**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

ERIC TAVARES DA COSTA

**PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE MINI E
MICRODISPOSITIVOS FLUÍDICOS POR
ABLAÇÃO A LASER DE DIÓXIDO DE CARBONO**

São Paulo

Data do Depósito na CPG:
18/11/2009

ERIC TAVARES DA COSTA

**PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE MINI E
MICRODISPOSITIVOS FLUÍDICOS POR ABLAÇÃO A
LASER DE DIÓXIDO DE CARBONO**

*Dissertação apresentada ao
Instituto de Química da
Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de
Mestre em Química*

*Área de Concentração:
Química Analítica*

Orientador: Prof. Dr.
Claudimir Lucio do Lago

**SÃO PAULO
2009**

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Costa, Eric Tavares da
C837p Processo de fabricação de mini e microdispositivos fluídicos
por ablação a laser de dióxido de carbono / Eric Tavares da
Costa. -- São Paulo, 2009.
110p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Lago, Claudimir Lucio do

1. Instrumentação : Química analítica I. T. II. Lago,
Claudimir Lucio do, orientador.

543.07 CDD

Nome do(a) Pós-Graduando(a)

Título da Dissertação de Mestrado/Tese de Doutorado.

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química
(Química Analítica)*

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Dedico esta dissertação,
Aos meus pais,
Celso e Eunice
e a todos os meus professores.

AGRADECIMENTOS

Infelizmente me falta inspiração para reproduzir em palavras todo o meu sentimento de agradecimento às pessoas que, muitas vezes sem ser dar conta, me apoiaram, nortearam e inspiraram.

Aos meus Pais Celso e Eunice, ao meu irmão Alan e família.

Aos meu orientador Claudimir e aos profs. Gutz e Lúcio. Aprendi muito com vocês.

Aos colaboradores Blanes, Carlos, Josué, Labamba e Tati que contribuíram diretamente com essa dissertação, auxiliando na realização de alguns experimentos.

Aos meus atuais e antigos amigos do Laboratório LAIA. Foram tantas dicas e auxílios que considero-os como colaboradores desta dissertação.

Aos funcionários do IQ, que tenho o maior respeito deste a minha época de graduação, aos quais em inúmeras vezes fui e vou recorrer para a realização das atividades e procedimentos acadêmicos.

Aos meus amigos de convivência que completam minha vida com amizade e apoio.

A todos que contribuíram para a manutenção e crescimento da USP e do IQ.

À Capes pelo apoio financeiro.

E por fim, agradeço a todos os meus professores, deste os meus primeiros anos letivos até o presente momento. Embora, provavelmente, este texto nunca venha a chegar nas mãos de muitos de vocês, eu tenho certeza de que vocês, por serem pessoas inteligentes, têm a completa ciência da grandiosidade de seus ofícios e seus atos.

Ao relembrar todo o processo que me conduziu até aqui e ter a certeza de que seria muito diferente sem vocês, sou acometido por uma imensidão de sentimentos que a única e desconcertante ação é essa falta de inspiração.

Se um dia Newton teve seus gigantes, eu tive Vocês.

Obrigado!

“Se eu enxerguei mais longe, foi
somente por estar sobre ombros de
gigantes.”

Atribuída ao Sir. Issac Newton em carta dirigida à
Robert Hooke em 15 de Fevereiro de 1676.

RESUMO

COSTA, E.T. Processo de Fabricação de mini e microdispositivos fluídicos por ablação a laser de dióxido de carbono 2009, 110 páginas. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química – Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho descreve o desenvolvimento de um processo de fabricação de mini e microdispositivos fluídicos baseado na utilização de um equipamento de usinagem a laser de CO₂ para criação de relevos sobre base de poli(metacrilato de metila) e na selagem térmica contra igual material. Inicialmente, o equipamento laser foi detalhadamente caracterizado, o que possibilitou elaborar métodos para a construção de microcanais de forma mais eficiente e com menores chances de defeitos. Tipicamente, os canais apresentaram seção transversal triangular em torno de 200 µm de largura e 100 µm de profundidade, sendo possível, no entanto, criar canais com outras características. A etapa de selagem entre a tampa e a base que apresentou melhores resultados consiste em pressurização acima de 6 kgf·cm⁻² e aquecimento a 110 °C durante 45 minutos, seguido de resfriamento por 1 h. Os microcanais selados por esta técnica, resistiram a pressões superiores a 3,5·kgf·cm⁻². O processo desenvolvido se mostrou adequado para a criação de protótipos, sendo também suas principais características: (1) a facilidade de incorporação de regiões de grandes dimensões (como reservatórios) em conjunto com os microcanais, (2) número reduzido de etapas de produção e (3) boa uniformidade química da parede interna dos canais, o que é particularmente interessante para microdispositivos aplicados à Química Analítica.

Palavras-chaves: Laser de CO₂, microfluídico, PMMA, ablação, lab-on-a-chip

ABSTRACT

COSTA, E. T. A Fabrication Process of Mini- and Microfluidic Device using Carbon Dioxide Laser 2009, 110 pages. Masters Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo.

A microfabrication process based machining using CO₂ laser on poly(methyl methacrylate) and thermal sealing is described. Initially, the laser equipment was characterized in detail, which allowed developing strategies for the construction of microchannels more efficiently and less failure-prone. Typically, the channels had a triangular cross section around 200 μm in width and 100 μm in depth. It is possible, however, create channels with other features. The sealing step that showed better results consists in to pressurize at 6 kgf·cm⁻² and heating at 110 °C during 45 minutes, followed by natural cooling for 1 h. The microchannels sealed by using this procedure resisted pressures above 3.5 kgf·cm⁻². The process proved to be adequate for prototyping and also has other main features: (1) easiness of incorporation of large regions (such as reservoirs) together with the microchannel; (2) reduced number of manufacturing steps and (3) good chemical uniformity of the inner wall of the channel, which is particularly interesting for microdevices applied to Analytical Chemistry.

Keywords: CO₂ Laser, microfluidic, ablation, PMMA, lab-on-a-chip

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Representação esquemática de um microdispositivo fluídico genérico, visto por cima. a esquerda ilustração explodida de microchip com seus três níveis separado e a direita o microchip montado.....23
- Figura 2: Principais etapas de uma fotolitografia genérica para a microfabricação de dispositivos fluídicos em substratos de vidro, silício ou quartzo. I-substrato com camada metálica depositada; II-deposição de fotorresiste; III-foto-sensibilização do fotorresiste; IV-revelação do fotorresiste; V-corrosão da camada metálica; VI-remoção do fotorresiste; VII-corrosão da camada do substrato e VII-remoção da camada metálica, e VIII-adição de cobertura.25
- Figura 3: Paço-a-paço simplificado de dois métodos distintos para a definição dos canais: (a) o polímero (cinza) rígido é envolto por moldes (pretos) que sob pressão e/ou aquecimento deformam o substrato na região do relevo, em seguida é o substrato é desmoldado e é adicionado a ele, uma tampa.; (b) processo semelhante, porém, o substrato (cinza) é adicionado aos moldes (preto) no estado viscoso e é completamente solidificado durante a prensagem.....28
- Figura 4: Representação energética de átomos excitados e processos de perda de energia.35
- Figura 5: Ilustração dos níveis de energia do laser de CO₂. Onde o nitrogênio excitado transfere sua energia ao CO₂37
- Figura 6: Ilustração do três modos de ablação da LS100. As figuras mostram como seriam as ablações nos modos vetoriais, raster e pontilhado num desenho em forma de T.38
- Figura 7: Parâmetros ajustáveis no equipamento laser. Em destaque dentro do retângulo vermelho estão os principais ajustes das ablações para cada uma das cores na primeira coluna. As colunas indicam a percentagem de potência do laser, a velocidade do suporte da lente, o número de passos, o desvio em milímetros do ponto focal, o modo de ablação e a sétima coluna indica, pelo uso de um asterisco, se o ar de resfriamento será ligado. O restante dos parâmetros ajustáveis são configurações secundárias para outros tipos de utilização do laser.....40
- Figura 8: Fórmula estrutural do ácido acrílico e fórmula estrutural genérica de polímeros acrílicos, onde R representa um átomo de hidrogênio ou uma metila e R' representa grupos alquílicos, nitrílicos, amínicos, halogênicos entre outros.....42
- Figura 9: Corpo-de-prova: as flechas indicam as regiões, direções e sentidos das ablações (as cabeças triangulares das flechas não foram feitas somente indicam o sentido das ablações). Em vermelho, representam as regiões que foram feitos os cortes na peça.....46

Figura 10: (Em cima) fotos das ablações feitas em linhas retas, inclinada e curvas, 3,0 W e 20 mm · s⁻¹. (em baixo) ilustração do corpo-de-prova: os retângulos em azul mostram as regiões no corpo-de-prova de onde foram tiradas as fotos.....47

