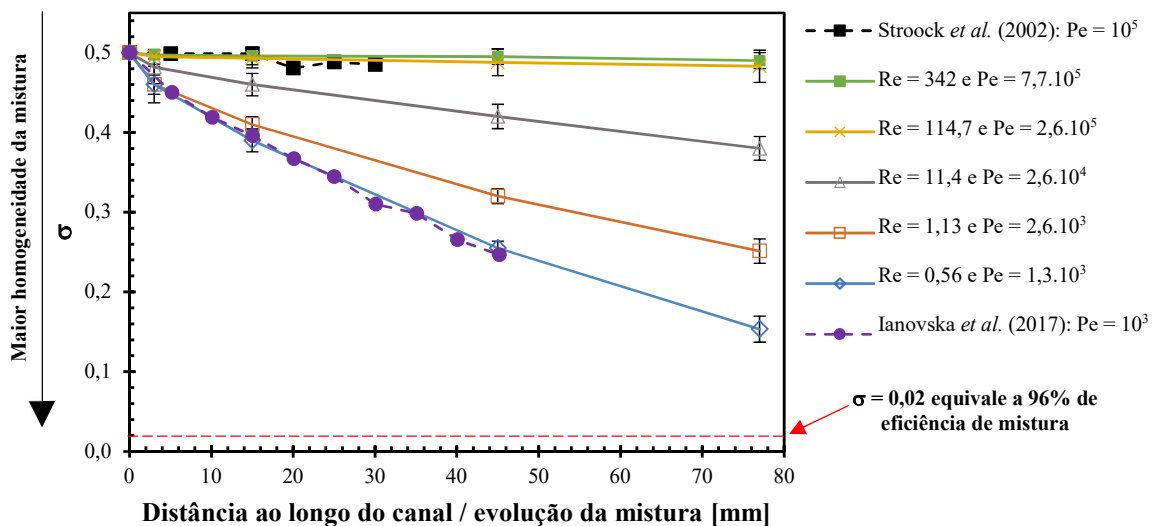


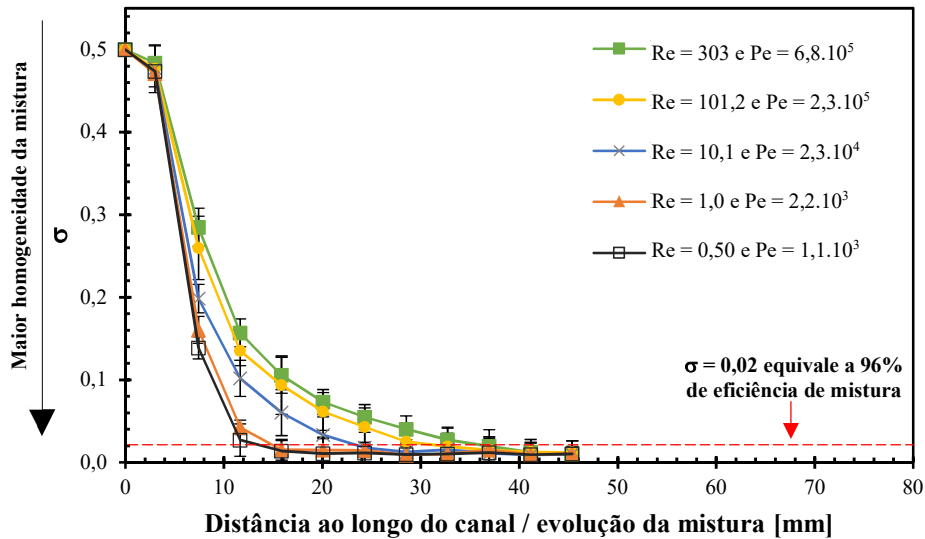
Figura 5.14 – Resultados de eficiência e evolução da mistura ao longo do canal obtidos para o microcanal reto.

Os resultados encontrados para o microcanal reto estão de acordo com a literatura (STROOCK, *et al.*, 2002; IANOVSKA *et al.*, 2017) e, pode-se concluir que, conforme

esperado, o microcanal reto não é tão eficiente para processos que requeiram uma rápida mistura de fluidos, pois o mecanismo de mistura depende inteiramente da difusão molecular na interface entre os fluidos e, quando são aplicados altos números de  $Re$  e  $Pe$ , os mesmos requerem um comprimento de canal elevado para se obter uma mistura completa. Em contrapartida, os micromisturadores conseguem aumentar a eficiência de mistura de modo que haja a redução significativa dos comprimentos de mistura em relação ao microcanal reto, conforme serão apresentados a seguir.

A Figura 5.15 apresenta os resultados consolidados da eficiência de mistura encontrado para os diferentes números de  $Re$  e  $Pe$  estudados na caracterização do campo de concentração, na metade da altura e ao longo do micromisturador SHM-85, utilizando a metodologia discutida no item 4.3. O eixo horizontal do gráfico representa a posição de medição ao longo do comprimento do micromisturador (46 mm). Este eixo foi dimensionado igualmente em 80 mm para todos os casos analisados para facilitar na comparação entre os resultados. O eixo vertical representa a eficiência de mistura baseada no desvio padrão ( $\sigma$ ), sendo definido o valor de  $\sigma$  igual a 0,5 na posição  $x = 0$  (vértice na bifurcação de entrada), e os valores nas demais posições correspondem à média de  $\sigma$  das três curvas de concentração analisadas, calculado utilizando a Eq. 4.4, com suas respectivas barras de incerteza expandida da repetibilidade para 95% de confiança e graus de liberdade igual a 2. O valor de  $\sigma$  igual a 0 indica que os fluidos de trabalho injetados nas entradas do microdispositivo estão completamente misturados (quando a intensidade/concentração é uniforme ao longo do canal), enquanto o valor de 0,5 indica que não há mistura entre os fluidos de trabalho.

Ao se analisar os resultados da Figura 5.15, observamos que em todos os escoamentos estudados atingiram uma eficiência de mistura de 96% neste micromisturador. Para  $Re$  iguais a 0,50 e 1,0, o comprimento de mistura ( $\Delta L_{96\%}$ ) é atingido mais rapidamente, necessitando de apenas 3 ciclos de sulcos do SHM-85 e 15,9 mm para se obter uma eficiência de mistura de 96% entre os fluidos. No caso de  $Re$  iguais a 10,1, 101,2 e 303, foram necessários 5, 7 e 8 ciclos para atingir o comprimento de mistura de 24,3, 32,7 e 36,9 mm, respectivamente. Pode-se notar que em todos os casos estudados foi obtida uma mistura entre os fluidos de no mínimo 96% antes da saída do micromisturador (após os 10 ciclos).

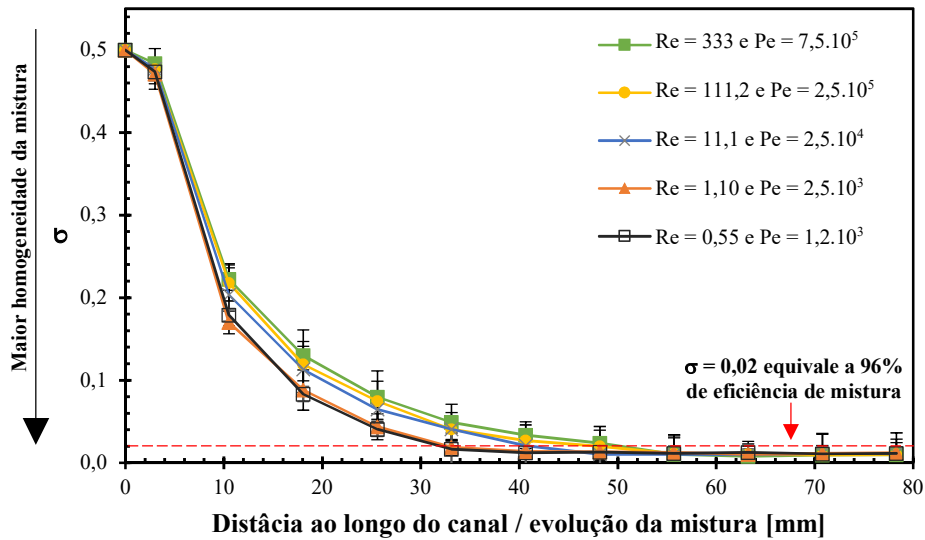


**Figura 5.15** – Resultados de eficiência e evolução da mistura ao longo do canal obtidos para micromisturador SHM-85

A Figura 5.16 apresenta os resultados consolidados da eficiência de mistura encontrados para os diferentes números de Re e Pe estudados na caracterização do campo de concentração, na metade da altura e ao longo do micromisturador SHM-170, utilizando a metodologia discorrida no item 4.3. O eixo horizontal do gráfico representa a posição de medição ao longo do comprimento do micromisturador (78 mm). O eixo vertical representa a eficiência de mistura baseada no desvio padrão ( $\sigma$ ), sendo definido o valor de  $\sigma$  igual a 0,5 na posição  $x = 0$  (vértice na bifurcação de entrada), e os valores nas demais posições correspondem à média de  $\sigma$  das três curvas de concentração analisadas, calculado utilizando a Eq. 4.4, com suas respectivas barras de incerteza expandida da repetibilidade para 95% de confiança e graus de liberdade igual a 2. O valor de  $\sigma$  igual a 0 indica que os fluidos de trabalho injetados nas entradas do microdispositivo estão completamente misturados (quando a intensidade/concentração é uniforme ao longo do canal), enquanto o valor de 0,5 indica que não há mistura entre os fluidos de trabalho. No caso deste micromisturador, é possível observar que em todos os escoamentos estudados atingiram uma eficiência de mistura de 96% neste micromisturador. Para Re iguais a 0,55 e 1,10, o comprimento de mistura ( $\Delta L_{96\%}$ ) é atingido mais rapidamente, necessitando de 4 ciclos de sulcos e 33,12 mm para se obter uma eficiência de mistura de 96% entre os fluidos. Nos casos de Re iguais a 11,1, 111,2 e 333, foram necessários 5, 6 e 7 ciclos para se atingir os comprimentos de mistura de 40,7, 48,18 e 55,7 mm, respectivamente. Pode-



se notar que em todos os casos estudados foi obtida uma mistura entre os fluidos de no mínimo 96% antes da saída do micromisturador (após os 10 ciclos).



**Figura 5.16** – Resultados de eficiência e evolução da mistura ao longo do canal obtidos para micromisturador SHM-170.

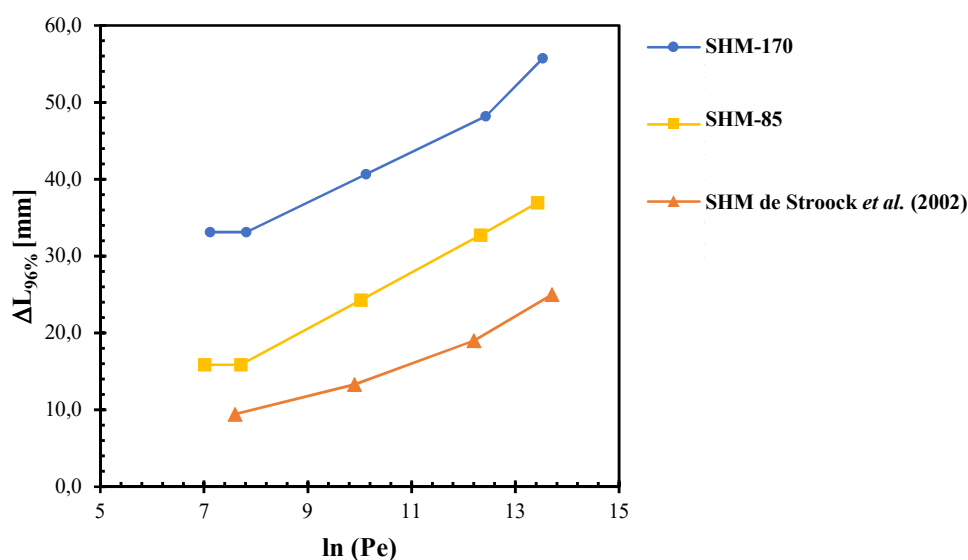
A Figura 5.17 apresenta os comprimentos de mistura ( $\Delta L_{96\%}$ ) obtidos para cada condição de escoamento em função do  $\ln(Pe)$ , onde é possível observar o aumento quase linear dos comprimentos de mistura à medida que  $\ln(Pe)$  aumenta, conforme o esperado em escoamentos caóticos de acordo com STROOCK et al. (2002). A curva em azul refere-se aos resultados obtidos no SHM estudado por STROOCK et al. (2002), o qual possui 200  $\mu\text{m}$  de largura e 85  $\mu\text{m}$  de altura do canal principal, 50  $\mu\text{m}$  de largura e 15,3  $\mu\text{m}$  de altura dos sulcos. A curva em verde refere-se ao SHM-85, o qual possui 417  $\mu\text{m}$  de largura e 80  $\mu\text{m}$  de altura do canal principal, 84  $\mu\text{m}$  de largura e 36,3  $\mu\text{m}$  de altura dos sulcos. E a curva amarelo corresponde ao SHM-170, o qual possui 379  $\mu\text{m}$  de largura e 70  $\mu\text{m}$  de altura do canal principal, 165  $\mu\text{m}$  de largura e 27  $\mu\text{m}$  de altura dos sulcos. A Tabela 5.7 resume as dimensões dos três micromisturadores SHM aqui comparados.

Primeiramente, vale lembrar que STROOCK et al. (2002) realizaram a caracterização tridimensional do escoamento, em toda sua seção transversal, ao longo do comprimento do seu SHM utilizando a microscopia confocal, e o cálculo de  $\sigma$  foi feito com base nos dados de toda a seção transversal de concentração do escoamento. Já no presente trabalho, as análises são baseadas na caracterização de somente um plano longitudinal ao escoamento na metade da altura do canal, e o cálculo de  $\sigma$  foi feito com

base em perfis de concentração. Sendo assim, eventuais diferenças de resultados podem estar relacionadas ao método de caracterização do escoamento.

A diferença entre os resultados do SHM estudado por STROOCK *et al.* (2002) e os obtidos neste trabalho, apontados na Figura 5.17, pode também estar relacionada à razão de aspecto ( $H/W^*$ ) do canal principal, onde os micromisturadores aqui estudados possuem 0,185 (curva azul – SHM-170) e 0,192 (curva amarelo – SHM-85) e o SHM de STROOCK *et al.* (2002) (curva laranja) possui 0,425. O achatamento da seção transversal (no caso dos SHM desse estudo) pode estar influenciando na amplitude dos vórtices ( $\Delta\phi_m$  – Figura 2.2) que se formam no interior dos SHM, necessitando, com isso, de um comprimento de  $\Delta L_{96\%}$  maior para se atingir a mesma eficiência de mistura.

Com relação aos dois SHM (85 e 170) aqui estudados, nota-se dois fatores influentes que podem justificar a diferença na eficiência de mistura entre os mesmos, os quais podem estar relacionados às dimensões dos sulcos em relação as dimensões do canal principal de cada micromisturador. O SHM-85 possui sulcos mais profundos ( $h/H^*=0,450$ ) e de menor largura ( $w/W^*=0,201$ ) que o SHM-170 ( $h/H^*=0,386$  e  $w/W^*=0,435$ ) em relação da altura e largura do canal principal, além disso a razão de aspecto da seção transversal dos sulcos do SHM-85 ( $h/w^*=0,429$ ) é 162% maior que o SHM-170 ( $h/w^*=0,164$ ). Portanto, o SHM-170 possui dimensões de sulcos mais largos e menos profundos que o SHM-85, o qual possui largura menor e profundidade maior de sulcos. Diante disso, é possível concluir que a eficiência de mistura dos fluidos no SHM-170 foi prejudicada por possuir largura maior e profundidade menor de sulcos. Isso já era esperado, pois conforme observado por AUBIN *et al.* (2005), HASSELL e ZIMMERMAN (2006) e HOSSAIN *et al.* (2011), sulcos mais profundos aumentam a eficiência de mistura, pois ocorre maior entranhamento de fluido do escoamento para dentro dos sulcos, que conduzem os fluidos de dentro dos mesmos até a borda do canal, e ao serem reintroduzidos no escoamento principal, aumentam a velocidade transversal do escoamento principal. Por outro lado, DU *et al.* (2010) observaram que, para o caso de um canal principal medindo 50  $\mu\text{m}$  de largura e 20  $\mu\text{m}$  altura, à medida que  $w/W$  aumentava de aproximadamente 0,2 para 0,4, o comprimento de mistura necessário para a homogeneização completa dos fluidos de trabalho injetados na entrada do canal diminuía acentuadamente, porém isso não foi observado neste trabalho para os casos do SHM-85 ( $w/W^*=0,201$ ) e SHM-170 ( $w/W^*=0,435$ ).



**Figura 5.17** – Resultados dos comprimentos de mistura ( $\Delta L_{96\%}$ ) em função do  $\ln (Pe)$  para os dois micromisturadores estudados e o SHM de Stroock *et al.* (2002).

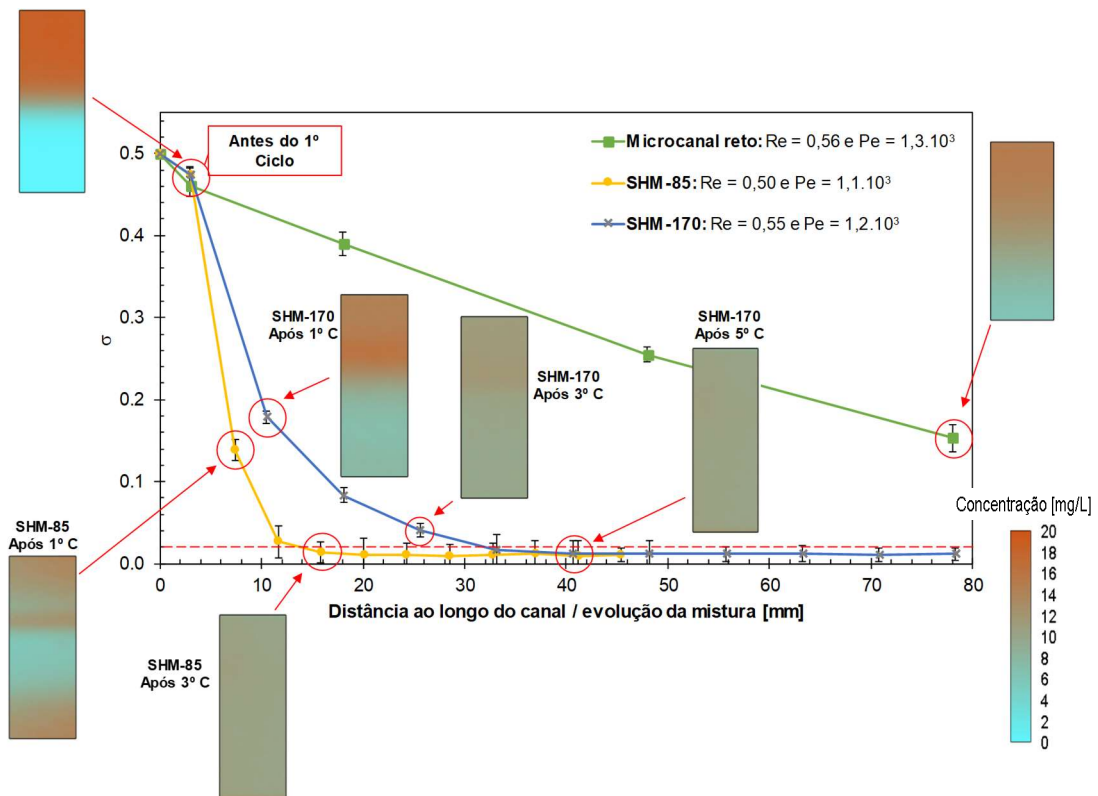
**Tabela 5.7** – Comparação das dimensões dos três micromisturadores analisados no gráfico da Figura 5.14.

Micromisturadores	Canal Principal			Sulcos				
	Largura [mm]	Altura [mm]	H/W	Largura [mm]	Altura [mm]	w/W	h/H	h/w
Stroock <i>et al.</i> (2002)	200	85	0,425	50	15,3	0,25	0,180	0,164
SHM-85	417	80	0,192	84	36,3	0,201	0,450	0,429
SHM-170	379	70	0,185	165	27	0,435	0,386	0,306

As Figuras 5.18 a 5.22 apresentam, respectivamente, a comparação individual entre os resultados de eficiência de mistura dos três microdispositivos estudados para  $Re \cong 0,5$  e  $Pe \cong 1.10^3$ ,  $Re \cong 1$  e  $Pe \cong 2,6.10^3$ ,  $Re \cong 11$  e  $Pe \cong 2,5.10^4$ ,  $Re \cong 110$  e  $Pe \cong 2,6.10^5$ , e  $Re \cong 330$  e  $Pe \cong 7.10^5$ . Além disso, também são mostrados os campos de concentração de modo a facilitar visualmente a compreensão dos resultados de eficiência de mistura, na qual a cor azul corresponde a água deionizada (0 mg/L) e a cor laranja à solução de rodamina 6G na concentração de 20 mg/L. Para todas as condições de escoamento, o SHM-85 se mostrou mais eficiente que o SHM-170, obtendo um comprimento de mistura menor em todos os casos analisados. Em todos os casos, o microcanal reto apresentou uma mistura parcial ou insignificante para o comprimento do canal estudado, o que é esperado, uma vez que o processo de mistura é dominado somente pela difusão na interface entre os fluidos, requerendo grandes comprimentos para a mistura completa. Uma comparação foi feita com a literatura para o caso de  $Pe \cong 7.10^5$  (Figura 5.22), e

verificou-se, qualitativamente, a mesma tendência do comportamento das curvas de eficiência de mistura para os micromisturadores aqui estudados e com o SHM de STROOCK *et al.* (2002).

Embora o SHM-85 tenha atingido menores comprimentos de mistura que o SHM-170, de modo geral os dois micromisturadores analisados mostraram ser eficientes, pois ambos atingiram uma mistura de 96% antes do final do canal, independentemente do número de  $Re$  e  $Pe$  estudados ( $0,5 \leq Re \leq 333$  e  $1,1 \cdot 10^3 \leq Pe \leq 7,7 \cdot 10^5$ ).



**Figura 5.18** – Comparação dos resultados da eficiência e de evolução da mistura obtidos para os microdispositivos estudados para  $Re \cong 0,5$  e  $Pe \cong 1.10^3$

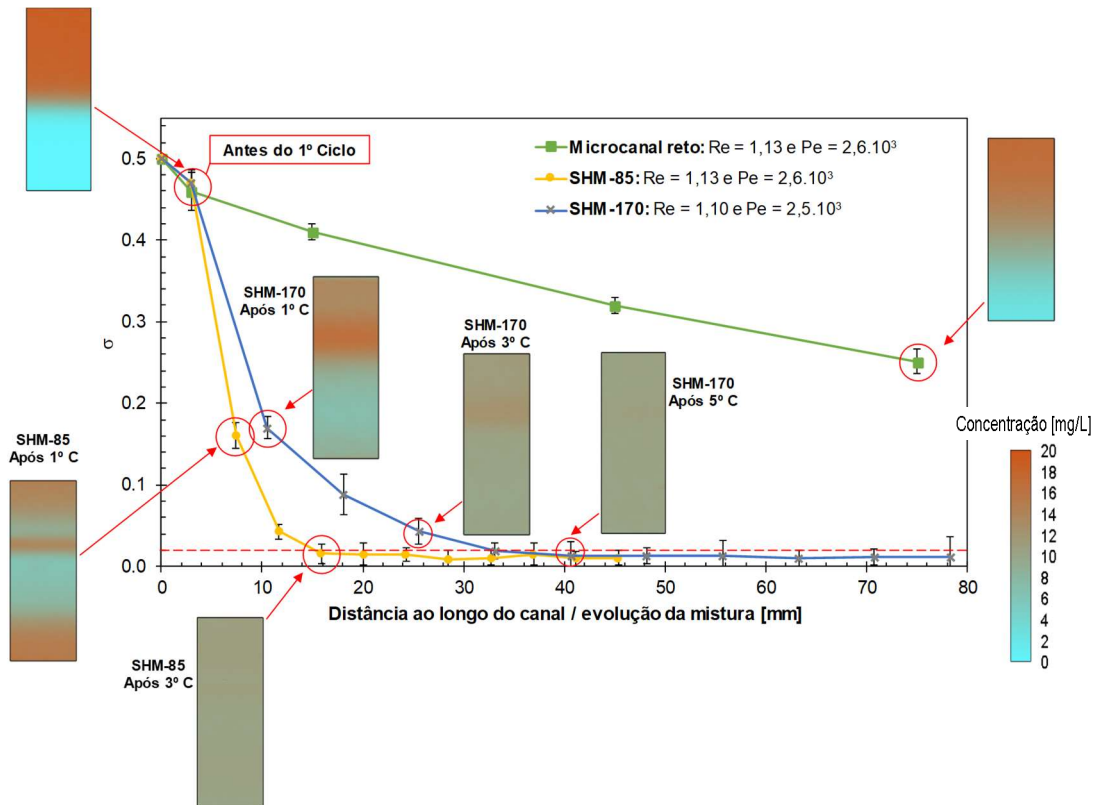


Figura 5.19 – Comparação dos resultados da eficiência e evolução da mistura obtidos para os microdispositivos estudados para  $Re \cong 1$  e  $Pe \cong 2,6 \cdot 10^3$

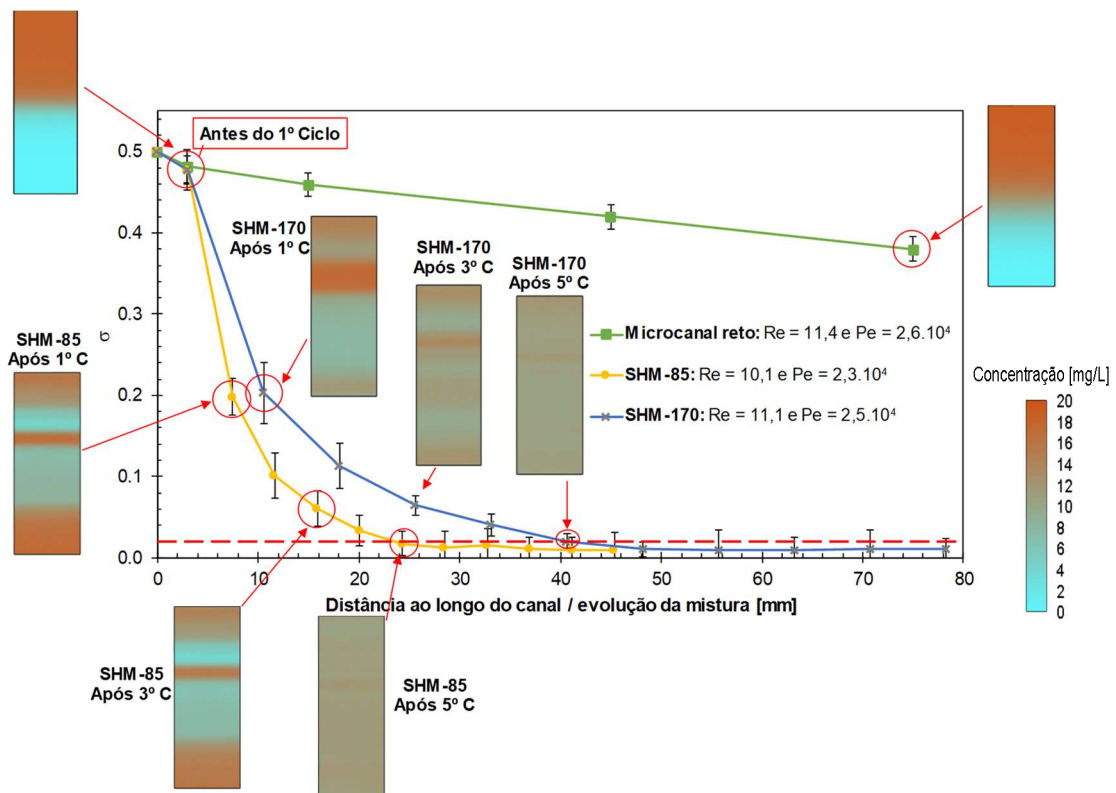


Figura 5.20 – Comparação dos resultados de eficiência e evolução da mistura obtidos para os microdispositivos estudados para  $Re \cong 11$  e  $Pe \cong 2,5 \cdot 10^4$

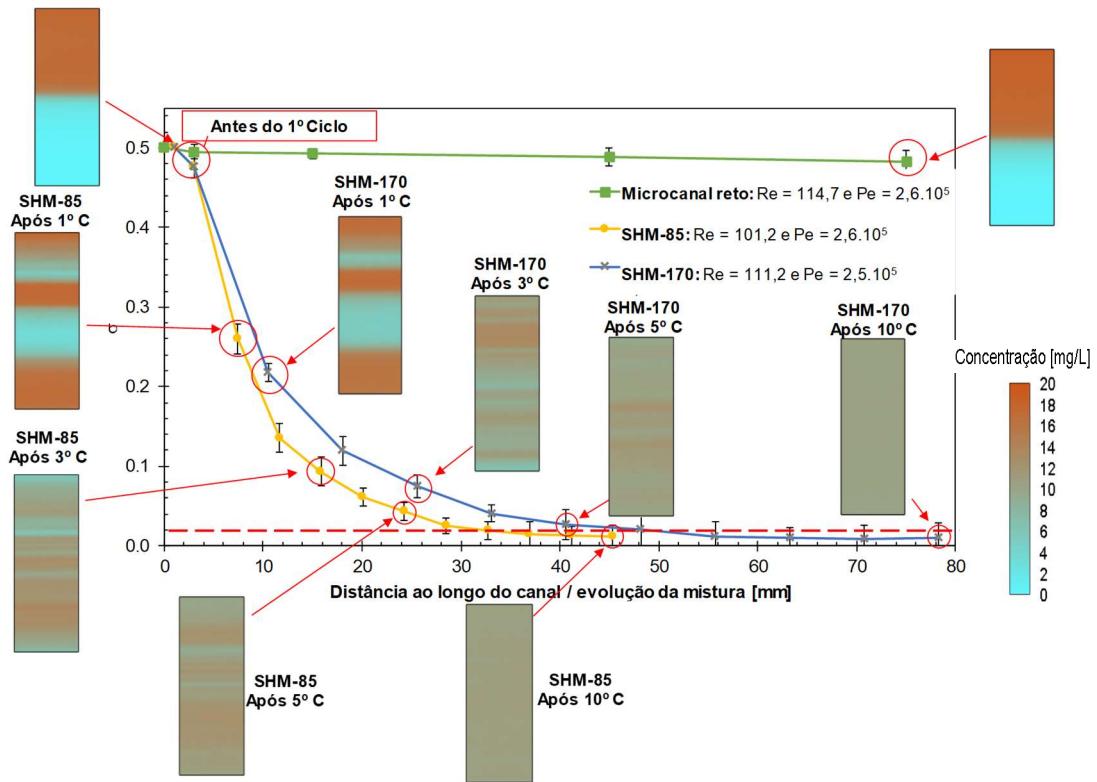


Figura 5.21 – Comparação dos resultados de eficiência e evolução da mistura obtidos para os microdispositivos estudados para  $Re \cong 110$  e  $Pe \cong 2,6 \cdot 10^5$