Figura 11: Representação vetorial da velocidade da base móvel de entrega do laser nos eixos X e Y em preto e o movimento resultante em vermelho: as equações descrevem a soma vetorial em função do tempo e a razão entre as velocidades. Onde a,b e Cte. são constantes, t o tempo e Var uma variável.....48

Figura 12: Vista lateral do PMMA com um único corte (região superior e mais clara) feitos no início (a), no meio (b) e no fim da ablação (c). Potência do laser de 3,0 W, velocidade do suporte da lente 100 mm·s⁻¹ e no ponto focal.49

Figura 13: Fotos de um mesmo canal em diferentes profundidades. (da direita para a esquerda profundidades de 20, 60, 100, 133 e 205 µm aproximadamente).50

Figura 14: Foto panorâmica de um canal a aproximadamente 130 µm de profundidade com as marcas das ablações, potência 1,5 W, velocidade 20 mm·s⁻¹.51

Figura 15: Detalhe dos canais e do material acumulado destes. (a direita) visão de cima do canal (a direita) visão lateral do mesmo canal vista através da parede lateral do PMMA.....52

Figura 16: ablações em diferentes direções e sentidos; A) foto ligeiramente inclinada da ablação feita da direita para a esquerda; B) foto ligeiramente inclinada da ablação feita da esquerda para a direita; C) foto de cima da ablação feita de baixo para cima e o inverso, respectivamente. Profundidade aproximada 0,63 mm e largura 0,28 mm, 3,0 W e 20 mm·s⁻¹; D) Ilustração do corpo-de-prova, os retângulos azuis indicam as regiões fotogravadas.52

Figura 17: Ilustração do processo de ablação num substrato de PMMA. A) vista frontal B) vista lateral.....53

Figura 18: (Em cima) vista superior da região inicial da ablação em diferentes profundidades: da esquerda para a direita 0, 100, 145 e 235 µm respectivamente. (Embaixo) vista superior da região final da ablação em diferentes profundidades. (da esquerda para a direita) Profundidades de 0, 100, 200 e 325 µm respectivamente. O canal foi feito com 1,5 W de potência e 20 mm·s⁻¹ de velocidade.....54

Figura 19: Em cima, fotos das paredes entre dos canais no corpo-de-prova. Largura das paredes 347 µm, 263 µm, 142 µm e 65 µm respectivamente. Embaixo, corpo-de-prova e região onde as fotos foram tiradas (retângulo azul). As larguras das paredes foram projetadas para possuir 500 µm, 400 µm, 300 µm e 200 µm comprimento, respectivamente.55

Figura 20: Condensação de PMMA na superfície do substrato.56

Figura 21: Fotos do cruzamento dos canais fotografadas em diferentes profundidades. (De A a G 0, 50, 100, 150 200, 235 e 305 μm de profundidade). H) As flechas indicam as direções e sentidos das ablações, onde foi feito primeiro a flecha preta depois a azul.57

Figura 22: Fotos do cruzamento dos canais fotografadas em diferentes profundidades. (De A a G 0, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 μm de profundidade). H) As flechas indicam as direções e sentidos das ablações, onde foi feito primeiro a flecha preta depois a azul.58

Figura 23: Fotos do cruzamento dos canais fotografadas em diferentes profundidades. (De A a G 0, 50, 100, 150, 200, 250 e 316 μm de profundidade). H) As flechas indicam as direções e sentidos das ablações, onde foi feito primeiro a flecha preta depois a azul.58

Figura 24: Fotos do cruzamento dos canais fotografadas em diferentes profundidades. (De A a G 0, 100, 150, 200, 250, 290 e 389 μm de profundidade). H) As flechas indicam as direções e sentidos das ablações, onde foi feito primeiro a flecha preta depois a azul.59

Figura 25: Foto A) lateral do losango (retângulo azul no corpo-de-prova na figura B). Feito no modo raster com 3,0 W de potência e 150 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ de velocidade, 0,45 mm de profundidade na laterais e no centro 0,34 mm de profundidade.....60

Figura 26: Canal feito em modo raster no início meio e fim (vistos por cima). O raster foi feito na direção axial, 1,5 W de potência, 150 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ de velocidade, largura do traço projetada 0,09 mm.60

Figura 27: Ilustração da seção transversal do laser ao passar pela lente e da distância focal. Onde w_0 é a menor área da secção de corte.61

Figura 28: Seção de corte dos canais feitos com potência do laser de 28,5 W, velocidade do suporte da lente de 14 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ em diferentes distâncias do ponto focal -5, -7 e -9 mm respectivamente.62

Figura 29: Vista lateral de uma mesmo canal (região mais clara nas imagens) feitos no início (foto A), no meio (foto B) e no fim (foto C) da ablação. Potência do laser de 29,1 W, velocidade do suporte da lente 10 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e distância focal de 60,8 mm.....62

Figura 30: Metodologia para medição das peças; a) ponteira de prova de paquímetro aberto com espaçamento de 175 μm ; b) visão lateral de uma peça de PMMA de 2 mm de espessura.....64

Figura 31: Gráfico da largura dos canais em função da potência de ablação.....65

Figura 32: Gráfico da largura dos canais em função da velocidade de ablação.....66

Figura 33: Gráfico da largura dos canais em função da distância focal de ablação.	67
Figura 34: Gráfico da Profundidade dos canais em função da potência de ablação.	67
Figura 35: Gráfico da Profundidade dos canais em função da potência de ablação.	69
Figura 36: Gráfico da Profundidade dos canais em função da velocidade de ablação.	69
Figura 37: Gráfico da Profundidade dos canais em função da distância focal de ablação.	70
Figura 38: Análises Térmicas do PMMA. (curva preta) TG e (curva azul) DTG de 6,609 g de PMMA sob rampa de aquecimento constante de $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sob fluxo de ar sintético fixado em $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; (curva vermelha) DTA de 103 mg de pó de PMMA, $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de taxa de aquecimento, sob fluxo de ar sintético com vazão de $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.	82
Figura 39: Visão superior em diferentes regiões antes (fotos superiores) e após (fotos inferiores) imersão por um minuto em CH_3Cl .	88
Figura 40: Estruturas utilizadas nos testes de distribuição de pressão. Os valores de p, v e f correspondem, respectivamente, à potência, velocidade e foco do feixe de laser. Da esquerda para a direita, estas estruturas representam situações canal largo para grandes volumes, confluências múltiplas, injetor em duplo T e canal fluídico ladeado por entradas para eletrodos.	90
Figura 41: Mapas de pressão para uma das estruturas apresentadas na Figura 40 em três diferentes condições: (a) pressão de $7,2\text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$, (b) pressão de $15,6\text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$ e (c) pressão de $15,6\text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$ após tratamento com clorofórmio. As figuras d, e e f são as mesmas a, b e c, respectivamente, com uma cópia do desenho usinado como guia para identificação das diferentes regiões. Na figura g, a indicação do sentido de deslocamento do feixe de laser é apresentado. A escala é de 2:1, com exceção da figura g.	92
Figura 42: Mapas de pressão para a estrutura apresentada na Figura 40 utilizando-se a prensa HT3020: (a) utilizando mantas de borracha superior e inferior; (b) similar à condição anterior, porém com o uso de moldura acrílica e (c) prensa sem mantas de borracha.	93
Figura 43: Mapas de pressão para a estrutura apresentada na Figura 40 utilizando-se a prensa HT3020: (a) utilizando mantas de borracha superior e inferior; (b) similar à condição anterior, porém com o uso de moldura acrílica e (c) prensa sem mantas de borracha.	94

Figura 44: Ilustração de um dispositivo fluídico de testes. A região em preto indica onde foi feita uma ablação leve para formação do canal e em azul é a região onde foi feita uma ablação que varou o substrato. (A) As flechas não foram feitas, apenas indicam o sentido da ablação. (B) A ablação do canal é composto por uma se97

Figura 45: Teste de resistência à pressão positiva por dentro do canal; (A) foto de um dos dispositivos vista por baixo com o conector rosqueável acoplado no único orifício de acesso ao canal. (B) foto do manômetro indicando uma pressão de 50 psi dentro do dispositivo (aproximadamente $3,5 \cdot \text{kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$) e no centro, o dispositivo imerso em água para facilitar a visualização de vazamentos.98