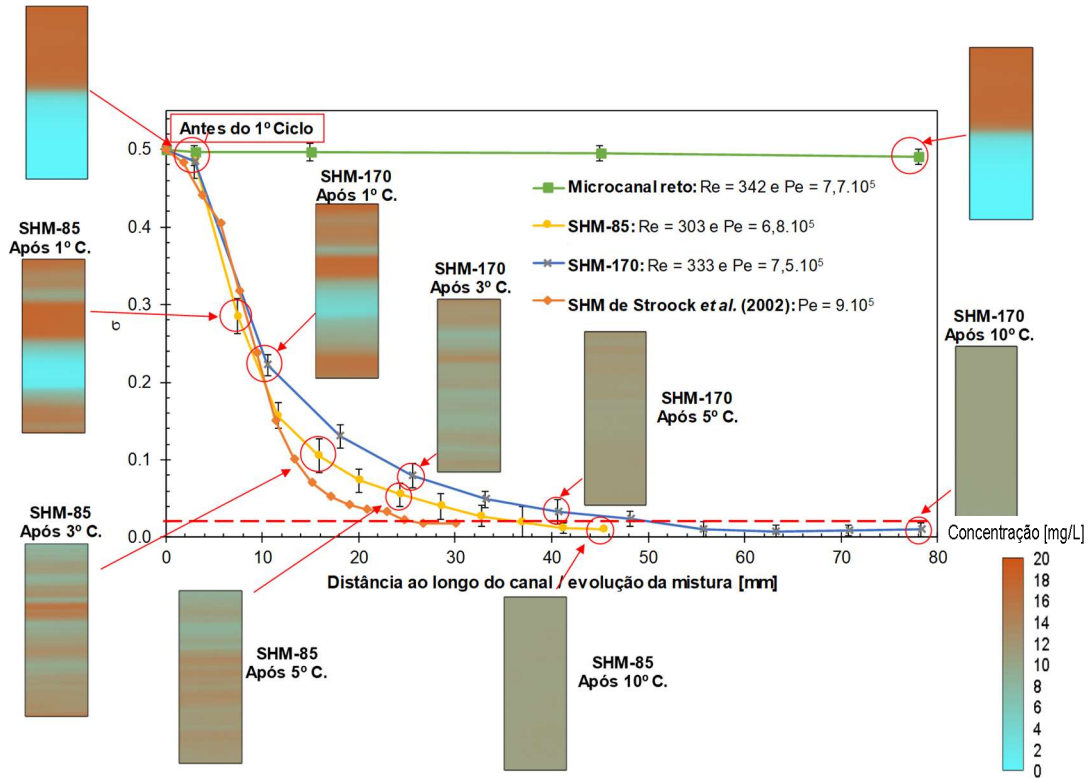


Figura 5.22 – Comparação dos resultados de eficiência e evolução da mistura obtidos para os microdispositivos estudados para  $Re \cong 330$  e  $Pe \cong 7 \cdot 10^5$

# ***CAPÍTULO 6***

## ***CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS***

A presente dissertação teve como objetivo investigar a intensificação da mistura de fluidos a partir da caracterização do campo de concentração do escoamento em três microdispositivos de PDMS: *i*) um microcanal reto de dimensões (reais) 383  $\mu\text{m}$  (W) x 54  $\mu\text{m}$  (H) x 80 mm (L); *ii*) um micromisturador *herringbone* (SHM-85) de dimensões (reais) do canal principal 417  $\mu\text{m}$  (W) x 80  $\mu\text{m}$  (H) x 46,5 mm (L) e dimensões dos sulcos de 84  $\mu\text{m}$  de largura e 36  $\mu\text{m}$  de altura; e *iii*) um micromisturador *herringbone* (SHM-170) de dimensões (reais) do canal principal 379  $\mu\text{m}$  (W) x 70  $\mu\text{m}$  (H) x 80 mm (L) e dimensões dos sulcos de 165  $\mu\text{m}$  de largura e 27  $\mu\text{m}$  de altura. Também foi feita uma análise comparativa do efeito da dimensão da largura do sulco sobre a eficiência de mistura do SHM.

Os microdispositivos estudados foram fabricados utilizando as técnicas de microusinagem via CNC na fabricação dos moldes em PMMA e a técnica de litografia macia na fabricação dos microdispositivos em PDMS.

A técnica óptica de medição considerada não intrusiva de Fluorescência Induzida por Laser aplicada a microescala ( $\mu$ -LIF) foi empregada para se obter medidas dos campos de concentração do escoamento nos microdispositivos caracterizados. As condições dos escoamentos investigados variaram  $0,5 \leq \text{Re} \leq 333$  e  $1,1 \cdot 10^3 \leq \text{Pe} \leq 7,7 \cdot 10^5$ . A eficiência de mistura dos microdispositivos foi analisada a partir do desvio padrão do perfil de concentração adimensionalizado. Para o caso do microcanal reto, conforme observado, o mesmo não é tão eficiente para processos que requeiram uma rápida mistura de fluidos, pois o mecanismo de mistura depende inteiramente da difusão molecular entre os fluidos e, quando são aplicados altos números de Re e Pe, os mesmos requerem um comprimento de canal elevado para se obter uma mistura completa. Já, por outro lado, os micromisturadores possibilitam aumentar a eficiência de mistura de modo que haja a redução significativa dos comprimentos de mistura em relação ao microcanal reto, conforme foi observado na caracterização e análise de eficiência de mistura dos dois micromisturadores investigados. Considerou-se uma mistura quase completa quando o desvio padrão foi igual a 0,02, correspondendo a 96% de mistura no escoamento. A partir

disso, foram obtidos os comprimentos de mistura ( $\Delta L_{96\%}$ ) que corresponde à posição onde o escoamento atingiu 96% de mistura. Para o caso do SHM-85, de largura de sulco igual a 84  $\mu\text{m}$ , o comprimento de mistura ( $\Delta L_{96\%}$ ) é atingido mais rapidamente para Re iguais a 0,50 e 1,0, necessitando de apenas 3 ciclos de sulcos do SHM e 15,9 mm, e no caso de Re iguais a 10,1, 101,2 e 303, foram necessários 5, 7 e 8 ciclos para atingir o comprimento de mistura de 24,3, 32,7 e 36,9 mm, respectivamente. Já para o caso do SHM-170, de largura de sulco igual a 165  $\mu\text{m}$ , o comprimento de mistura ( $\Delta L_{96\%}$ ) para Re iguais a 0,55, 1,10, 11,1, 111,2 e 333, correspondem a 33,12, 33,12, 40,7, 48,18 e 55,7 mm, necessitando de 4, 4, 5,6 e 7 ciclos de sulcos, respectivamente, para se obter uma eficiência de mistura de 96% entre os fluidos. Em ambos os micromisturadores, foi obtida uma mistura entre os fluidos de no mínimo 96% antes da saída do micromisturador.

Os resultados da caracterização de eficiência de mistura foram comparados com a literatura, e houve boa concordância entre os resultados do microcanal reto e os resultados dos trabalhos dos autores STROOCK *et al.* (2002) e IANOVSKA *et al.*, 2017. Já para os micromisturadores, foi observada uma diferença entre os resultados entre o SHM estudado por STROOCK *et al.* (2002) e os micromisturadores avaliados neste estudo. Foi levantado que essa diferença pode estar relacionada às diferentes razões de aspecto do canal principal dos micromisturadores, sendo observado que os micromisturadores deste estudo são mais achatados que o micromisturador de STROOCK *et al.* (2002). Esse achatamento da seção transversal pode estar influenciando na amplitude dos vórtices ( $\Delta\phi_m$  – Figura 2.2) que se formam no interior dos SHM, necessitando, com isso, de um comprimento maior para se atingir a mesma eficiência de mistura ( $\Delta L_{96\%}$ ) (STROOCK *et al.* (2002)). Já a diferença de eficiência entre os dois micromisturadores deste trabalho pode ser devida às diferentes alturas e larguras dos sulcos, onde o SHM-170 possui menor eficiência de mistura que o SHM-85. Para todas as condições de escoamento, o SHM-85 se mostrou mais eficiente que o SHM-170, obtendo-se um comprimento de mistura menor em todos os casos analisados. Contudo, os resultados encontrados foram contrários ao trabalho de DU *et al.* (2010), os quais observaram que para o caso de um canal principal medindo 50  $\mu\text{m}$  de largura e 20  $\mu\text{m}$  altura, à medida que a largura do sulco ( $w/W$ ) aumentava de aproximadamente 0,2 para 0,4, o comprimento de mistura necessário para a homogeneização completa dos fluidos de trabalho injetados na entrada do canal diminuía acentuadamente, porém isso não foi observado neste trabalho para os casos do SHM-85 ( $w/W^*=0,201$ ) e SHM-170 ( $w/W^*=0,435$ ).



Os dois micromisturadores SHM analisados mostraram ser eficientes, pois ambos atingiram uma mistura de 96% antes do final do canal, independentemente do número de Re e Pe estudados.

Considerando os resultados de eficiência aqui apresentados, e a complexidade e o tempo demandado da fabricação dos moldes dos dois micromisturadores, torna-se mais vantajosa a utilização do micromisturador com largura de sulco maiores (SHM-170), pois neste caso demanda-se menos tempo para a microusinagem e utiliza-se fresas maiores e menos custosas na sua fabricação, atingindo-se ao final do comprimento do micromisturador o mesmo valor de mistura do micromisturador de largura de sulco menor.

Como sugestão de trabalhos futuros, seriam:

*i)* analisar o efeito de outras variações dimensionais da geometria sobre a eficiência de mistura do SHM utilizando o  $\mu$ -LIF;

*ii)* caracterizar o escoamento quanto à eficiência de mistura térmica, utilizando o  $\mu$ -LIF e rodamina B;

*iii)* caracterizar tridimensionalmente o escoamento produzido nos microdispositivos utilizando a microscopia confocal, de modo a se caracterizar toda a altura do escoamento e obtendo-se os campos de concentração da seção transversal do escoamento, tornando assim a análise de eficiência de mistura mais exata;

*iv)* caracterizar o escoamento utilizando o  $\mu$ -PIV 3D (Stereo 2D3C), de modo a se obter o terceiro componente do vetor velocidade, tendo em vista que o escoamento presente nos micromisturadores *herringbone* é tridimensional;

*v)* realizar simulações numéricas de modo a se comparar os resultados deste trabalho com sua geometria correspondente; e

*vi)* estudar a eficiência de mistura com fluidos de características mais complexas, do tipo não-newtonianos.

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

- Adrian, R. J., Westerweel, J., *Particle Image Velocimetry*. Nova York, Cambridge Aerospace Series, 2011.
- Afzal, A., Kim, K.-Y., *Three-objective optimization of a staggered herringbone micromixer*. Sensors and Actuators B, Vol. 192, 2014, pp. 350–360.
- Angeli, P., Tsaoulidis, D., Weheliye, W. H., *Studies on mass transfer of europium(iii) in micro-channels using a micro laser induced fluorescence technique*. Chemical Engineering Journal, Vol. 372, 2019, pp. 1154-1163.
- Ansari, M. A., Kim, K.-Y., *Application of the radial basis neural network to optimization of a micromixer*, Chemical Engineering Technology, Vol. 30, 2007b, pp. 962–966.
- Ansari, M. A., Kim, K.-Y., *Shape optimization of a micromixer with staggered herringbone groove*, Chemical Engineering Science, Vol. 62, 2007a, pp. 6687-6695.
- Aref, H., *Stirring by chaotic advection*, Journal of Fluid Mechanics, Vol. 143, 1984, pp. 1-21.
- Arromba, J. A. G., *LED Induced Fluorescence using microscale visualization methods*. Dissertação de mestrado. Universidade de Lisboa, Lisboa-Portugal, 2014.
- Aubin, J., Fletcher, D. F., Xuereb, C., *Design of micromixers using CFD modelling*, Chemical Engineering Science, Vol. 60, 2005, pp. 2503-2516.
- Awaja, F., Gilbert, M., Kelly, G., Fox, B., Pigram, P. J., *Adhesion of polymers*. Progress in Polymer Science. Vol. 34, 2009, pp. 948-968.
- Badshah, M. A., Jang, H., Kim, Y. K., Kim, T.-H., Kim, S.-M., *Development of a rapid cure polydimethylsiloxane replication process with near-zero shrinkage*. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS and MOEMS. Vol. 13, 2014, pp. 033006.
- Bai, L., Zhao, S., Fu, Y., Cheng, Y., *Experimental study of mass transfer in water/ionic liquid microdroplet systems using micro-LIF technique*, Chemical Engineering Journal, Vol. 298, 2016, pp. 281-290.
- Bau, H. H., Zhong, J., Yi, M., *A minute magneto hydro dynamic (MHD) mixer*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 79, 2001, pp. 207-215
- Bengtsson, M., Laurell, T., *Ultrasonic agitation in microchannels*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, Vol. 378, 2004, pp. 1716-1721.

- Biresaw, G., Carriere, C.J., *Correlation between mechanical adhesion and interfacial properties of starch/biodegradable polyester blends*. Journal of Polymer Science. Vol. 39, 2001, pp. 920-930.
- Bocci, V. *Oxygen-Ozone Therapy: A Critical Evaluation*, Springer, Ed. 1, 440 pp., 2002.
- Böhm, S., Greiner, K., Schlautmann, S., Vries, S., Berg, A., *A Rapid Vortex Micromixer for Studying High-Speed Chemical Reactions*, Micro Total Analysis Systems, Proc. of the Micro Total Analysis Systems, 2001, pp. 25-27.
- Buzeto, F. A. e Campos, J. S. C., *Modificação do ângulo de contato de amostras de borracha natural submetida a tratamento por descarga corona*. Anais do Congresso CONAMET/SAM, Campinas, 2004.
- Castro, A. S. B., *Termodinâmica de partição dos corantes rodamina b e rodamina 6g em sistemas aquosos bifásicos*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2017.
- Chamarthy, P., Garimella, S. V., Wereley, S. T., *Measurement of the temperature non-uniformity in a microchannel heat sink using microscale laser-induced fluorescence*. International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 53, 2010, pp. 3275-3283.
- Chari, S. e Kleinstreuer, C., *Convective mass and heat transfer enhancement of nanofluid streams in bifurcating microchannels*. International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 125, 2018, pp. 1212-1229.
- Colman, J., *Projeto, fabricação e ensaio de dispositivo microfluídico para separação de células sanguíneas baseado no efeito Zweifach-Fung*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.
- Cooray, V. e Cooray, G., *Electromagnetic radiation field of an electron avalanche*. Atmospheric Research, Vol. 117, 2012, pp.: 18-27.
- Cortes-Quiroz, C. A., Zangeneh, M., *On multi-objective optimization of geometry of staggered herringbone micromixer*. Microfluid Nanofluid, Vol. 7, 2009, pp. 29-43.
- Culbertson, C. T., Jacobson, S. C., Ramsey, M., *Diffusion coefficient measurements in microfluidic devices*. Talanta, Vol. 56, 2002, pp. 365-373. Lab Chip, Vol. 7, 2007, pp. 580-587.
- Dias, B. L., Aquino, M. H., Farias, M. H., Koiiler, J., Gabriel, P. C., Aibe, V. Y., *Capacity assessment of a system for metrological traceability on liquid micro flow rate measurement*. Journal of Physics: Conference Series: 8th Brazilian Congress on Metrology. Vol. 733, 2016, pp. 012007.