Figura 46: Foto da seção transversal dos canais. Os traços vermelhos indicam a linha de fronteira entre a base e a tampa. (A) O canal apresenta uma profundidade de $54 \mu\text{m}$ e $323 \mu\text{m}$ de largura.(B) O canal possui profundidade de $170 \mu\text{m}$ e largura de $150 \mu\text{m}$ 100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
CD	Compact Disc
CE	Eletroforese Capilar
CG	Cromatografia Gasosa
CMYK	Ciano magenta amarelo preto
CP	Carbonato de propileno
CVD	Deposição química por vapor
DEC	Densidade de energia coesiva
DPI	Pontos por polegada
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Derivada Termogravimétrica
FIA	Análise por injeção em fluxo
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta eficiência
Laser	Luz amplificada por emissão estimulada de radiação
LED	Diodo emissor de luz
Maser	Microonda amplificada por emissão estimulada de radiação
PCB	Circuito
PDMS	Polidimetilsiloxano
PE	Polietileno
PET	Polietileno tereftalato
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
RF	Rádio Frequência
Tg	Transição vítrea
TG	Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

atm	atmosfera
cal	caloria
cm	centímetro
fs	fentosegundo
h	hora
Hz	Hertz
J	Joule
kgf	Kilograma força
min	minuto
<i>mL</i>	militro
mm	milímetro
<i>MM</i>	Massa da unidade de repetição do polímero
°C	Grau célsius
Pa	Pascal
psi	Libra por polegada
R	Constante universal dos gases
<i>R</i>	Raio de interação da esfera
s	segundo
T	Temperatura absoluta
UV	Ultravioleta
U_{vap}	Energia de vaporização
V	Volume molar
V	Volt
W	Watt
δ	Parâmetro de solubilidade
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔH	Entalpia
ΔS	Entropia
μm	micrometro
ρ	Densidade polimérica
Φ	Fração volumétrica

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	18
1 INTRODUÇÃO	18
1.1 OBJETIVOS.....	22
CAPÍTULO II.....	23
2 MÉTODOS EMPREGADOS NA MICROFABRICAÇÃO.....	23
2.1 MICROFABRICAÇÃO POR FOTOLITOGRAFIA.....	23
2.1.1 DEPOSIÇÃO E REMOÇÃO NOS SUBSTRATOS.....	25
2.1.2 MÉTODOS PARA A IMPRESSÃO DOS CANAIS.....	26
2.1.3 MÉTODOS DE CORROSÃO	27
2.2 MICROFABRICAÇÃO POR MOLDAGEM.....	27
2.2.1 MODELAGEM A QUENTE	29
2.2.2 MODELAGEM A TEMPERATURA AMBIENTE.....	29
2.2.3 MODELAGEM POR INJEÇÃO	30
2.2.4 MODELAGEM POR FUNDIÇÃO.....	30
2.3 O PROCESSO LIGA.....	31
2.4 MICROFABRICAÇÃO POR ABLAÇÃO A LASER.	31
CAPITULO III.....	33
3 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE ABLAÇÃO A LASER DE DIÓXIDO DE CARBONO E DOS MATERIAIS	33
3.1 INTRODUÇÃO A LASERS	33
3.2 LASERS DE DIÓXIDO DE CARBONO.....	36
3.3 O EQUIPAMENTO DE CORTE A LASER DE DIÓXIDO DE CARBONO.....	37
3.4 O POLI(METACRILATO DE METILA).....	41
3.5 PARTE EXPERIMENTAL: ESCOLHA DO SUBSTRATO.....	44
3.6 CARACTERÍSTICAS QUALITATIVAS DAS ABLAÇÕES A LASER DE CO₂ EM CHAPAS DE PMMA.....	45

3.6.1 CORPO-DE-PROVA.....	45
3.6.2 FUNDO DOS CANAIS.....	49
3.6.3 A BORDA DOS CANAIS.....	51
3.6.4 MATERIAL CONDENSADO NA SUPERFÍCIE.....	55
3.6.5 JUNÇÕES EM FORMA DE “T”	56
3.6.6 ABLAÇÕES NO MODO RASTER.....	59
3.6.7 ABLAÇÕES FORA DA DISTÂNCIA FOCAL.....	61
3.7 CARACTERÍSTICAS QUANTITATIVAS DAS ABLAÇÕES A LASER DE DIÓXIDO DE CARBONO EM CHAPAS DE PMMA.....	62
3.7.1 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DAS DIMENSÕES DOS CANAIS.....	63
3.7.2 ESTUDO DA LARGURA DOS CANAIS.....	64
3.7.3 ESTUDOS DA PROFUNDIDADE DOS CANAIS.....	68
CAPITULO IV.....	71
4 MÉTODOS DE SELAGEM.....	71
4.1 SELAGENS EM SUPERFÍCIES DE QUARTZO, SILÍCIO E VIDRO.....	72
4.1.1 SELAGEM DE POLÍMEROS POR AQUECIMENTO	73
4.1.2 SELAGEM POR ATIVAÇÃO DE SUPERFÍCIE.....	74
4.2 SELAGENS INDIRETAS.....	75
4.2.1 SELAGEM UTILIZANDO MICROONDAS	75
4.2.2 SELAGEM POR LAMINAÇÃO.....	76
4.2.3 SELAGENS COM COBERTURAS ADESIVAS.....	76
4.3 SOLUBILIZAÇÃO DE POLÍMEROS	77
4.4 PARTE EXPERIMENTAL: PROCESSOS DE SELAGEM	81
4.4.1 SELAGEM POR ATAQUE DE SOLVENTE.....	84
4.4.2 SELAGEM POR ATAQUE DE SOLVENTE.....	85
SELAGEM POR TEMPERATURA E PRESSÃO SEM SOLVENTE.....	86
4.4.3 ATMOSFERA DE CLOROFÓRMIO.....	86

4.4.4	TESTE DE ATAQUE DO SOLVENTE.....	87
4.5	TESTES DE DISTRIBUIÇÃO DE PRESSÃO DURANTE O PROCESSO DE SELAGEM.....	89
	CAPÍTULO V.....	96
5	CARACTERÍSTICAS DOS CANAIS.....	96
5.1	PRÁTICA DE MICROFABRICAÇÃO.....	96
5.2	TESTES DE PRESSÃO DENTRO DOS CANAIS.....	98
5.3	SEÇÃO TRANSVERSAL DE UM CANAL.....	99
	CAPÍTULO VI.....	101
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	101
6.1	MICROFABRICAÇÃO.....	101
6.2	A ABLAÇÃO A LASER DE CO ₂ E MICRODISPOSITIVOS DE PMMA	102
6.3	MÉTODOS DE SELAGEM	102
6.4	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	103
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
	SÚMULA CURRICULAR.....	110

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, presenciamos uma revolução que mudou perfil social e comportamental de grande parte da população mundial. Trata-se da revolução eletrônica, presente no dia-a-dia na forma de instrumentos de uso pessoal e profissional, como telefones celulares, microcomputadores, maquinários industriais de automação, equipamentos hospitalares, entre outros. Isso tudo só foi possível, graças aos avanços conquistados pela fabricação de microdispositivos. Diversas áreas do conhecimento se beneficiam de seus produtos e subprodutos, sobretudo dos conhecimentos adquiridos. E na química analítica não é diferente. Desde os trabalhos de Terry *et al.*[1] (considerados os pioneiros na microfabricação de dispositivos fluídicos), a pesquisa na área da microfabricação cresce num ritmo tão acelerado quando a revolução eletrônica. Hoje, contamos com diversas revisas indexadas especializadas em microfabricação (*Nano Lettes*, *Lab-on-a-chip*, *Small*, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, entre outros).

Os benefícios da miniaturização já são muito bem conhecido por parte dos químicos. Foram aplicados na redução de equipamentos e componentes analíticos, como colunas capilares em técnicas de Eletroforese e Cromatografias e diminuição de eletrodos em eletroanalítica. A miniaturização das colunas em técnicas de separação permitiu melhor troca de calor e, portanto, melhor estabilização de temperatura. Além disso, a redução de tamanho e peso do equipamento como um todo, possibilita maior mobilidade, redução do consumo de amostras, solventes e reagentes, aumento da frequência analítica, redução dos custos, menor exposição a agentes nocivos etc.

A microfabricação permite muito mais do que a simples compactação de sistemas já existentes; permite acoplar diferentes etapas de um processo analítico como preparo de amostra, injeção, mistura, separação e detecção ou adicionar funcionalidades como análises em paralelo. Dessas idéias surgiram os termos *lab-on-a-chip* e μ -TAS (*Micro Total Analysis System*) como uma proposta para a elaboração de microdispositivos que contemplam todas as etapas de um processo analítico.

O futuro é promissor. O interesse pela microfabricação em química analítica só tem aumentado e à medida que novas estratégias vem sendo elaboradas, abre-se o caminho para a nanofluídica: um campo ainda não muito bem explorado.