- Dixon, A R. *Micro- and Nano- Engineering Cellular Patterns with Plasma Technologies*. The University of Michigan. Michigan: s.n., 2010.
- Dong, T., Weheliye, H. W., Angeli, P., Laser induced fluorescence studies on the distribution of surfactants during drop/interface coalescence. *Physics of Fluids*, Vol. 31, 2019, pp. 012106.
- Dore, V., Tsaoulidis, D., Angeli, P., *Mixing patterns in water plugs during water/ionic liquid segmented flow in microchannels*. *Chemical Engineering Science*, Vol. 80, 2012, pp. 334-341.
- DOW, Technical Data Sheet of SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer, 2019.
- Du, Y., Zhang, Z., Yim, C., Lin, M., Cao, X., A simplified design of the staggered herringbone micromixer for practical applications. *Biomechanics*, Vol. 4, 2010, pp. 024105.
- Eddington, D. T., Puccinelli, J. P. e Beebe, D. J., *Thermal aging and reduced hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 114, 2006, pp. 170-172.
- EURAMET. *Calibration guide No. 18: guidelines on the calibration of non-automatic weighing instruments*. Ed. 4.0, 2015.
- EURAMET. *Calibration guide No. 19: guidelines on the determination of uncertainty in gravimetric volume calibration*. Ed. 3.0, 2018.
- Exciton, 2019, *Ficha técnica da Rodamina 6G (Rhodamine 590 chloride)*, disponível em: <https://exciton.luxottica.com/laser-dyes.html>, acessado em: 20/06/2018.
- Fehr, M. *Investigation of Segmented Flow Pattern for Biodiesel Synthesis in Microreactors*. Dissertação de Mestrado. ETH, Zürich-Suíça, 2019.
- Ferreira, L. M. V., *Revestimentos Hidrofóbicos*, Dissertação de Mestrado, FCT/Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, Portugal, 2013.
- Filla, L. A. Kirkpatrick, D. C. e Martin, R. S., *Use of a corona discharge to selectively pattern a hydrophilic/hydrophobic interface for integrating segmented flow with microchip electrophoresis and electrochemical detection*. *Analytical Chemistry*, Vol. 83, 2011, pp. 5996-6003.
- Gala, J. M. T. B V. *Desenvolvimento de padrão gravimétrico de medição de caudal de fluidos entre 10 ml/min e 100 nl/min*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2012.
- Gravesen, P., Branebjerg, J., Jensen, O.S., *Microfluidics-a review*. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol 3, 1993, pp. 168.

- Gray, B. L., Jaeggi, D., Mourlas N. J., Drienuizen, B. P., Williams, K. R., Maluf, N. I., Kovacs, G. T. A., *Novel interconnection technologies for integrated microfluidic systems*, Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 77, 1999, pp. 57–65.
- Haether, H., *The electron avalanche and its development*. Applied Scientific Research, Section B, Vol. 5, 1956, pp. 23-33.
- Harnby, N., Edwards, M. F., Nienow, A. W., *Mixing in the Process Industries*. Ed. 2, pp. 432, 1997.
- Hassell, D. G. e Zimmerman, W. B., *Investigation of the convective motion through a staggered herringbone micromixer at low reynolds number flow*. Chemical Engineering Science, Vol. 61, 2006, pp. 2977-2985.
- Hassell, D. G., Zimmerman, W.B., *Investigation of the convective motion through a staggered herringbone micromixer at low Reynolds number flow*. Chemical Engineering Science, Vol. 61, 2006, pp. 2977-2985.
- Haubert, K., Drier, T. e Beebe, D. *PDMS bonding by means of a portable, low-cost corona system*. Lab on a Chip. The Royal Society of Chemistry, 2006, Vol. 6, pp. 1548-1549.
- Haubert, K., Drier, T. e Beebe, D., *PDMS bonding by means of a portable, low-cost corona system*. Lab on a Chip, Vol. 6, 2006, pp. 1548-1549.
- Hessel, V., Löwer, H., Schönfeld, F., *Micromixers – a review on passive and active mixing principles*, Chemical Engineering Science, Vol. 60, 2005, pp. 2479-2501.
- Hillborg, H. e Gedde, U. W., *Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges*. Polymer, Vol. 39, 1998, pp. 1991-1998.
- Hjort, K., Wu, Z., *Microfluidic mixing and separation*. Journal of Micromechanics and Microengineering. Vol. 26, 2016, pp. 010402.
- Hong, S. M., Kim, S. H, Kim, J. H. e Hwang, H. I., *Hydrophilic surface modification of PDMS using atmospheric RF Plasma*. Journal of Physics: Conference Series, Vol. 34, 2006, pp. 656.
- Hossain, S., Husain, A., Kim, K.-Y., *Shape optimization of a micromixer with staggered-herringbone grooves patterned on opposite walls*, Chemical Engineering Journal, Vol. 162, 2010, pp. 730-737.
- Houcine, I., Vivier, H., Plasari, E., David, R, Villiermaux, J., *Planar laser induced fluorescence technique for measurements of concentration fields in continuous stirred tank reactors*. Experiments in Fluids, Vol. 22, 1996, pp. 95-102.

- Ianovska, M. A., Mulder, P. P. M. F. A. e Verpoorte, E., *Development of small-volume, microfluidic chaotic mixers for future application in two-dimensional liquid chromatography*. RSC Advances. Vol. 7, 2017, pp. 9090.
- INMETRO e JCGM. Primeira Edição Brasileira da Primeira Edição do BIPM de 2008 do “Guia para Expressão da Incerteza de Medição” GUM, 2008.
- ISO 4787:2010 - Laboratory glassware-volumetric instruments methods for testing of capacity and for use.
- Iwakiri, S., Caprara, A.C., Saks, D.C.O., Guisantes, F.P., Franzoni, J.A., Krambeck, L.B.P., Rigato, P.A., *Produção de painéis de madeira aglomerada de alta densificação com diferentes tipos de resinas*. Scientia Forestalis, Vol. 68, 2005, pp. 39-43.
- Kee, S. P., Gavriilidis, A., *Design and characterization of the staggered herringbone mixer*, Chemical Engineering Journal, Vol. 142, 2008, pp. 109-121.
- Kestin, J., Sokilov, M., Wakeham, W. A., *Viscosity of liquid water in the range -8°C to 150 °C*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 7, 1978, pp. 941.
- Kim, J. e Chaudhury, M. K., *Corona-discharge-induced hydrophobicity loss and recovery of silicones*. Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Vol. 2, 1999, pp. 703-706.
- Knupp, D. C., *Análise de problemas conjugados em microdissipadores térmicos por transformação integral em domínio único e técnicas ópticas não intrusivas*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- Kockmann, N., Gottsponer, M., Zimmermann, B., Roberge, D. M., *Enabling continuous-flow chemistry in microstructured devices for pharmaceutical and fine-chemical production*. Chemistry A European Journal, Vol. 14, 2008, 2008.
- Krogh, M. *My little guide to soft lithography (or soft lithography for dummies)*. Linköping University. 2000.
- Kubin, R. F. e Fletcher, A. N., *Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes*. Journal of Luminescence, Vol. 27, 1982, pp. 455-462.
- Kwak, T. J., Nam, Y. G., Najera, M. A., Lee, S. W., Strickler, J. R., Chang, W.-J., *Convex grooves in staggered herringbone mixer improve mixing efficiency of laminar flow in microchannel*, PLOS ONE, Vol. 11, 2016.
- Kwon, O.J., Tang, S., Myung, S., Lu, N., Choi, H., *Surface characteristics of polypropylene film treated by an atmospheric pressure plasma*. Surface and Coatings Technology. Vol. 192, 2005, pp. 1-10.

- Lee, C.-Y., Chang, C.-L., Wang, Y.-N., Fu, L.-M., *Microfluidic mixing: a review*, International Journal of Molecular Sciences, Vol. 12, 2011, pp. 3263-3287.
- Lee, C.-Y., Wang, W.-T., Liu, L.-M., Fu, L.-M., *Passive mixers in microfluidic systems: a review*, Chemical Engineering Journal, Vol. 288, 2016, pp. 146-160.
- Lee, Y. K., Deval, J., Tabeling, P., Ho, C. M., *Chaotic mixing in electrokinetically and pressure driven micro flows*, Proc. 14th IEEE Workshop on Micro Electro Mechanical Systems, Interlaken, Switzerland, 2001, pp. 483-486.
- Lemoine, F. e Grisch, F., *Laser-Induced Fluorescence*, in Laser Metrology in Fluid Mechanics (ed A. Boutier), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ USA, 2012.
- Lindken, R., Rossi, M., Grobe, S., Westerweel, J., *Micro-Particle Image Velocimetry ( $\mu$ PIV): Recent developments, applications, and guidelines*. Lab Chip, Vol. 9, 2009, pp. 2551-2567.
- Lopes, S. A. *Propriedades de superfície introduzidas por plasma de Rádio Frequência (RF), descarga corona e spin-coating nos polímeros: PVDF, PDMS e Kapton*. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica. UNICAMP, Campinas-SP, Brasil, 2017.
- Lund-Olesen, T., Dufva, M., Hansen, M.F., *Capture of DNA in microfluidic channel using magnetic beads: Increasing capture efficiency with integrated microfluidic mixer*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 311, 2007, pp. 396-400.
- Lynn, N. S. e Dandy, D. S., *Geometrical optimization of helical flow in grooved micromixers*. Lab Chip, Vol. 7, 2007, pp. 580-587.
- Ma, B., *Effects of corona and ozone exposure on properties of polymeric materials for high voltage outdoor applications*. Tese de doutorado, CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Göteborg, Sweden, 2011.
- Magalhães, C. C., *Estudo experimental da dispersão de aditivos químicos em escoamentos em tubulações*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.
- Mark, J. E., *Polymer Data Handbook*. 2ª edição, Oxford University Press, USA, 2009.
- Marschewski, J., Jung, S., Ruch, P., Prasad, N., Mazzotti, S., Michel, B., Poulidakos, D., *Mixing with herringbone-inspired microstructures: overcoming the diffusion limit in co-laminar microfluidic devices*, Lab Chip, Vol. 15, 2015, pp. 1923-1933.
- Meinhart, C. D., Wereley, S. T., Gray, M. H. B., *Volume illumination for two-dimensional particle image velocimetry*. Measurement Science and Technology, Vol. 11, 2000, pp. 809-814.

- Mengeaud, V., Josserand, J., and Girault, H. H., *Mixing processes in a zigzag microchannel: finite element simulations and optical study*, Analytical Chemistry, Vol. 74, 2002, pp. 4279-4286.
- Meyer, F.J., *Adhesion and bonding*, J. Encyclopdia of Polymer Science and Technology. New York. Interscience Publishers. Vol. 1, 1985, pp. 476-546.
- Morent, R., Geyter, N.D., Axisa, F., Smet, N.D., Gengembre, L., Leersnyder, E.D., Leys, C., Vanfleteren, J., Rymarczyk-Machal, M., Schacht, E., Payen, E., *Adhesion enhancement by a dielectric barrier discharge of PDMS used for flexible and stretchable electronics*. Journal of Physics D: Applied Physics. Vol. 40, 2007, pp. 7392-7401.
- Nascimento, K. N. S., *Processos fotocatalíticos em corantes orgânicos*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro-BA, 2015.
- Nguyen, N.-T., *Micromixers-fundamentals, design and fabrication*, William Andrew, Ed. 2, pp. 368, 2011.
- Nguyen, N.-T., Wu, Z., *Micromixers - a review*, Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 15, No. 2, 2005, pp. R1-R16.
- Niu, X., Lee, Y. K., *Efficient spatial-temporal chaotic mixing in microchannels*, Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 13, 2003, pp. 454–462.
- Oddy, M. H., Santiago, J. G., and Mikkelsen, J. C., *Electrokinetic Instability Micromixing*, Analytical Chemistry, Vol. 73, 2001, pp. 5822-5832.
- Owen, M. J. e Fritz, J. L., *Hydrophobic recovery of plasma-treated polydimethylsiloxane*, Journal of Adhesion Science and Technology, v. 54, 1995.
- Owen, M. J., *Plasma/corona treatment of silicones*. Australian Journal of Chemistry, Vol. 58, 2005.
- Owens, D.K. *Mechanism of corona induced self-adhesion of polyethylene film*. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 19, 1975 (a), pp. 265-271.
- Owens, D.K., *The mechanism of corona and ultraviolet light-induced self-adhesion of poly(ethylene terephthalate) film*. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 19, 1975 (b), pp. 3315-3326.
- Pascual, M., Balart , R., L. Sanchez , Fenollar , O., Calvo, O., *Study of the aging process of corona discharge plasma effects on low density polyethylene film surface*. Journal Materials Science. Vol. 43, 2008, pp. 4901-4909.



- Patrascu, M., Gonzalo-Ruiz, J., Goedbloed, M., Brongersma, S. H., CregoCalama, M., *Flexible, electrostatic microfluidic actuators based on thin film fabrication*. Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 186, 2012, pp. 249–256.
- Reynol, A., *Modelagem e simulação de micromisturadores*, Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2008.
- Sellin, N. *Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. UNICAMP, Campinas-SP, Brasil, 2002.
- Sousa, P. J. T. *Estudo e otimização de estruturas em PDMS para dispositivos microfluídicos*. Dissertação de Mestrado em Micro/Nano Tecnologias. UMINHO, Braga, Portugal, 2011.
- Stroock, A., Dertinger, S. K.W., Ajdari, A., Mezic, I., Stone, H. A., Whitesides, G. M., *Chaotic mixer for microchannels*, Science, Vol. 295, 2002, pp. 647-651.
- Tan, S. H., Nguyen, N.-T., Chua, Y. C. e Kang, T. G., *Oxygen plasma treatment for reducing hydrophobicity of a sealed polydimethylsiloxane microchannel*. Biomicrofluidics, Vol. 4, 2010, pp. 032204.
- Tanaka, M., Girard, G., Davis, R., Peuto, A., Bignell, N., *Recommended table for the density of water between 0 C and 40 °C based on recent experimental reports*, Metrologia, Vol. 38, 2001, pp. 301-309.
- Teixeira, M. G., *Síntese, caracterização e aplicação em fotocatalise de pontos quânticos de ZnS*. Trabalho de Conclusão de Curso em Química. Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2015.
- Tsao, C.-W., DeVoe, D. L., *Bonding of thermoplastic polymer microfluidics*. Microfluid Nanofluid, Vol. 6, 2009, pp. 1-16.
- Wang, C. T., Hu, Y. C., *Mixing of liquids using obstacles in y-type microchannels*. Tamkang Journal of Science and Engineering, Vol. 13, No. 4, 2010, pp. 385-394.
- Ward, K., Fan, Z. H., *Mixing in microfluidic devices and enhancement methods*, Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 25, 2015, 094001, pp. 1-17.
- Waters, L. J., Finch, C. V., Bhuiyan, A. K. M. M. H., Hemming, K., Mitchell, J. C., *Effect of plasma surface treatment of poly(dimethylsiloxane) on the permeation of pharmaceutical compounds*. Journal of Pharmaceutical Analysis, Vol. 7, 2017, pp. 338-342.
- Williams, M. S., Longmuir, K., Yager, P., *A practical guide to the staggered herringbone mixer*, Lab Chip, Vol. 8, No. 7, 2008, pp. 1121-1129.