Tudo isso começou no início da década de 1970. Terry e colaboradores desenvolveram um cromatógrafo a gás (CG) miniaturizado, como parte de seu projeto de doutorado. O sistema foi elaborado utilizando uma tampa de vidro Pyrex, um disco de silício como substrato, fotolitografia e corrosão química para esculpir os canais. O μ -CG possuía 5 cm de diâmetro, uma coluna de separação de 1,5 metros comprimento com seção transversal de 200 μ m de largura por 30 μ m de profundidade e um detector de condutividade térmica, que foi construído em outro substrato e depois adicionado ao μ -CG. Eles demonstraram o método com a separação de nitrogênio, n-pentano, 3-metilpentano, n-hexano/clorofórmio (houve sobreposição), 2,4-dimetil pentano, 1,1,1-tricloroetano, ciclohexano e n-heptano. [1]

Embora esse sistema aumentasse a frequência analítica, a microfabricação em química analítica ficou praticamente estacionada, se concentrando apenas na fabricação de microbombas, microválvulas e miniaturização de detectores.

Na década de 1990, Manz *et al.* [2] construíram um μ -HPLC, utilizando a técnica de fotolitografia em um substrato quadrado de silício de 5 mm de aresta e 0,4 mm de espessura e tampa de vidro pirex quadrada de 6 mm de aresta e 1 mm de espessura. Ele continha uma coluna tubular aberta de 15 cm de comprimento por

6,0 μm de largura e 2,0 μm de profundidade, detector condutométrico e conexões para o acoplamento de bomba e válvulas externas de um cromatógrafo convencional. Eles obtiveram eficiência de 8.000 e 25.000 pratos teóricos em 1 e 5 minutos, respectivamente.

Em 1992, foi apresentado ao mundo um $\mu\text{-CE}$ (*Capillary Electrophoresis* – Eletroforese Capilar). Os canais foram fabricado em vidro, usando fotolitografia, com dimensões 150 mm por 40 mm com 10 mm de espessura. Ele possuía dois canais com 30 μm de largura por 10 μm profundidade e outro canal com 1 mm de largura por 10 μm de profundidade, detector por fluorescência induzida por laser localizado a 6,5 cm do ponto de injeção. Os autores demonstraram o método separando duas amostras fluorescentes (20 μM de fluorescina e de calceína). Para promover a separação, foi aplicado 3,0 kV nos eletrodos, separado a 13 cm de distância um do outro, tampão Tris/Borato 50 μM , injeção eletrocinética 500 V por 3 segundos. O tempo de migração foi de 3 e 5 minutos para a calceína e fluorescina, respectivamente. [3]

Deste os primórdios da eletrônica até os dias de hoje o silício reina absoluto como substrato na indústria eletrônica devido a suas propriedades, mas estas características não são necessárias, ou mesmo desejáveis, à microfluídica. O silício não é transparente o que dificulta a sua aplicação em técnicas espectrométricas, possui condutividade relativamente elevada e por ter um sofisticado processo de purificação, ele também é muito custoso. Então, buscou-se outros materiais como vidro e quartzo e posteriormente polímeros, o que trouxe diversos benefícios.

Com os polímeros, a microfluídica deu um salto, pois reduziu drasticamente os custos e permitiu a ausência de sala-limpa. Como consequência, ampliou-se, em muito, o número de laboratórios capacitados a microfabricar.

Os métodos de confecção em polímeros mesclam as técnicas tradicionais de microfabricação (fotolitografia) com a tecnologia já muito bem estabelecida na

indústria plástica (modelagem por aquecimento e pressão, por injeção e polimerização *in situ*).

Polímeros são mais baratos, menos frágeis e mais fáceis de se manipular, quando comparados com os métodos tradicionais, possuem uma variedade de propriedades físicas e químicas de interesse à microfabricação, como boas propriedades ópticas, possibilidades de derivatização, flexibilidade e biocompatibilidade.

Outra técnica que ganhou destaque foi a utilização de laser. Ela surgiu com as técnicas tradicionais de microfabricação para sensibilizar os filmes de fotorresiste com o auxílio de máscaras. Mas logo se percebeu que poderia acoplá-la a sistemas automáticos de entrega da radiação laser, permitindo a impressão direta sobre os filmes de substratos poliméricos.

O sistema laser com módulos programáveis de entrega de laser dispensa o uso de máscaras e filmes protetores. Uma vez, que os feixes são estreitos o suficiente para produzir ablações pontuais. A profundidade dos canais é determinada pela dose de radiação incidida numa determinada área do substrato. Isso permite confeccionar estruturas milimétricas e micrométricas em uma única etapa.

A microfabricação de dispositivos fluídicos é uma ciência relativamente nova e, portanto, possui diversos desafios. Esses problemas serão solucionados através de muitos estudos e testes de novos conceitos. E como será visto mais adiante, a ablação a laser de CO₂ em substratos poliméricos é uma boa alternativa como um método de prototipagem rápida, versátil e barata – quando comparada aos métodos tradicionais.

1.1 OBJETIVOS

Estudar a utilização de um sistema de ablação a laser de CO₂ para a microfabricação em poli(metacrilato de metila).

Desenvolver métodos de construção de microdispositivos fluídicos voltados à química analítica.

Caracterizar os dispositivos microfluídicos desenvolvidos.

CAPÍTULO II

2 MÉTODOS EMPREGADOS NA MICROFABRICAÇÃO

Neste capítulo são apresentados os principais métodos de microfabricação de componentes fluidicos. Para um maior aprofundamento do assunto, o leitor poderá consultar os artigos de revisão [4-11] e os livros texto [12,13].

Mesmo que existam uma grande variedade de materiais e processos para a confecção de microdispositivos fluidicos, pode-se pensar na maioria dos microdispositivos fluidicos como sendo compostos por três partes: uma Base; que confere sustentação mecânica ao dispositivo; uma camada intermediária, que contém relevos que definem as margens dos canais e uma cobertura com furos, por onde solventes, reagentes, amostras e detector serão introduzidos, como mostrado na figura 1.

Figura 1: Representação esquemática de um microdispositivo fluido genérico, visto por cima. a esquerda ilustração explodida de microchip com seus três níveis separado e a direita o microchip montado

2.1 MICROFABRICAÇÃO POR FOTOLITOGRAFIA

A fotolitografia foi a primeira técnica utilizada para construção de dispositivos microfluídicos. E foi uma adaptação das primeiras etapas de fabricação industrial de processadores e microcomponentes eletrônicos.

O método consiste em corroer somente algumas regiões específicas do substrato. Após a corrosão, o substrato apresentará sulcos, que serão os canais depois de cobertos.

A figura 2 ilustra um procedimento genérico que pode ser empregado em diferentes substratos, mudando-se poucos passos. Primeiramente, o substrato deve ser limpo com água e detergente, solventes orgânicos (isopropanol ou acetona) e com uma solução altamente oxidantes como $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$. Em seguida, uma fina camada de metal é depositada sobre a superfície do substrato por evaporação térmica (figura 2 I). Sobre a camada metálica é fixada a uma camada de fotorresiste por *spin coating* (figura 2 II). Uma máscara (de fotolito, ou Cr/Au) é posicionada entre o fotorresiste e o gerador de ondas eletromagnéticas (laser ou Luz UV, ou raio-X) ou de feixe de elétrons. (figura 2 III). O polímero depois de exposto é revelado (figura 2 IV). A camada exposta do metal é corroída quimicamente (KI/I_2 , HCl/HNO_3 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, entre outros) como ilustrado na figura 2 V. Após a corrosão do substrato por via úmida ou via seca (figura 2 VI), segue-se a remoção da camada metálica (figura 2 VII) e por fim a fixação da tampa por aumento de temperatura acima de 500 °C.

Figura 2: Principais etapas de uma fotolitografia genérica para a microfabricação de dispositivos fluidicos em substratos de vidro, silício ou quartzo. I-substrato com camada metálica depositada; II-deposição de fotorresiste; III-foto-sensibilização do fotorresiste; IV-revelação do fotorresiste; V-corrosão da camada metálica; VI-remoção do fotorresiste; VII-corrosão da camada do substrato e VIII-remoção da camada metálica, e VIII-adição de cobertura.

2.1.1 DEPOSIÇÃO E REMOÇÃO NOS SUBSTRATOS

As etapas I e II (figura 2) envolvem as adições de finos filmes metálicos, poliméricos ou camadas de óxido. Espera-se que essas camadas possuam propriedades dual: sejam altamente resistentes em algumas etapas e já em outras, sejam facilmente removeis. Devem ser finas, para não aumentar o tempo de reação e gastar reagentes.

Como dito anteriormente, o processo é iniciado pela adição de uma fina primeira etapa metálica que recobre totalmente e uniformemente a superfície do substrato. Geralmente é feita a deposição inicial de cromo para aumentar a aderência de uma camada de ouro. Elas podem ser depositadas por vaporização química ou física.

O processo de deposição química por vapor (CVD – *chemical vapor deposition*) é basicamente uma reação química entre o composto volátil do material a ser depositado com vapores de outros gases, formando um composto não-volátil que, por isso, se deposita na superfície do substrato.

Após as etapas de corrosão o fotorresiste restante pode ser removido com solventes orgânico enquanto as camadas metálicas são removidas repetindo-se os processos corrosivos

2.1.2 MÉTODOS PARA A IMPRESSÃO DOS CANAIS

Na etapa III (figura 2) é que serão delimitados os locais a serem corroídos, formando os canais e outras possíveis estruturas.

Para polimerizar somente os locais desejados, utiliza-se uma máscara com os desenhos da estrutura proposta. A máscara é feita de fina placa de vidro (transparente para UV próximo) ou quartzo (transparente para o UV profundo) extremamente plana e com boas propriedades ópticas. O desenho é feito em crômio, empregando-se os mesmos métodos fotolitográficos.

Como alternativa, pode-se empregar máscaras de fotolito, uma vez que são mais baratas e rápidas de serem feitas, embora sua resolução seja cerca de 30 vezes inferiores, ou ainda, pode-se substituir a camada de crômio por toner sendo fixados termicamente [14].

O fotorresiste é um material polimérico que sofre mudança de solubilidade quando exposto à radiação. Ele pode sofrer reticulação tornando-se insolúvel. Ao material deste tipo, dá-se o nome de fotorresiste negativo. Para os materiais que sofrem fotodegradação e se tornam solúveis, dá-se o nome de fotorresiste positivo. Na ilustração da figura 2, foi utilizado um fotorresiste positivo. Os adjetivos positivo e negativos vêm da comparação com a estrutura gerada e não de outras propriedades físico-químicas. Se os canais gerados nos substratos coincidem com os canais desenhados na máscara, ele é positivo; caso contrário, negativo.

O fotorresiste é geralmente depositado por técnicas de *spin coating*. No *spin coating*, o substrato é fixado sobre uma base giratória e uma determinada quantidade

de líquido é adicionada sobre o substrato no centro do eixo de rotação. Em seguida, o sistema é rotacionado e, por força centrífuga, o líquido é espalhado uniformemente por toda a superfície.

2.1.3 MÉTODOS DE CORROSÃO

As camadas expostas no substrato (epatas VI e VII da figura 2) podem ser corroídas quimicamente por via úmida ou seca.

Por via úmida, é adicionado KI/I_2 , HCl/HNO_3 para remoção de camadas de ouro e $K_3Fe(CN)_6$ ou $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ para a remoção de camadas crômio (figura 2 V). Silício pode ser corroído por via úmida com HF/NH_4F ou HF/HNO_3 . O HNO_3 oxida o silício formando o seu óxido. Já o HF reage com o óxido de silício formado.

Por via seca, o silício por ser oxidado por plasmas halogenados. O hexafluoreto de enxofre é muito usado, podendo ser misturado com outros gases como argônio e hidrogênio. O método de corrosão por plasma ou em inglês *plasma etching* é uma técnica de microfabricação em que se recobre regiões desejadas do substrato com material apropriado. As áreas desprotegidas são corroídas pelo plasma. Os mecanismos das reações ainda não são muito bem compreendidos, mas sabe-se que é por via radicalar. De maneira geral, esta técnica apresenta melhores resultados que as por via úmida.

2.2 MICROFABRICAÇÃO POR MOLDAGEM

Em todos os processos de moldagem são empregados polímeros como substratos. Os polímeros, no estado sólido (figura 3A) ou líquido viscoso (figura 3B), são prensados entre moldes. Esses moldes possuem relevos, cujo o formato é o

negativo da estrutura desejada. Após a pressão, os polímeros adquirem a contra-forma da matriz.

Figura 3: Paço-a-paço simplificado de dois métodos distintos para a definição dos canais: (a) o polímero (cinza) rígido é envolto por moldes (pretos) que sob pressão e/ou aquecimento deformam o substrato na região do relevo, em seguida é o substrato é desmoldado e é adicionado a ele, uma tampa.; (b) processo semelhante, porém, o substrato (cinza) é adicionado aos moldes (preto) no estado viscoso e é completamente solidificado durante a prensagem.

Os moldes normalmente são feitos também por métodos fotolitográficos, seguindo o mesmo procedimento descrito na seção anterior (pág. 25). A diferença é a forma da estrutura fotolitografadas, que possui a imagem inversa do dispositivo.

Devido à fragilidade e custo do vidro, do silício e do quartzo. Diversos pesquisadores buscam substituí-los por outros materiais como metal e outros polímeros.

Polímeros, podem ser classificados de diversas formas distintas. Levando-se em conta a estrutura espacial (isotático, atático, sindiotáticos), a natureza da cadeia (homogênea, heterogênea), a ocorrência (natura, sintética), ao tipo de cadeia (ramificado, linear, reticulado), o comportamento mecânico (fibras, resinas, plásticos, borrachas ou elastômeros), entre outros. Para o propósito deste trabalho, a melhor classificação é quanto sua característica física frente ao aquecimento.

Termoplásticos, são polímeros sólidos a temperatura ambiente que permitem serem moldados inúmeras vezes quando aquecidos. Já os termofixos, uma vez polimerizados, não possuem esse comportamento.

2.2.1 MODELAGEM A QUENTE

Esta é uma técnica relativamente rápida e simples para a replicação de canais em termoplásticos. O material a ser moldado e os moldes, normalmente de silício ou de metal, são aquecidos acima da temperatura de amolecimento do polímero. Com o aquecimento, as cadeias polimérica adquirem energia suficiente para se locomoverem umas em relação às outras, e assim, com a pressão aplicada, molda-se de acordo com a estrutura de relevos do gabarito. Após um determinado período, o conjunto é esfriado a uma temperatura abaixo da transição vítrea (T_g) e desmoldado.

Como um método alternativo, Fiorini et al. [15] substituíram os moldes convencionais por poliéster um polímero termofixo resistente a pressões moderadas e altas temperaturas. Eles demonstraram o método moldando peças de PMMA. As peças de PMMA foram moldadas a quente, com aplicação de pressão de aproximadamente 1,7 MPa. Com temperatura entre 145 °C e 155 °C, durante 30 minutos.

2.2.2 MODELAGEM A TEMPERATURA AMBIENTE

Xu et al. [16] numa variante do processo descrito acima, modelou uma superfície de PMMA com estampagem a temperatura ambiente. Foi aplicada uma pressão ainda maior, de 3 a 18,6 MPa em substituição ao aquecimento. O PMMA foi pressionado sobre duas superfícies de silício e posteriormente vedado com uma

cobertura de PDMS (polidimetilsiloxano). Como não envolve aquecimento, esta técnica é mais rápida que a moldagem a quente.

Já Sun *et al.* expuseram a superfície do PMMA ao ataque de acetonitrila por dois minutos, em seguida, pressionaram a superfície do PMMA tratada, ainda úmida, contra uma matriz de SU-8 fotolitograficamente confeccionada sobre vidro por 10 minutos. Isso moldou o PMMA. em seguida, selaram com uma tampa de PMMA também atacada por dois minutos. [17]

2.2.3 MODELAGEM POR INJEÇÃO

Essa técnica é umas das mais conhecidas para a modelagem de polímeros em processos da indústria plástica. Grânulos de polímeros são previamente fundidos e injetados sob alta pressão em moldes e após a solidificação, o substrato é desmoldado. Essa técnica é limitada pelo fato de depender do tipo de molde e polímero utilizado.

2.2.4 MODELAGEM POR FUNDIÇÃO.

Microfabricação por fundição (*Casting* em inglês) é uma das técnicas mais baratas para a confecção de *microchips*. O pré-polímero e o catalizador são misturados e derramados na matriz, são aquecidos em banho quente ou expostos a radiação UV (365 nm) para acelerar as reações e lá permanecem até completa polimerização (de 4 – 6 horas com o auxílio de radiação UV e 11 a 12 horas sob aquecimento). Em ambos os casos para desmoldar a montagem pode ser imersa em banho de ultrassom.

Um método simples, rápido e barato de fabricação de matriz, para modelagem de PDMS por fundição foi proposto Tan e colaboradores [18]. Com uma

fotocopiadora, foi feita uma impressão dos desenhos dos canais em uma folha plástica. Os relevos gerados serviram de molde para a fundição de pré-polímero de PDMS. O conjunto foi aquecido a 65 °C por 1 hora. Então, o substrato foi furado e selado à uma superfície de vidro. O canal possuía 55 mm de comprimento, 200 µm de largura e 12 µm de profundidade.