- Würth, C., González, M. G., Niessner, R., Panne, U., Haisch, C., Genger, U. R., *Determination of the absolute fluorescence quantum yield of rhodamine 6G with optical and photoacoustic methods – providing the basis for fluorescence quantum yield standards*, *Talanta*, Vol. 90, 2012, pp. 30-37.
- Xu, B., Wong, T. N., Nguyen, N.-T., Che, Z., Chai, J. C. K., *Thermal mixing of two miscible fluids in a t-shaped microchannel*. *Biomicrofluidics*, Vol. 4, 2010, pp. 044102.
- Yang, C., Wang, W. e Li, Z. *Optimization of Corona-triggered PDMS Bonding Method*. Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. Shenzhen, China: IEEE, 2009, pp. 319-322.
- Yang, J.-T., Huang, K.-J., e Lin, Y.-C., *Geometric effects on fluid mixing in passive grooved micromixers*. *Lab on a Chip*, Vol. 5, 2005, pp.1140-1147.
- Yang, Z., Matsumoto, S., Goto, H., Matsumoto, M., Maeda, R., *Ultrasonic micromixer for microfluidic systems*. *Sensors Actuators A*, Vol. 93, pp. 266–272.
- Yaralioglu, G. G., Wygant, I. O., Marentis, T. C., Khuri-Yakub, B.T., *Ultrasonic mixing in microfluidic channels using integrated transducers*. *Analytical Chemistry*. Vol. 76, 2004, pp. 3694–3698.
- Yoon, S.Y., Kim, J. M., Kim, S. H., Kim, K.C., *Micro-LIF Measurement in a Micro-Channel Using an Ultra-Thin Laser Light Sheet*, Proceedings of IMECE04: ASME 2004 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Anaheim, California, USA, 2004.
- Zhang, S., Tiwari, M. K., Balabani, S., Naveira-Cotta, C. P., Cotta, R. M., *Residence time control in micromixers based on vortex shedding*, Proceedings of 9th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, Iguazu Falls, Brazil, 2017.

# ***APÊNDICE A***

## ***CALIBRAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS***

### **A.1 Calibração da Balança Analítica**

A calibração da balança analítica foi realizada *in loco*, no LABMEMS, empregando-se o método de comparação direta entre as massas dos pesos-padrão e sua respectiva indicação pelo visor da balança. Conforme já mencionado no item 4.2, a balança analítica utilizada possui a seguinte identificação e características técnicas:

- Fabricante: Bel Engineering
- Modelo: Mark M214A
- Número de série: 00774376
- Número de Identificação LABMEMS: BAL-002
- Mensurando: massa (g)
- Faixa de medição: 0,01 g até 220 g
- Resolução: 0,0001 g

Para a calibração da balança analítica, foram empregados os padrões listados na Tabela A.1, os quais são rastreados ao Sistema Internacional de Unidades (SI) por intermédio dos padrões metrológicos nacionais e calibrados pela Rede Brasileira de Laboratórios de Calibração e Ensaio (RBC) do Inmetro. Os padrões utilizados nesta calibração pertencem ao Núcleo Interdisciplinar em Dinâmica de Fluidos (NIDF) da COPPE/UFRJ.

**Tabela A.1** – Instrumentos padrões utilizados na calibração da balança

<b>Descrição</b>	<b>Identificação NIDF</b>	<b>Certificado de Calibração</b>
Pesos padrão (1 g a 5 kg, classe F1, material: aço inoxidável)	PP-017 a PP-032	M-60809/18
Termohigrômetro	TH-005	LV01366-04255-18-R0

Os aparelhos de ar condicionado do laboratório foram ajustados para que a temperatura ambiente no local ficasse na faixa de 25 °C e permaneceram ligados de um dia para o outro para obter a temperatura desejada (temperatura de referência) logo no

período da manhã do dia seguinte, quando foi realizada a calibração. A balança, os pesos-padrão e o termohigrômetro permaneceram no local por pelo menos 12 h antes da calibração para aclimação e equilíbrio térmico com o ambiente, para que então fosse iniciada a calibração.

No dia da calibração, a balança foi ligada e colocou-se um béquer com água totalizando uma massa de 100 g por 1 h antes do início da calibração para “amaciar” a estrutura de pesagem da balança, e este foi retirado ao se iniciar o procedimento de calibração.

Para iniciar o procedimento de calibração da balança, a mesma foi tarada e em seguida foi realizado o ajuste externo da curva da balança selecionando esta opção no painel da balança e aplicando a massa requisitada no visor (200 g), e posteriormente retirando-a quando indicado pela balança. A balança é novamente tarada e em seguida os pesos-padrão de 1 g até 210 g foram posicionados sobre o prato da balança cumulativamente, com carregamento em ordem crescente de massa até 210 g, e posteriormente descarregando até ficar sem nenhuma massa aplicada para fazer a leitura do resíduo final do zero. Durante este procedimento foi tomado cuidado de manter os pesos-padrão equilibrados para não descentralizar a massa em cima do prato da balança. No total, foram realizadas cinco corridas de medição, sendo os seguintes pontos de calibração 0, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 70, 100, 120, 150, 170, 200 e 210 g, com aplicação da massa totalizada dos pesos-padrão requerida e equivalente a esses pontos de calibração. A Figura A.1 mostra a coleção de pesos-padrão calibrados de 1 g a 5 kg utilizados na calibração da balança e a Figura A.2 ilustra o processo de medição aplicando-se um peso-padrão de 200 g sobre o prato da balança.



**Figura A.1** - Coleção de pesos-padrão empregados na calibração da BAL-002 do LABMEMS



**Figura A.2** - Balança Analítica BAL-002 do LABMEMS durante processo de calibração

O modelo matemático usado para a determinação da correção da indicação da massa pela balança é apresentado na Equação A.1.

$$C_m = M_p - M_i - \delta R + \delta H + \delta r \quad (\text{A.1})$$

Onde:

$C_m$  é a correção da indicação da massa em dado ponto de medição [g];

$M_p$  é a massa do peso-padrão [g];

$M_i$  é a massa indicada na balança [g];

$\delta R$  é o erro devido à resolução da balança [g];

$\delta H$  é o erro devido à histerese da balança [g]; e

$\delta r$  é o erro devido aos resíduos em relação a curva de calibração e aos pontos medidos [g];

A contribuição devido a sensibilidade, linearidade e repetibilidade no cálculo de incerteza da massa indicada pela balança foram avaliadas e consideradas como componentes da incerteza do resíduo, a qual foi definida, para esta calibração, como sendo o máximo valor de desvio padrão da média dos resíduos para cada ponto. Os resíduos foram definidos como sendo a diferença entre os pontos medidos e a curva de

calibração obtida. A histerese foi avaliada como sendo o valor de uma resolução da balança.

As condições ambientais (pressão barométrica, temperatura e umidade do ar) foram monitoradas durante a calibração. A temperatura e pressão barométrica se mantiveram constantes em 24,5°C e 1019 hPa, respectivamente, e a umidade relativa teve média em 52 %ur, variando de 50 %ur, no início da calibração, a 54 %ur, no final do processo. As informações das condições ambientes são importantes para se determinar a massa específica do ar, que por sua vez é uma informação crucial para o cálculo do empuxo do ar sobre a indicação da massa de qualquer objeto que esteja sendo pesado na balança. Esta informação será necessária durante a calibração da bomba de seringa no item A.2. De posse das informações das condições ambientais, a massa específica do ar pode ser calculada através da Equação A.2, que é recomendada por EURAMET (2015).

$$\rho_{ar} = \frac{0,34848 \cdot p - 0,009 \cdot h_r \cdot \exp(0,061 \cdot T_{amb})}{273,15 + T_{amb}} \quad (A.2)$$

Onde:

$\rho_{ar}$  é a massa específica do ar [kg/m<sup>3</sup>]

$p$  é a pressão barométrica no local [hPa]

$h_r$  é a umidade relativa do ar [%]

$T_{amb}$  é a temperatura do ar [°C]

A incerteza expandida da medição foi determinada de acordo com a Primeira Edição Brasileira da Primeira Edição do BIPM de 2008 do “Guia para Expressão da Incerteza de Medição-GUM” (INMETRO e JCGM, 2008). A incerteza expandida de medição é calculada a partir da multiplicação da incerteza padrão combinada das variáveis da Equação A.1 pelo fator de abrangência (k), que é determinado para o número de graus de liberdade efetivos considerando uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95,45%.

Os resultados da calibração da balança encontrados podem ser observados nas Tabelas A.2 e A.3. A incerteza encontrada é 10 vezes o valor da resolução e foi

considerada compatível com esta balança para as condições de calibração e do local de instalação.

**Tabela A.2 – Planilha de Incerteza para a Calibração da Balança**

Variáveis de influência ( $X_i$ )	Estimativa do valor ( $x_i$ )	Estimativa da incerteza expandida $U(x_i)$	Unidade	Fator de abrangência ( $k$ )	Contribuição para a incerteza expandida final da balança
<i>01 - <math>M_p</math></i>	210,0002	0,0004	g	2,0000	23,91%
<i>02 - <math>M_i</math></i>	209,9999	0,0000	g	1,7321	0,00%
<i>03 - <math>\delta R</math></i>	0,0000	0,0001	g	1,7321	7,67%
<i>04 - <math>\delta H</math></i>	0,0000	0,0001	g	1,7321	7,67%
<i>05 - <math>\delta r</math></i>	0,0000	0,0009	g	2,0369	60,75%

**Tabela A.3 – Resultados da Incerteza de Calibração da Balança**

Valor de referência [g]	Valor indicado [g]	Incerteza expandida [g]	Fator de abrangência ( $k$ )	Incerteza expandida relativa [g]
210,0002	209,9999	0,0010	2,0261	0,00048%

A Figura A.3 mostra um gráfico de contribuição para a incerteza expandida de cada variável que compõe o modelo matemático mencionado no anteriormente. Pode-se observar que a maior contribuição se refere a incerteza do resíduo, a qual está relacionada a dispersão e repetibilidade das medidas.

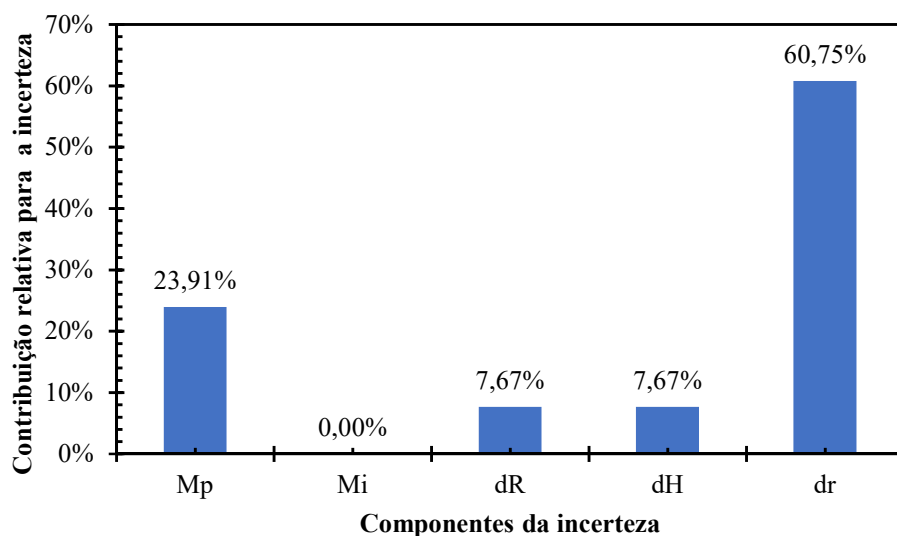


Figura A.3 – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da balança

A Figura A.4 apresenta uma curva de calibração relacionando a massa indicada pela balança e a massa corrigida, ou massa de referência, tomando-se como referência as massas dos pesos-padrão. É possível observar uma boa linearidade desta curva de calibração, com  $R^2 = 1$ . Devido à incerteza expandida encontrada ter sido de 0,0010 g, as barras de incerteza não são observadas nesta curva. Já na Figura A.5, é possível observar as barras de incertezas de 1 mg quando a curva de calibração relaciona a correção (massa de referência menos a massa indicada) e a massa indicada.

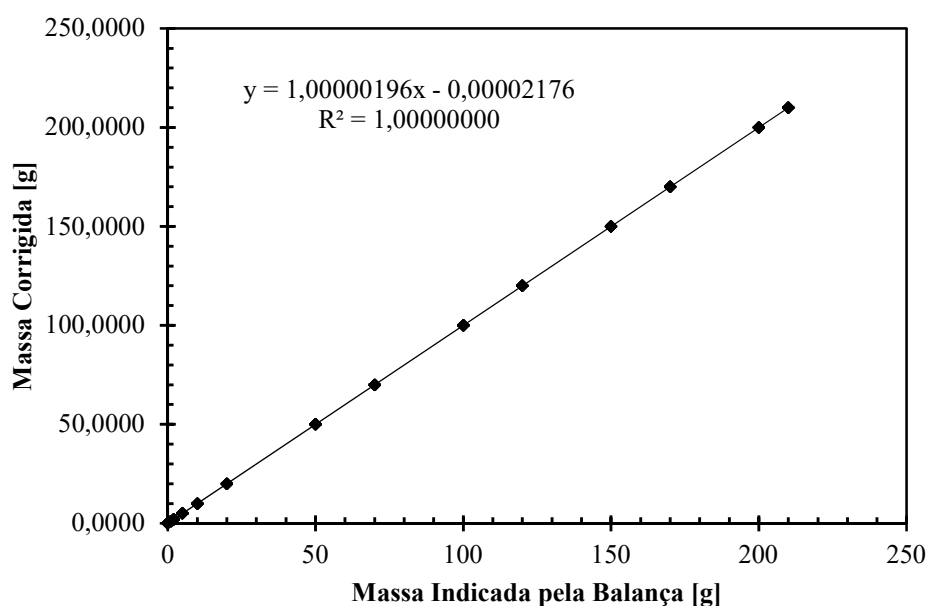
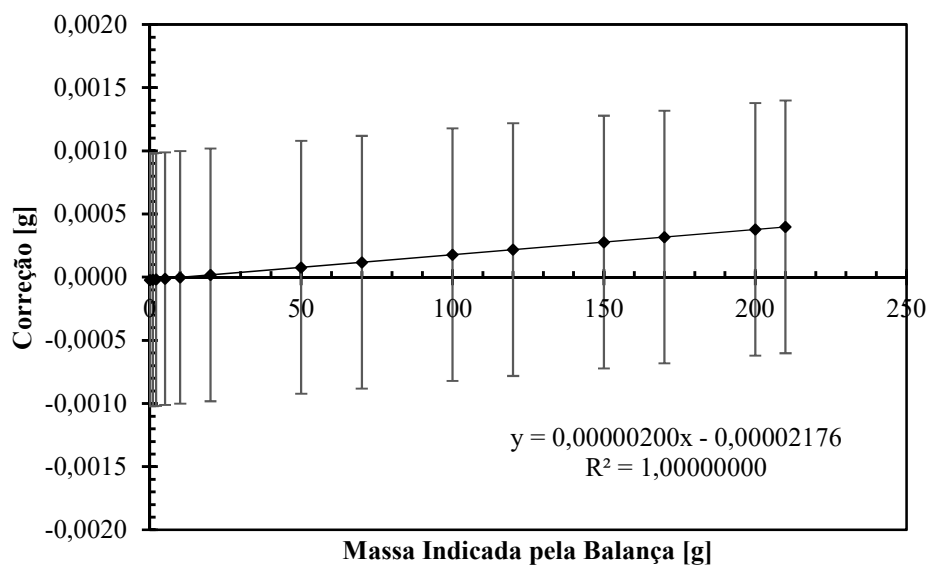


Figura A.4 – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da balança





**Figura A.5** – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da balança

O resultado para a massa específica do ar durante o processo de calibração da balança pode ser encontrado na Tabela A.4. Este valor será necessário para a correção do empuxo na calibração da bomba de seringa descrita no item A.2.