2.3 O PROCESSO LIGA

O nome LIGA vem do alemão, *Lithographie, Galvanic and Abformung* (Litografia, Galvanização e Modelagem) e como o nome sugere é feito em três etapas, a litografia, a galvanoplastia e a moldagem. Ou seja, segue o mesmo procedimento da fotolitografia. Só que a etapa de corrosão da camada metálica (figura 2 IV) é substituída pela eletrodeposição de uma camada metálica, na parte revelada do fotorresiste. Normalmente a galvanização é feita com níquel ou ligas deste. Após a remoção do fotorresiste, optem-se uma matriz para moldagem.

2.4 MICROFABRICAÇÃO POR ABLAÇÃO A LASER.

Na ablação por radiação a laser UV, pequenos pulso de radiação laser são direcionados à superfície do substrato. A radiação UV tem energia suficiente para quebrar ligações em uma área focal extremamente pequena. Isto ocasiona um grande aumento localizado de pressão, gerando pequena e locais explosões.

Uma solução um pouco menos custosa e bastante emprega é a substituição de laser de UV por laser infravermelho. O Laser de CO₂ emite radiação eletromagnética com comprimento de onda na região do Infravermelho (10,6 µm), interagindo com as ligações C-C , C-O e C-N, o que o torna apropriado para virtualmente todo tipo de material orgânico. A energia transferida pelo laser aquece

localmente o substrato, provocando sua fusão, ebulição e vaporização. O laser de CO₂, por ter um comprimento de onda maior que o de UV, produz uma largura mínima de canais também maior: da ordem de 100 µm.

A desvantagem dos métodos de microfabricação baseado em laser é que a radiação do laser provoca alterações físico e/ou químicas nas vizinhanças das ablações, podendo dificultar a selagem ou até mesmo inviabilizando-a. E além disso, em muitos casos o perfil da seção transversal das ablações é gaussiana, não dando muita flexibilidade enquanto a isso.

CAPITULO III

3 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE ABLAÇÃO A LASER DE DIÓXIDO DE CARBONO E DOS MATERIAIS

Neste capítulo, é dada uma breve introdução sobre os dispositivos lasers, abordando seus principais componentes e modelo teórico. Para uma maior aprofundamento sobre o assunto, o leitor poderá consultar as referências [19,20]

Devido à especificidade do sistema de ablação a laser utilizado durante este trabalho, há um tópico descrevendo algumas características do equipamento, com o objetivo de elucidar a parte experimental. Por último, é discutido diversos ensaios qualitativos e quantitativos dos canais em PMMA.

3.1 INTRODUÇÃO A LASERS

Os equipamentos de laser são emissores de ondas eletromagnéticas semelhante a qualquer outra fonte de radiação eletromagnética. Contudo, a radiação eletromagnética do laser é altamente colimada, coerente e energética. A radiação laser percorre grandes distâncias sem perda significativa de energia e podem ser facilmente focalizadas em pequenas áreas de dimensões micrométrica ou menores. Instrumentalmente, são constituídos por um meio ativo, por dois espelhos e por uma fonte de bombeamento.

A radiação laser é produzida através de um processo conhecido como emissão estimulada de radiação, a qual foi uma hipótese proposta por Albert Einstein, inspirados em trabalhos do Max Planck sobre as propriedades quânticas das ondas eletromagnéticas. Mas somente com os trabalhos de Townes e Shawlow, em 1957, é que se conseguiu construir um equipamento capaz de gerar tais emissões. Como o equipamento construído por eles emitia na frequência de microondas, a este

equipamento foi dado o nome de Maser (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) em português amplificação de microonda por emissão estimulada radiação.

O Laser é um acrônimo em inglês para *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* ou *amplificação de luz por emissão estimulada de radiação*. Ele só foi concebido em 1960 por Miaman. Ele utilizou um cristal de rubi como meio ativo e uma lâmpada pulsada de xenônio para estimular a emissão da radiação laser no cristal.

O princípio físico do laser pode ser explicado pelo modelo quântico. Neste modelo quântico, a eletrosfera atômica é dividida em diferentes níveis energéticos discretos. Já os elétrons podem se movimentar livremente para cada um desses níveis mediante a absorção ou emissão de energia. Sempre que um elétron passar para um nível energeticamente maior, foi porque houve absorção de energia pelo átomo, caso contrário, houve emissão de energia. Para que essa movimentação ocorra, a quantidade de energia absorvida ou emitida deve ser exatamente igual à diferença de energia entre os dois níveis transladados. Levando-se em conta somente a energia devido à posição dos elétrons, o estado fundamental é o estado de menor energia do átomo e o restante dos estados são estados excitados.

Na figura 4 o elétron está representado como um ponto, os níveis energéticos como traços, as flechas indicam as opções possíveis para a movimentação do elétron. Quanto mais alto está o traço, mais energético é o correspondente nível. A figura não está em escala e as letras E_0 , E_1 , E_2 , E_3 e E_4 são nomes arbitrários. Ela representa os dois tipos de processos que podem ocorrer com átomos excitados, a perda de energia espontânea e por emissão estimulada. A figura 4A representa um átomo excitado (no nível E_4) que possui quatro níveis energéticos de menor energia para a translação do elétron. Preferencialmente, o elétron irá para o menor nível (E_0)

em intervalos de tempo de fentosegundos a centenas de nanosegundo na fluorescência.

Figura 4: Representação energética de átomos excitados e processos de perda de energia.

A ilustração na figura 4B mostra um processo espontâneo, onde o elétron foi do nível E_4 para o E_2 (ele poderia ter ido para qualquer um), com consequência foi liberado um fóton com energia igual à diferença entre os níveis $E_4 - E_2$. A emissão espontânea é incoerente, ou seja, fora de fase e multidirecional.

Na figura 4C é ilustrado a emissão estimulada. O átomo, quando ainda estava excitado, foi atingido por um fóton de energia exatamente igual à diferença de energia entre o nível excitado que ele se encontra e um dos níveis inferiores (no caso foi o nível E_2). Consequentemente, o fóton incidente provocou a antecipação da emissão de um fóton e a passagem do elétron para o nível correspondente sem que fosse absorvido. O mais importante é que tanto o fóton incidente quanto o estimulado tem a mesma fase e direção. Portanto, ocorreu uma amplificação da luz por emissão estimulada da radiação.

Mas para que ocorra a emissão estimulada é preciso ter disponibilidade de átomos no estado excitado, e quando o número de átomos no estado excitado ultrapassa o número de átomos no estado fundamental é dito que houve inversão de população.

Para promover a inversão de população, é necessário o fornecimento de energia. Este fornecimento pode ser feito óticamente (com pulsos intensos de lâmpadas flash, por exemplo), por descargas elétricas e até mesmo outros lasers.

O meio ativo é composto pelo elemento químico fluorescente que emite a radiação laser. Eles podem ser sólidos (YAG, Ruby), líquidos (rodamina e curamina), gasosos (HeNe, N₂, CO₂) e semi-condutores (laser de Diodo, AsGaAl, AsGa).

O meio ativo fica confinado entre dois espelhos paralelos (planos ou côncavo) um de frente para o outro. Um destes espelhos é semitransparente, o que permite a saída de parte da radiação. Esta configuração, faz com que todo fóton emitido perpendicularmente aos espelhos sejam refletidos muitas vezes e o restante dos fótons sejam perdidos. Como a emissão estimulada é direcional (tanto o fóton incidido como o emitido têm a mesma direção), haverá a amplificação das emissões somente numa direção cada vez que os fótons passem pelo meio ativo.

3.2 LASERS DE DIÓXIDO DE CARBONO

Os Laser de CO₂ emitem radiação eletromagnética na região do infravermelho (IR – *Infrared*): aproximadamente 10,6 μm, uma radiação capaz de interagir com diversos compostos orgânicos. Quando comparado com outros lasers, este possui uma potência média alta e boa eficiência energética.

O laser de CO₂ é produzido a partir de uma mistura de três gases. O dióxido de carbono (de 10 a 20%), nitrogênio (de 10 a 20%) e hélio (de 70 a 80%).

O gás nitrogênio é utilizado para inverter a população de elétrons no CO₂. O N₂ é excitado por uma descarga elétrica no tubo de plasma. O nitrogênio transfere a sua energia por colisões com o CO₂ (figura 5). Essa transferência de energia só ocorre devido à coincidência dos níveis vibracionais do nitrogênio com os níveis de estiramento assimétrico do dióxido de carbono.

O CO_2 sofre dois processos de relaxação, liberando fótons com comprimento de onda por volta de $10,6\ \mu\text{m}$ e $9,6\ \mu\text{m}$. Contudo, o perfil de emissão é alargado (de $9,2\ \mu\text{m}$ a $11,02\ \mu\text{m}$) devido aos vários modos rotacionais do CO_2 .

Figura 5: Ilustração dos níveis de energia do laser de CO_2 . Onde o nitrogênio excitado transfere sua energia ao CO_2 .

O hélio tem dupla função; garantir que o CO_2 volte para o estado fundamental, pois somente a partir do estado fundamental o CO_2 pode ser excitado pelo nitrogênio. O hélio também funciona como transportador de calor para as paredes do tubo de descarga.

3.3 O EQUIPAMENTO DE CORTE A LASER DE DIÓXIDO DE CARBONO

O equipamento utilizado para promover as ablações e cortes no presente trabalho foi uma cortadora laser *L-Solution 100 (LS100)* da Gravograph. Internamente este sistema laser possui um tubo de plasma acoplado a um gerador de radio frequência, uma base móvel XY de entrega do laser.

O feixe laser sai do tubo laser, passa por um expansor, passa por dois conjuntos de espelhos e por uma lente de $50,8\ \text{mm}$ de distância focal. Tanto os espelhos como a lente estão fixados a uma base móvel, que permite o movimento em duas direções. O feixe laser sai do tubo com diâmetro de feixe de

aproximadamente 3,5 mm e após a passagem pela lente, o feixe passa a possuir um diâmetro de aproximadamente 0,125 mm.

A LS100 possui três modos de fazer as ablações: o modo vetorial, o modo *raster* e o modo pontilhado. A figura 6 ilustra como seria a ablação de um “T” nos três diferentes modos. No modo vetorial, o laser faz apenas dois movimentos para formar a letra T. No modo *raster*, o laser hachura a área do desenho fazendo movimentos de ida e volta. O modo pontilhado é semelhante ao modo vetorial porém o laser é pulsado.

Figura 6: Ilustração dos três modos de ablação da LS100. As figuras mostram como seriam as ablações nos modos vetoriais, *raster* e pontilhado num desenho em forma de T.

A área útil para a ablação é de 460 mm x 305 mm por 145 mm de profundidade máxima. A máxima velocidade no modo *raster* é de $1500 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ e no modo vetorial é de $200 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. A precisão nos eixos X e Y é de 0,2 mm, a repetibilidade das gravações possuem erros menores que 0,05 mm e a potência máxima do laser é de 30 W.

A programação do LS100 é semelhante à programação de uma impressora comum, ou seja, é projetado um desenho num editor de imagens e enviado para a LS100 como se fosse uma impressora. A LS100 por sua vez, tenta reproduzir os desenhos, ligando e desligando o laser nas regiões desejadas, assim como uma impressora varia com a tinta.

De maneira geral, um desenho é um conjunto de reta e curvas. A LS100 interpreta desenhos vetoriais como retas e curvas com largura máxima de 0,1 mm o restante será interpretado como *raster*.

A princípio, qualquer editor gráfico pode se comunicar com a LS100 e solicitar que ela faça ablações no modo *raster*. Contudo, somente alguns editores são capazes de solicitar desenhos vetoriais (o fabricante não especifica quais).

Para os trabalhos descritos aqui, foi utilizado o programa *Corel Draw 12* (*Corel Corporation – versão 12.0.0.458 – 2003*). Que além de permitir acessar todos os recursos disponíveis no equipamento laser, permite mudar a ordem e sentido dos desenhos.

Mudar a ordem das ablações sem ter que redesenhar todo o projeto trás grande economia de tempo e diminuição de erros de ablações. Uma vez que, permite desvincular a lógica de criação com da ablação.

A figura 7, mostra a janela do *driver* (nome genérico para programas que viabilizam a comunicação com impressoras, mouses. monitores etc.) da LS100. Nela contém muitos parâmetros ajustáveis, alguns são específicos dos equipamentos (da LS100 e de outros equipamentos do mesmo fabricante), outros do tipo de trabalho (ablações em carimbo, madeira, em superfícies cilíndricas), e a do ajuste dos cortes. Somente este último sofreu alterações no decorrer deste trabalho e esses parâmetros estão em destaque (retângulo vermelho) na figura 7.

Figura 7: Parâmetros ajustáveis no equipamento laser. Em destaque dentro do retângulo vermelho estão os principais ajustes das ablações para cada uma das cores na primeira coluna. As colunas indicam a percentagem de potência do laser, a velocidade do suporte da lente, o número de passos, o desvio em milímetros do ponto focal, o modo de ablação e a sétima coluna indica, pelo uso de um asterisco, se o ar de resfriamento será ligado. O restante dos parâmetros ajustáveis são configurações secundárias para outros tipos de utilização do laser.

O laser é capaz de processar 8 tipos diferentes de cores em um desenho. E para cada uma dessas cores é possível ajustar, independentemente, diferentes parâmetros no laser como, potência de corte, velocidade da base de entrega de laser, número de passos, distância focal, modo de ablação e ligar ou deligar o fluxo de ar (figura 7).

As cores que a LS100 consegue interpretar são preto, vermelho verde, amarelo, azul, magenta, ciano e laranja de acordo com a codificação no padrão

CMYK[‡]. Caso o projeto contenha outras cores, a LS100 usará a cor que mais se assemelhar.

A LS100 segue uma ordem para fazer as ablações em desenhos que possuem diferentes traços, cores e modos de funcionamento. Primeiramente ela fará todos os desenhos no modo *raster* e depois no modo vetorial. Para cada modo de funcionamento, ela seguirá o critério de cor (na seguinte ordem preto, vermelho, verde, amarelo, azul, magenta, ciano e laranja). E para cada cor, a LS100 obedecerá a mesma ordem dos traços feitos pelo projetista.

3.4 O POLI(METACRILATO DE METILA)

Historicamente, o polímero acrílico é um nome genérico para os polímeros derivados do ácido acrílico, como sumarizado na figura 8, onde o grupo R representa um átomo de hidrogênio (para o ácido acrílico) ou um grupo metila (para o ácido metacrílico) e o R' representa um átomo de hidrogênio ou grupos alquílicos, amínicos, halogênicos, nitrílicos entre outros [21,22].

[‡] CMYK é a abreviatura de ciano (*Cian*) magenta (*Magenta*) amarelo (*Yellow*) e preto (*Key* ou *Black*) é um padrão de codificação de cores muito usada por gráficas e editoras para impressão de imagens coloridas em papel. Baseia-se no princípio que se misturar pigmentos com as três cores CMY em diferentes proporções é possível reproduzir quase todo o espectro de cores visíveis. A adição do preto (*Key*) é devido a diversas razões, entre elas é que: a mistura 1:1:1 de CMY não gera um preto puro; é mais barato produzir pigmentos pretos do que misturar os três; a adição de excesso de pigmento pode danificar o papel e/ou reduzir a qualidade das impressões.

Figura 8: Fórmula estrutural do ácido acrílico e fórmula estrutural genérica de polímeros acrílicos, onde R representa um átomo de hidrogênio ou uma metila e R' representa grupos alquílicos, nitrílicos, amínicos, halogênicos entre outros.

O acrilato de metila foi primeiramente sintetizado por Caspary e Tollens em 1873. Sete anos depois, Kahlbaum reportou a sua polimerização e Fittig, no mesmo ano, reportou a polimerização do metacrilato. Estes polímeros despertaram a atenção do químico e empresário alemão Otto Röhn, que os estudou durante seu doutorado e por toda sua vida. Somente por volta de 1930, o PMMA foi sintetizado por Hill e Crawford na Inglaterra e independentemente por Bauer e Röhn na Alemanha. [22-25]

Devido à sua rigidez e cristalinidade, o PMMA logo de início despertou grande interesse industrial. Principalmente a indústria bélica que se preparava para a segunda Guerra Mundial. O PMMA foi muito utilizado em muitos setores em substituição ao vidro, como um tipo de vidro mais seguro ou orgânico. Como por exemplo, em aviões de combate.

Industrialmente, chapas de PMMA são comumente confeccionadas por dois tipos de processos, o de fundição (*casting em inglês*) e a extrusão. Tanto polímeros termofixo quanto termoplásticos podem ser fabricados por fundição. Os acrílicos *cast* (como são popularmente conhecidos, fazendo uma alusão ou processo de fabricação) possuem um melhor acabamento, qualidade de brilho, resistência

mecânica, menor distorção óptica e menor encolhimento sobre aquecimento (1,5 %). No modo de fundição, o monômero metacrilato de metila líquido é adicionado junto com catalisadores e outros aditivos entre duas placas de vidro temperados e planos. O sistema é imerso em um banho de água quente, autoclaves ou estufas até se completar a polimerização. Em autoclaves o pré-polímero é submetido a temperaturas em torno de 90 °C e pressão de 5 Kg · cm⁻². Já nas estufas e em tanques de águas, utiliza-se pressão ambiente e temperaturas em torno de 70 °C. [26,27]

Embora o modo extrusão produza chapas de qualidade ligeiramente inferiores em alguns aspectos, essa técnica é mais lucrativa devido a alta produtividade. A fabricação é realizada por um processo contínuo. As resinas acrílicas em grânulos ou em pó são aquecidas, forçadas a passar pela extrusora e, em seguida, através de calandras que determinam sua espessura. [26]

No Brasil a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) aprovou em setembro de 2002, normas técnicas referentes ao processo de fabricação de chapas de PMMA, com o objetivo de padronizar a produção no país. Estas normas são as NBR-ISO 7823-1 para chapas de PMMA fundição e a NBR-ISO 7823-2 para chapas de PMMA extrusadas e calandradas.