**Tabela A.4** – Resultados da massa específica do ar durante o processo de calibração da balança

Massa específica do ar [kg/m <sup>3</sup> ]	Incerteza expandida [kg/m <sup>3</sup> ]	Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida relativa [%]
1,1858	0,0071	2,000	0,60%

## A.2 Calibração da Bomba de Seringa

A bomba de seringa funciona como um gerador de vazão, bombeando o fluido contido no interior de uma seringa a uma determinada vazão selecionada pelo operador. Assim como no caso da balança analítica, a calibração da bomba de seringa foi realizada *in loco*, no LABMEMS, empregando-se o método gravimétrico para se determinar a massa de fluido bombeado pela bomba em determinado intervalo de tempo. A partir da informação da massa de fluido e o tempo de bombeamento, é possível se obter a vazão mássica e a vazão volumétrica fazendo a devida conversão utilizando a massa específica do fluido bombeado. O procedimento de calibração adotado neste trabalho foi baseado no estudo desenvolvido por Gala (2012) e Dias *et al.* (2015), tendo como referência também a norma ISO 4787:2010 e o guia de calibração para determinação de incerteza de volume pelo método gravimétrico da EURAMET (EURAMET, 2018). Para a realização do procedimento de calibração da bomba de seringa foram empregados os seguintes equipamentos e materiais:

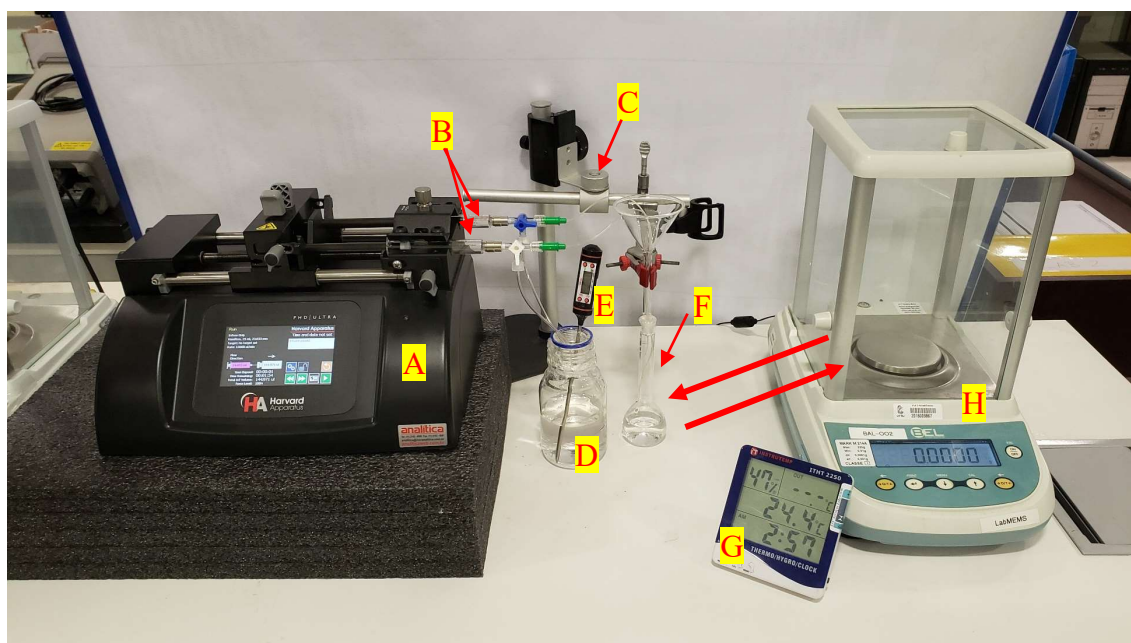
- Bomba de seringa, modelo PHD ULTRA, da fabricante Harvard Apparatus;
- Duas seringas de 5 mL com corpo de vidro e êmbolo de teflon, do tipo gastight e conexão Luer lock (TLL), modelo 1005TLL, da fabricante Hamilton;
- Balança analítica de capacidade 220 g calibrada, resolução de 0,1 mg, modelo Mark M214A, fabricante Bel Engineering;
- Termohigrômetro calibrado, modelo ITHHT 2250, fabricante Instrutemp;
- Termômetro digital tipo espeto com sensor Pt-100 calibrado, modelo TP101, fabricante SIBERIUS;
- Cronômetro;
- Balão volumétrico de 50 mL; e
- Acessórios para conexão de mangueiras, entre outros.

Dentre os equipamentos empregados na calibração da bomba de seringa, os instrumentos/padrões utilizados são listados na Tabela A.5 com seus respectivos certificados de calibração, os quais são rastreados ao Sistema Internacional de Unidades (SI) por intermédio dos padrões metrológicos nacionais e calibrados pela Rede Brasileira de Laboratórios de Calibração e Ensaio (RBC) do Inmetro. Os padrões utilizados nesta calibração estão disponíveis no LABMEMS e no NIDF.

**Tabela A.1** – Instrumentos padrões utilizados na calibração da bomba de seringa

Descrição	Identificação	Certificado de Calibração
Balança analítica de 220 g e res. 0,1 mg	LABMEMS: BAL-002	NIDF-085/2018
Termohigrômetro	LABMEMS: TH-001	CER RBC 0379/2019 REV.01
Termômetro digital tipo espeto e com sensor Pt-100	NIDF: TER-016	LV-01366-06560-18-R0 CAL0127

O sistema para a calibração da bomba foi montado um dia antes da mesma e consistiu na instalação de duas seringas de vidro na bomba de seringa e suas respectivas conexões com mangueiras conectando-as a uma válvula de três vias, sendo a segunda via ligada ao reservatório de fluido e a terceira via ligando ao balão volumétrico para receber o fluido bombeado. A válvula de três vias torna-se necessária para evitar a infiltração e presença de bolhas de ar durante o processo de preenchimento da seringa. Todas os componentes desse sistema foram limpos previamente com detergente neutro e água deionizada. O fluido empregado nesta calibração foi a água deionizada e o sistema foi completamente preenchido com este fluido. A Figura A.6 apresenta o sistema que foi montado no LABMEMS para a calibração da bomba.



**Figura A.1** – Sistema de calibração da bomba de seringa: A) bomba de seringa; B) Duas seringas de vidro; C) Suporte; D) Reservatório com água deionizada com coberto com película de PVC; E) Termômetro digital; F) Balão volumétrico coberto com película de PVC para auxiliar na vedação; G) Termohigrômetro; H) Balança analítica.

Assim como no procedimento descrito no item A.1, os aparelhos de ar condicionado do laboratório foram ajustados para que a temperatura ambiente ficasse na faixa de 25 °C e permaneceram ligados de um dia para o outro para obter a temperatura desejada (temperatura de referência) para se realizar a calibração da bomba de seringa, com isso todo o sistema montado para a calibração permaneceu no local por pelo menos 12 h antes da calibração para aclimação e equilíbrio térmico com o ambiente, para que então fosse iniciada a calibração. A variação térmica é uma das principais contribuições para a incerteza de medição de microvazão. A temperatura influencia diretamente nas propriedades do fluido, na dilatação volumétrica da seringa, expandindo e contraindo o êmbolo da seringa, no grau de evaporação da massa de água e também no empuxo sobre a balança. Por isso, quanto maior a homogeneidade da temperatura de todos os componentes do sistema de calibração com o ambiente, menor será a influência de variação térmica e conseqüente contribuição desses fatores para a incerteza de medição.

Outro fator que pode influenciar o resultado é a presença de vazamentos e de bolhas de ar, que podem mascarar os resultados de medição, sendo necessários cuidados adicionais para se evitar essa influência e garantir que não haja bolhas de ar nas linhas e conexões.

O procedimento de calibração consistiu em configurar a bomba de seringa com as informações das seringas de vidro (volume e diâmetro), vazão selecionada e a quantidade de fluido a ser bombeado ou o tempo de bombeamento. As bombas seringas de vidro possuíam 5 mL e diâmetro interno de 10,3 mm. As vazões selecionadas para calibração foram 3,5, 7, 70, 700 e 2100  $\mu\text{L}/\text{min}$ , de acordo com o descrito no item 4. A massa do balão volumétrico, que recebe a água a cada transferência, tem sua massa medida antes e após cada bombeamento, assim como as temperaturas do líquido e das condições ambientais. A temperatura do líquido foi medida usando o termômetro tipo espeto imerso no reservatório de água. As medidas da temperatura e umidade relativa do ar foram medidas utilizando-se o termohigrômetro. Já a pressão barométrica foi medida através dos dados fornecidos pela estação climática instalada no aeroporto do Tom Jobim. A medição do tempo decorrido entre o início e o fim do bombeamento foi feito com cronômetro de celular. Foram feitas 10 corridas de medição para cada vazão, e consideradas as melhores corridas para cada vazão.

O modelo matemático usado para a determinação da incerteza de medição da vazão calculada foi baseado nos trabalhos de Gala (2012) e Dias *et al.* (2015) e é expressado na Equação A.3.

$$Q_{cal} = \frac{V_{cal(T_{ref})}}{t + \delta t} + \delta Q \quad (A.3)$$

Onde:

$Q_{cal}$  é a vazão calculada [m<sup>3</sup>/min];

$V_{cal(T_{ref})}$  é o volume calculado do líquido bombeado pela bomba na temperatura de referência ( $T_{ref}$ ) [m<sup>3</sup>];

$t$  é o tempo medido entre o início e o fim de cada bombeamento [min];

$\delta t$  é o erro devido ao atraso entre o comando e o início do bombeamento [min];

$\delta Q$  é o erro devido a variação aleatória na medição da vazão calculada [m<sup>3</sup>/min].

O volume calculado ( $V_{cal(T_{ref})}$ ) é obtido através da Equação A.4, que é recomendada por EURAMET (2018). Esta equação considera o efeito de evaporação da massa de fluido, conversão da massa de fluido em volume utilizando a massa específica do fluido, correção devido ao empuxo no momento de calibração da balança, correção devido ao empuxo no momento de medição da massa de líquido e a correção devido a dilatação volumétrica do material da seringa.

$$V_{cal(T_{ref})} = \frac{(M_f - M_i + M_e)}{(\rho_L(T_L) - \rho_{ar})} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{ab}}{\rho_b}\right) \cdot \left(1 - \gamma_{ser} \cdot (T_{ser} - T_{ref})\right) \quad (A.4)$$

Onde:

$M_f$  é a massa final, após a transferência do fluido [kg];

$M_i$  é a massa inicial, antes da transferência do fluido [kg];

$M_e$  é a massa evaporada [kg];

$\rho_L(T_L)$  é a massa específica do líquido [kg/m<sup>3</sup>];

$\rho_{ar}$  é a massa específica do ar no momento durante a calibração [kg/m<sup>3</sup>];

$\rho_{ab}$  é a massa específica do ar durante a calibração da balança [kg/m<sup>3</sup>];

$\rho_b$  é a massa específica do material dos pesos-padrão [kg/m<sup>3</sup>];

$\gamma_{ser}$  é o coeficiente de expansão volumétrica do material da seringa [1/°C];

$T_{ser}$  é a temperatura do material da seringa [°C];

$T_{ref}$  é a temperatura de referência da calibração [°C]

As equações para o cálculo da massa específica do ar na calibração da bomba ( $\rho_{ar}$ ) e na calibração da balança ( $\rho_{ab}$ ) foi descrita anteriormente na Equação A.2. A massa específica dos pesos-padrão ( $\rho_b$ ) de aço inoxidável utilizados é de 8000 kg/m<sup>3</sup>, conforme certificado de calibração dos pesos-padrão. A massa específica do líquido ( $\rho_L(T_L)$ ) na temperatura do líquido ( $T_L$ ) é obtida através da Equação de Tanaka (Eq. A.5) (TANAKA *et al.*, 2001), que é usada como referência mundial no cálculo para a massa específica da água pura. Esta equação foi adaptada, acrescentando-se o termo  $\delta\rho_L$  que corresponde a diferença entre a massa específica da água utilizada na calibração medida com o densímetro com relação a água pura, e o termo  $\Delta T_L$  que corresponde a variação da temperatura do líquido durante o processo de uma corrida de medição.

$$\rho_L(T_L) = 999,97495 \cdot \left[ 1 - \frac{((T_L + \Delta T_L) - 3,983035)^2 \cdot ((T_L + \Delta T_L) + 301,797)}{522528,9 \cdot ((T_L + \Delta T_L) + 69,34881)} \right] + \delta\rho_L \quad (A.5)$$

A temperatura da seringa ( $T_{ser}$ ) é definida pela Equação A.6, sendo uma proporção da temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ) durante a calibração da bomba e a temperatura do líquido durante uma corrida de medição. Essa proporção é definida pelo coeficiente de contribuição da temperatura do líquido ( $CL$ ).

$$T_{ser} = T_{amb} \cdot (1 - CL) + ((T_L + \Delta T_L) \cdot CL) \quad (A.6)$$

De posse das equações acima, é possível então se determinar a vazão calculada e sua respectiva incerteza expandida de medição à luz do “Guia para Expressão da Incerteza de Medição – GUM 2008” (INMETRO e JCGM, 2008).

As Tabelas A.6, A.7, A.8, A.9 e A.10 correspondem, respectivamente, as planilhas para cálculo da incerteza de medição para as vazões de 3,5, 7, 70, 700, 2100 µL/min.

Tabela A.2 – Planilha de Calibração para a Vazão de 3,5 µL/min

	Grandezas de Influência (X <sub>i</sub> )	Unidade	Estimativa do valor (x <sub>i</sub> )	Estimativa do semi-intervalo (U(x <sub>i</sub> ))	Fator de Abrangência (k)	Coefficiente de Sensibilidade - Derivada Parcial (c <sub>i</sub> )	Incerteza Padrão (u(x <sub>i</sub> ))	Graus de Liberdade (n <sub>i</sub> )	Contribuição para Incerteza Expandida [%]
1	$M_i$	kg	0,0604316	0,0000010	2,110	0,000098735	0,0000004729	6	41,516%
2	$M_f$	kg	0,0604664	0,0000010	2,110	-0,000098735	0,0000004729	6	41,516%
3	$M_e$	kg	0,0000000	0,0000003	2,110	-0,000098735	0,0000001182	6	10,379%
4	$T_L$	°C	25,48	0,200	2,00	0,000000000	0,1000000000	999999	0,078%
5	$\Delta T_L$	°C	0,0000	0,049	1,732	0,000000000	0,0283097354	999999	0,022%
6	$\delta\rho_L$	kg/m <sup>3</sup>	-0,01100	0,25	1,732	0,000000000	0,1443375673	999999	0,444%
7	$T_{amb}$	°C	25,3	1,6	2,000	0,000000000	0,8000000000	999999	0,012%
8	$\rho_{ar}$	kg/m <sup>3</sup>	0,000000	0,000309	1,732	0,000000000	0,0001783671	999999	0,001%
9	$p$	hPa	1015	1	1,732	0,000000000	0,5773502692	999999	0,002%
10	$h_r$	%	34,7	4,4	2,000	0,000000000	2,2000000000	999999	0,001%
11	$\gamma_{ser}$	1/°C	0,0000099	0,0000050	1,732	0,000000002	0,0000028868	999999	0,004%
12	$CL$	°C	0,95	0,10	1,732	0,000000000	0,0577350269	999999	0,000%
13	$\rho_{ab}$	kg/m <sup>3</sup>	1,1858	0,0071	1,732	0,000000000	0,0040991869	999999	0,002%
14	$\rho_b$	kg/m <sup>3</sup>	8000	2	1,732	0,000000000	1,1547005384	999999	0,000%
15	$\delta Q$	m <sup>3</sup> /min	0,000000	0,0000000000	2,649	-0,500000000	0,0000000000	5	3,132%
16	$t$	min	5,083333	0,008333	1,732	0,000000001	0,0048112522	999999	2,892%
17	$\delta t$	min	0,001667	0,0000000001	1,732	0,000000001	0,0000000001	999999	0,000%
									<b>100,0%</b>

Tabela A.3 – Planilha de Calibração para a Vazão de 7 µL/min

	Grandezas de Influência (Xi)	Unidade	Estimativa do valor (xi)	Estimativa do semi-intervalo (U(xi))	Fator de Abrangência (k)	Coefficiente de Sensibilidade - Derivada Parcial (ci)	Incerteza Padrão (u(xi))	Graus de Liberdade (ni)	Contribuição para Incerteza Expandida [%]
1	$M_i$	kg	0,0601840	0,0000010	2,110	0,000188157	0,0000004729	9	39,247%
2	$M_f$	kg	0,0602206	0,0000010	2,110	-0,000188157	0,0000004729	9	39,247%
3	$M_e$	kg	0,0000000	0,0000003	2,110	-0,000188157	0,0000001182	9	9,812%
4	$T_L$	°C	25,47	0,200	2,000	0,000000000	0,1000000000	999999	0,077%
5	$\Delta T_L$	°C	0,0000	0,049	1,732	0,000000000	0,0283097354	999999	0,022%
6	$\delta \rho_L$	kg/m <sup>3</sup>	-0,01100	0,25	1,732	0,000000000	0,1443375673	999999	0,441%
7	$T_{amb}$	°C	25,3	1,6	2,000	0,000000000	0,8000000000	999999	0,012%
8	$\rho_{ar}$	kg/m <sup>3</sup>	0,000000	0,000189	1,732	0,000000000	0,0001090440	999999	0,000%
9	$p$	hPa	1015	1	1,732	0,000000000	0,5773502692	999999	0,002%
10	$h_r$	%	33,7	4,4	2,000	0,000000000	2,2000000000	999999	0,001%
11	$\gamma_{ser}$	1/°C	0,0000099	0,0000050	1,732	0,000000003	0,0000028868	999999	0,004%
12	$CL$	°C	0,95	0,10	1,732	0,000000000	0,0577350269	999999	0,000%
13	$\rho_{ab}$	kg/m <sup>3</sup>	1,1858	0,0071	1,732	0,000000000	0,0040991869	999999	0,002%
14	$\rho_b$	kg/m <sup>3</sup>	8000	2	1,732	0,000000000	1,1547005384	999999	0,000%
15	$\delta Q$	m <sup>3</sup> /min	0,000000	0,0000000001	2,366	-0,500000000	0,0000000000	8	5,663%
16	$t$	min	2,666667	0,008333	1,732	0,000000003	0,0048112522	999999	5,470%
17	$\delta t$	min	0,001667	0,0000000001	1,732	0,000000003	0,0000000001	999999	0,000%
									<b>100,0%</b>



Tabela A.4 – Planilha de Calibração para a Vazão de 70  $\mu\text{L}/\text{min}$

	Grandezas de Influência (X <sub>i</sub> )	Unidade	Estimativa do valor (x <sub>i</sub> )	Estimativa do semi-intervalo (U(x <sub>i</sub> ))	Fator de Abrangência (k)	Coefficiente de Sensibilidade - Derivada Parcial (c <sub>i</sub> )	Incerteza Padrão (u(x <sub>i</sub> ))	Graus de Liberdade (n <sub>i</sub> )	Contribuição para Incerteza Expandida [%]
1	$M_i$	kg	0,0575517	0,0000010	2,11	0,000200693	0,0000004729	10	24,964%
2	$M_f$	kg	0,0578988	0,0000010	2,11	-0,000200693	0,0000004729	10	24,964%
3	$M_e$	kg	0,0000000	0,0000003	2,11	-0,000200693	0,0000001182	10	6,241%
4	$T_L$	°C	25,49	0,200	2	0,000000000	0,1000000000	999999	0,465%
5	$\Delta T_L$	°C	0,0000	0,002	1,732	0,000000000	0,0014154868	999999	0,007%
6	$\delta \rho_L$	kg/m <sup>3</sup>	-0,01100	0,25	1,732	0,000000000	0,1443375673	999999	2,655%
7	$T_{amb}$	°C	25,5	1,6	2,000	0,000000000	0,8000000000	999999	0,070%
8	$\rho_{ar}$	kg/m <sup>3</sup>	0,000000	0,000442	1,732	0,000000000	0,0002551585	999999	0,005%
9	$p$	hPa	1016	1	1,732	0,000000000	0,5773502692	999999	0,012%
10	$h_r$	%	34,1	4,4	2,000	0,000000000	2,2000000000	999999	0,006%
11	$\gamma_{ser}$	1/°C	0,0000099	0,0000050	1,732	0,000000034	0,0000028868	999999	0,026%
12	$CL$	°C	0,95	0,10	1,732	0,000000000	0,0577350269	999999	0,000%
13	$\rho_{ab}$	kg/m <sup>3</sup>	1,1858	0,0071	1,732	0,000000000	0,0040991869	999999	0,009%
14	$\rho_b$	kg/m <sup>3</sup>	8000	2	1,732	0,000000000	1,1547005384	999999	0,000%
15	$\delta Q$	m <sup>3</sup> /min	0,000000	0,0000000001	2,320	-0,500000000	0,0000000000	9	5,454%
16	$t$	min	2,500000	0,008333	1,732	0,000000028	0,0048112522	999999	35,122%
17	$\delta t$	min	0,001667	0,0000000001	1,732	0,000000028	0,0000000001	999999	0,000%
									<b>100,0%</b>

Tabela A.5 – Planilha de Calibração para a Vazão de 700 µL/min

	Grandezas de Influência (Xi)	Unidade	Estimativa do valor (xi)	Estimativa do semi-intervalo (U(xi))	Fator de Abrangência (k)	Coefficiente de Sensibilidade - Derivada Parcial (ci)	Incerteza Padrão (u(xi))	Graus de Liberdade (ni)	Contribuição para Incerteza Expandida [%]
1	$M_i$	kg	0,0448660	0,0000010	2,110	0,000400517	0,0000004729	9	4,636%
2	$M_f$	kg	0,0466107	0,0000010	2,110	-0,000400517	0,0000004729	9	4,636%
3	$M_e$	kg	0,0000000	0,0000003	2,110	-0,000400517	0,0000001182	9	1,159%
4	$T_L$	°C	25,39	0,200	2,000	0,000000000	0,1000000000	999999	0,433%
5	$\Delta T_L$	°C	0,0000	0,025	1,732	0,000000000	0,0141548677	999999	0,061%
6	$\delta \rho_L$	kg/m <sup>3</sup>	-0,01100	0,25	1,732	0,000000001	0,1443375673	999999	2,479%
7	$T_{amb}$	°C	25,5	1,6	2,000	0,000000000	0,8000000000	999999	0,065%
8	$\rho_{ar}$	kg/m <sup>3</sup>	0,000000	0,000664	1,732	0,000000001	0,0003832791	999999	0,007%
9	$p$	hPa	1016	1	1,732	0,000000000	0,5773502692	999999	0,012%
10	$h_r$	%	35,3	4,4	2,000	0,000000000	2,2000000000	999999	0,005%
11	$\gamma_{ser}$	1/°C	0,0000099	0,0000050	1,732	0,000000275	0,0000028868	999999	0,019%
12	$CL$	°C	0,95	0,10	1,732	0,000000000	0,0577350269	999999	0,001%
13	$\rho_{ab}$	kg/m <sup>3</sup>	1,1858	0,0071	1,732	0,000000000	0,0040991869	999999	0,009%
14	$\rho_b$	kg/m <sup>3</sup>	8000	2	1,732	0,000000000	1,1547005384	999999	0,000%
15	$\delta Q$	m <sup>3</sup> /min	0,000000	0,0000000041	2,366	-0,500000000	0,0000000017	8	21,259%
16	$t$	min	1,251852	0,008333	1,732	0,000000554	0,0048112522	999999	65,219%
17	$\delta t$	min	0,001667	0,0000000001	1,732	0,000000557	0,0000000001	999999	0,000%
									<b>100,0%</b>

Tabela A.6 – Planilha de Calibração para a Vazão de 2100  $\mu\text{L}/\text{min}$

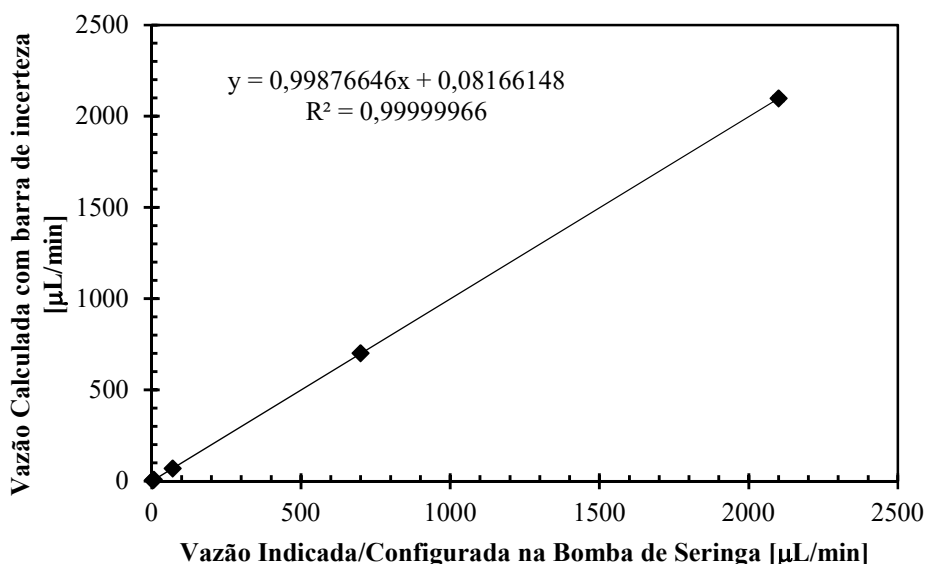
	Grandezas de Influência ( $X_i$ )	Unidade	Estimativa do valor ( $x_i$ )	Estimativa do semi-intervalo ( $U(x_i)$ )	Fator de Abrangência (k)	Coefficiente de Sensibilidade - Derivada Parcial ( $c_i$ )	Incerteza Padrão ( $u(x_i)$ )	Graus de Liberdade ( $n_i$ )	Contribuição para Incerteza Expandida [%]
1	$M_i$	kg	0,0469474	0,0000010	2,110	0,000397138	0,0000004729	8	1,569%
2	$M_f$	kg	0,0522132	0,0000010	2,110	-0,000397138	0,0000004729	8	1,569%
3	$M_e$	kg	0,0000000	0,0000003	2,110	-0,000397138	0,0000001182	8	0,392%
4	$T_L$	$^{\circ}\text{C}$	25,33	0,200	2,000	-0,000000001	0,1000000000	999999	0,441%
5	$\Delta T_L$	$^{\circ}\text{C}$	0,0000	0,049	1,732	-0,000000001	0,0283097354	999999	0,124%
6	$\delta\rho_L$	$\text{kg}/\text{m}^3$	-0,01100	0,25	1,732	0,000000002	0,1443375673	999999	2,532%
7	$T_{amb}$	$^{\circ}\text{C}$	25,4	1,6	2,000	0,000000000	0,8000000000	999999	0,067%
8	$\rho_{ar}$	$\text{kg}/\text{m}^3$	0,000000	0,000289	1,732	0,000000002	0,0001669833	999999	0,003%
9	$p$	hPa	1017	1	1,732	0,000000000	0,5773502692	999999	0,012%
10	$h_r$	%	37,1	4,4	2,000	0,000000000	2,2000000000	999999	0,006%
11	$\gamma_{ser}$	$1/^{\circ}\text{C}$	0,0000099	0,0000050	1,732	0,000000698	0,0000028868	999999	0,017%
12	$CL$	$^{\circ}\text{C}$	0,95	0,10	1,732	0,000000000	0,0577350269	999999	0,000%
13	$\rho_{ab}$	$\text{kg}/\text{m}^3$	1,1858	0,0071	1,732	0,000000000	0,0040991869	999999	0,009%
14	$\rho_b$	$\text{kg}/\text{m}^3$	8000	2	1,732	0,000000000	1,1547005384	999999	0,000%
15	$\delta Q$	$\text{m}^3/\text{min}$	0,000000	0,0000000158	2,429	-0,500000000	0,0000000065	7	27,203%
16	$t$	min	1,262500	0,008333	1,732	0,000001643	0,0048112522	999999	66,057%
17	$\delta t$	min	0,001667	0,0000000001	1,732	0,000001654	0,0000000001	999999	0,000%
									<b>100,0%</b>

A Tabela A.11 apresenta os resultados consolidados para a calibração da bomba de seringa, onde a incerteza expandida de medição é calculada a partir da multiplicação da incerteza padrão combinada de todas as variáveis pelo fator de abrangência (k), que é determinado para o número de graus de liberdade efetivos ( $V_{eff}$ ) considerando uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95,45%.

**Tabela A.7** – Resultados consolidados da calibração da bomba de seringa

Vazão Indicada [μL/min]	Vazão Calculada [uL/min]	Incerteza Expandida [uL/min]	Fator de Abrangência (k)	Graus de Liberdade Efetivos ( $V_{eff}$ )	Incerteza Relativa [%]
3,50	3,45	0,15	2,231	12	4,3%
7,00	6,91	0,28	2,140	19	4,0%
70,00	69,65	0,39	2,031	83	0,6%
700,00	700,14	5,63	2,000	881	0,8%
2100,00	2097,20	17,12	2,000	334	0,8%

A Figura A.7 apresenta uma curva de calibração da bomba de seringa relacionando a vazão indicada pela bomba e a vazão calculada/corrigida. É possível observar uma boa linearidade desta curva de calibração, com  $R^2 = 1$ . Devido as escalas de vazão serem muito altas se comparadas com o valor da incerteza expandida obtida para as vazões calibradas, as barras de incerteza não são muito bem observadas nesta curva.



**Figura A.2** – Curva de calibração da bomba de seringa

Já na Figura A.8 é possível observar a curva de calibração que relaciona a vazão indicada e a correção (vazão de calculada menos a vazão indicada) com suas respectivas barras de incerteza expandida de medição. O eixo horizontal que corresponde a vazão indicada/configurada na bomba foi posto em escala logarítmica para facilitar a visualização de todos os pontos de calibração. Neste gráfico, pode-se observar que as barras de incerteza expandida de medição aumentam com a vazão, contudo, ao se analisar a incerteza expandida relativa (razão entre da incerteza expandida pela vazão calculada) na Tabela A.11 e na Figura A.9, podemos verificar que relativamente a incerteza expandida das vazões mais baixas são maiores que as vazões mais altas.

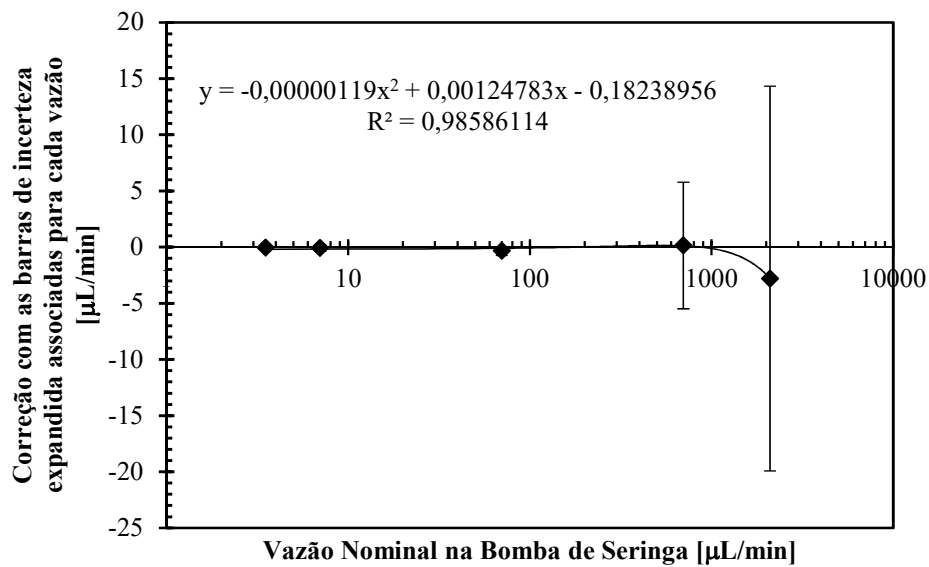


Figura A.3 – Curva de calibração da bomba de seringa, relacionando a correção com a vazão nominal

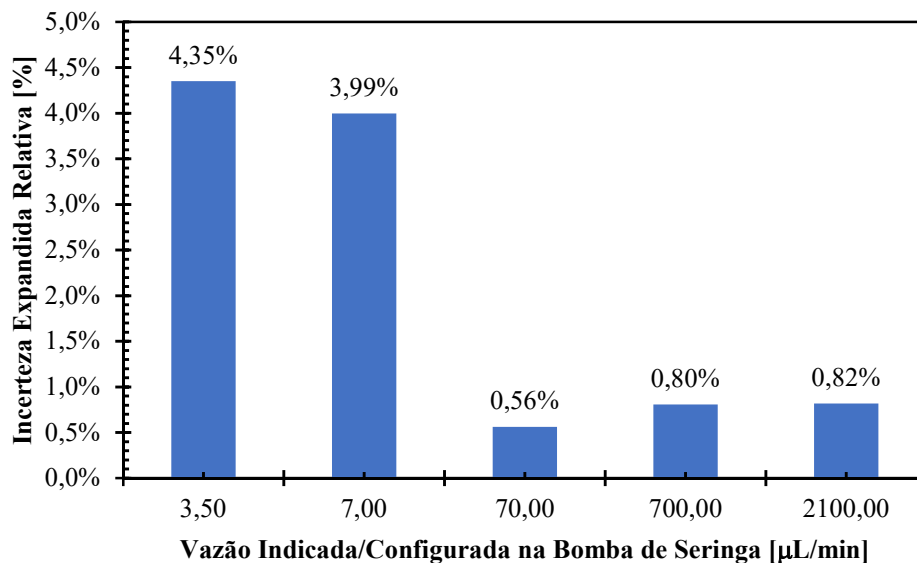
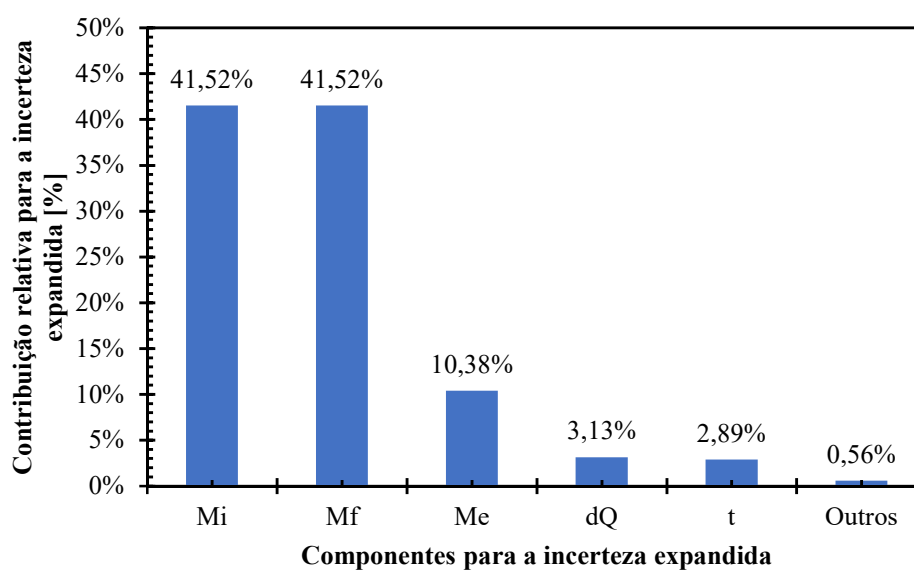
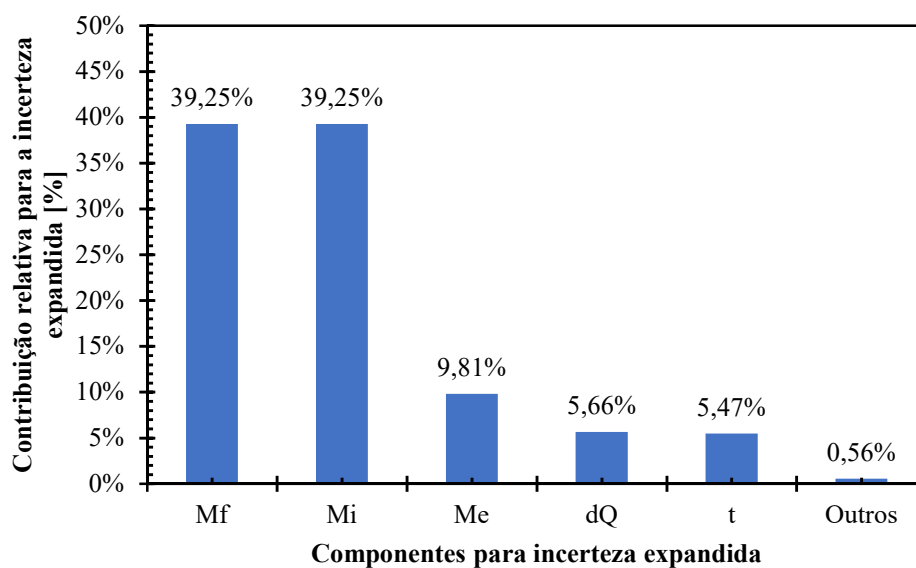


Figura A.4 – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da balança

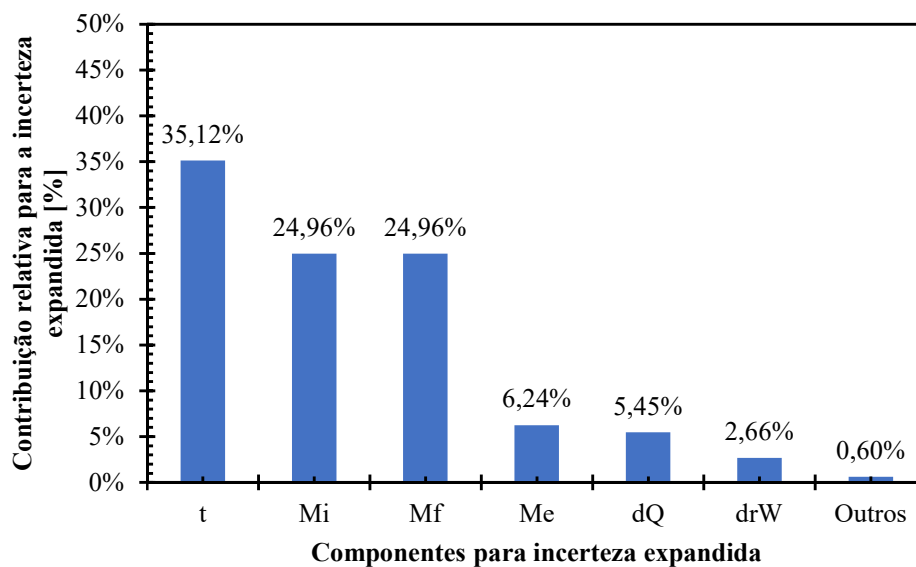
Os gráficos apontados nas Figuras A.10, A.11, A.12, A.13 e A.14 refletem a contribuição percentual de cada componente que integra o modelo matemático para a determinação da incerteza expandida da vazão calculada na incerteza para as vazões de 3,5, 7, 70, 700 e 2100  $\mu\text{L}/\text{min}$ . A partir desses gráficos pode-se concluir que a incerteza de medição da massa (balança analítica) impera sobre as demais componentes nos casos onde a vazão é considerada baixa (3,5 e 7  $\mu\text{L}/\text{min}$ ), ocorrendo uma transição na vazão de 70  $\mu\text{L}/\text{min}$  onde a incerteza de medição do tempo (cronômetro) se mostra de maior relevância, e já nos casos de vazão ainda mais elevadas, como 700 e 2100  $\mu\text{L}/\text{min}$ , a incerteza de medição do tempo torna-se dominante sobre as demais componentes. Esse comportamento é compatível com o observado por Dias *et al.* (2015) e já era esperado, pois para as vazões mais baixas, o tempo decorrido para quantificar a massa de fluido bombeada pela bomba é maior (da ordem de minutos, horas ou dias de bombeamento, a depender do volume da seringa), tornando a incerteza do tempo uma componente menos relevante para este caso e contribuindo para que a incerteza da massa seja a contribuição mais relevante já que a incerteza de medição da balança é da ordem de grandeza da quantidade de massa do fluido que é bombeado. Por outro lado, quando as vazões são muito altas como 2100  $\mu\text{L}/\text{min}$ , por exemplo, o controle e a incerteza de medição do tempo tornam-se imperiosos, uma vez que há uma enorme quantidade de massa de fluido sendo bombeado num intervalo de tempo muito curto (da ordem de segundos, a depender do volume da seringa).



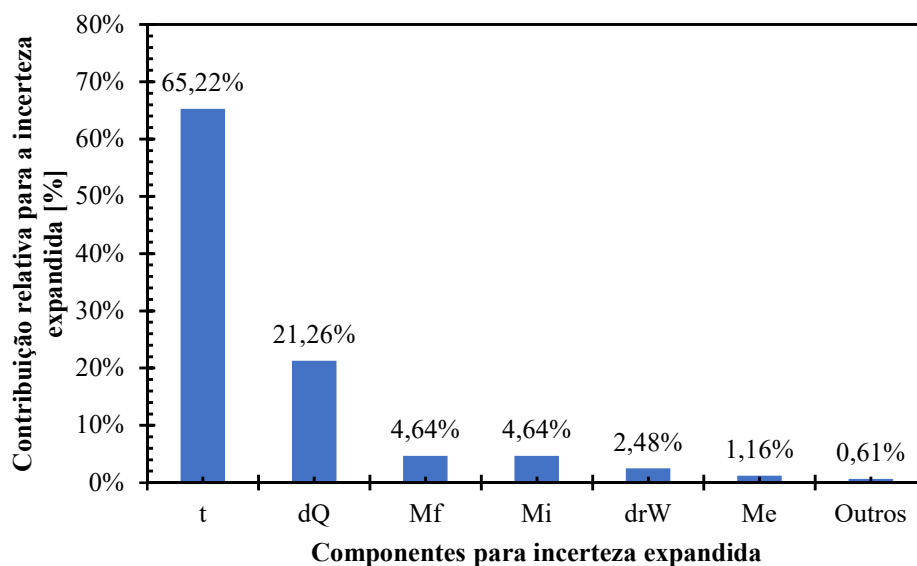
**Figura A.5** – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da vazão calculada de 3,5  $\mu\text{L}/\text{min}$ .



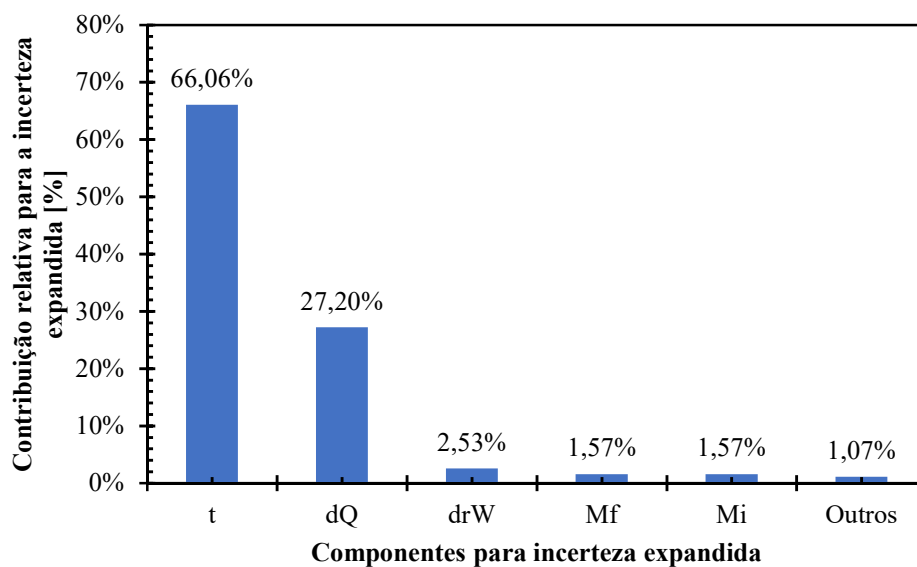
**Figura A.6** – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da vazão calculada de 7 µL/min.



**Figura A.7** – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da vazão calculada de 70 µL/min.



**Figura A.8** – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da vazão calculada de 700  $\mu\text{L}/\text{min}$ .



**Figura A.9** – Contribuição relativa de cada componente para a incerteza expandida da vazão calculada de 2100  $\mu\text{L}/\text{min}$ .