Embora no passado o nome acrílico se referia a uma grande gama de materiais, hoje, ele se popularizou na indústria plástica com o nome comercial do polímero do metacrilato de metila (PMMA), frente a outros inúmeros nomes comerciais. Mas deve-se ficar atento porque em outros setores, acrílico, pode significar outros materiais [22]. Como por exemplo, fibras acrílicas normalmente se referem ao poliácrlonitrila [28].

3.5 PARTE EXPERIMENTAL: ESCOLHA DO SUBSTRATO

Primeiramente, diferentes materiais foram submetidos ao processo de ablação, na LS100, com o objetivo de avaliar de forma rápida a adequação de alguns destes. Os materiais foram visualmente analisados, baseando-se no aspecto dos cortes, formação ou não de grande quantidade de gases, alteração de cor do material (indicando uma possível alteração química do composto), entre outros. Basicamente, foram feitas ablações superficiais para formar canais e cortes para a separação em uma ou mais partes.

Os substratos que visivelmente obtiveram bons resultados foram poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno), PMMA, chapa de Raio-X, poliéster, titânio em superfície de vidro e alguns pigmentos em superfície de cobre.

Alguns materiais foram descartados sem que fossem testados, como por exemplo, o poli(cloreto de vinila) (PVC), porque o produto de sua degradação térmica gera gases tóxicos, como HCl, dioxinas e furanos, comprometendo a segurança do operador..

O policarbonato foi testado, porém gera grande quantidade de pó e apresenta um aspecto ruim após o corte. O PS apresenta ligeira deformação das margens dos cortes e necessita de baixa potência do laser.

É possível cortar o poli(tetrafluoretileno), ou popularmente conhecido Teflon®, mediante alta potência e baixa velocidade. As ablações superficiais possuem o aspecto que se assemelham a borrachas quando riscadas com estilete, ou seja, as margens ficam ligeiramente esfareladas e encostadas.

Dentre os materiais, o PMMA foi o que apresentou melhor qualidade visual nos cortes e operacional. Além disso o PMMA possui uma alta absortividade no IR (0.92), baixa capacidade calorífica e condutividade térmica, o que permite um rápido aquecimento local [29], proporcionando um rápido aumento de temperatura no ponto

focal do laser. Os produtos da degradação térmica do PMMA consistem, majoritariamente, do monômero, CO_2 e outros gases, ocasionado uma usinagem limpa, sem contaminantes. Devido à sua alta resistividade elétrica, é possível utilizá-lo em aplicações que necessitem de altas tensões. Adicionalmente, sua composição química permite gerar fluxos eletrosmóticos repetitivos em microcanais. [30,31]

3.6 CARACTERÍSTICAS QUALITATIVAS DAS ABLAÇÕES A LASER DE CO_2 EM CHAPAS DE PMMA.

A resistência térmica dos materiais depende de fatores químicos e físicos, por exemplo, forças intermoleculares, mecanismo da clivagem, cristalinidade da estrutura, grau de ligações cruzadas e ramificações e pureza. E muitos destes fatores estão ligados à rota sintética e à qualidade da produção destes materiais e como consequência, causam alterações nas temperaturas e nos mecanismos das reações.

O processo de ablação do PMMA por radiação laser no IR é puramente térmico, ou seja, o feixe do laser aquece localmente, de forma intensa e rápida a superfície do PMMA.

A medida que o feixe transfere parte de sua energia radiante para o substrato, o PMMA sofre várias etapas de transição vítrea, seguido de liquefação e posteriormente degradação térmica por despolimerização radicalar gerando em sua grande maioria o seu monômero (MMA) [32-37].

3.6.1 CORPO-DE-PROVA

Existem na literatura, diversos estudos correlacionando os mais variados modos de operação dos dispositivos a laser com as dimensões e formatos dos canais formados pelas ablações. Contudo, alguns destes fatores podem variar devido às diferenças na fabricação tanto dos equipamentos laser quanto dos substratos. Isso nos motivou a realizar uma série de ensaios sistemáticos com o objetivo de avaliar parâmetros como largura, formato, profundidade, precisão, repetibilidade e aspecto dos canais formados, em diferentes condições experimentais. Além disso, deve ser considerado o fato de que o equipamento de laser de CO₂ adquirido por nosso laboratório não foi desenvolvido com o objetivo de ser utilizado no meio acadêmico e em microfabricação. Portanto, havia a necessidade de avaliar se os resultados gerados pela metodologia se enquadrariam ao rigor científico, aplicado a microfabricação.

Como o laser possui dois motores para a movimentação do sistema de entrega do laser, há a possibilidade deste provocar distorções nos cortes programados. Para investigar este comportamento, foi feito um corpo-de-prova (figura 9) que exige do equipamento diferentes tipos de movimentações, ou seja, ablações em linha reta, inclinada, em forma de curva, em diferentes sentidos entre outros.

Figura 9: Corpo-de-prova: as flechas indicam as regiões, direções e sentidos das ablações (as cabeças triangulares das flechas não foram feitas somente indicam o sentido das ablações). Em vermelho, representam as regiões que foram feitos os cortes na peça.

Na figura 9, os desenhos em preto mostram as regiões, onde foram feitas as ablações, e em vermelho, as regiões onde foram feitos os cortes nas peças, para permitir a visualização lateral das ablações. As dimensões do retângulo vermelho externo é de 33,8 mm por 14,6 mm e do retângulo vermelho interno é de 27,6 mm por 8,6 mm.

A figura 10, mostra fotos de cortes retos (foto A), inclinados (fotos B) e curvos (foto C) feitos com 3,0 W de potência e $20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ de velocidade.

Figura 10: (Em cima) fotos das ablações feitas em linhas retas, inclinada e curvas, 3,0 W e $20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. (em baixo) ilustração do corpo-de-prova: os retângulos em azul mostram as regiões no corpo-de-prova de onde foram tiradas as fotos.

Em contraste com a figura 10A, observa-se uma pequena sinuosidade nas margens dos canais nas figuras 10B e 10C. Isso provavelmente é causado pela movimentação descontínua dos motores.

Em eletrônica, é muito comum empregar motores de passos para produzir movimentos bem controlados e reprodutíveis. E como o próprio nome sugere, motores de passo não tem o movimento contínuo. O movimento é feito por pequenos incremento que na prática, devido à rapidez, não são percebidos.

Para descrever esta sinuosidade, pode-se pensar na movimentação gerada pelos motores como uma soma vetorial de dois vetores (figura 11), onde cada motor é representado por um vetor (um em cada eixo) e o módulo do vetor representa o deslocamento por passo. Portanto, se for programado um corte em apenas um dos eixos, somente o motor correspondente àquele eixo irá se movimentar (figura 11A), e não haverá sinuosidade. Se for programado cortes retos e inclinados, os dois motores tralharão, sendo que a inclinação da curva será determinada pela razão entre as velocidades dos dois motores (figura 11B). Neste caso haverá ondulação se a razão das velocidades dos dois motores variarem com o tempo. Se for programado um corte em curva, os dois motores deverão se movimentar com a razão da velocidade variável. Sendo que a aceleração determinará o raio da curva. Neste caso se a aceleração dos motores variar a curva poderá ser ondulada.

Figura 11: Representação vetorial da velocidade da base móvel de entrega do laser nos eixos X e Y em preto e o movimento resultante em vermelho: as equações descrevem a soma vetorial em função do tempo e a razão entre as velocidades. Onde a,b e Cte. são constantes, t o tempo e Var uma variável

Olhando a figura 10c dos cortes feitos em curva, é possível observar que conforme os raios das curvas diminuem a curva fica mais imperfeita. Isso possivelmente acontece porque à medida que o raio diminui, os dois motores trabalham mais e em período de tempo menores e/ou devido a uma possível trepidação da base móvel, a qual aumenta com o aumento da mudança de direção.

3.6.2 FUNDO DOS CANAIS

Os fundos dos canais na figura 10A e 10B estão com pontos claros e escuros seguindo uma certa periodicidade. Isso pode ser mais um indício do movimento descontínuo do motor promovendo maior ablação em regiões onde o motor está momentaneamente parado.

Para averiguar, foi feito um único canal (3,0 W de potência e $100 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ de velocidade) próximo a lateral do substrato, para que fosse possível enxergar os canais através das laterais do substrato (figura 12).

Figura 12: Vista lateral do PMMA com um único corte (região superior e mais clara) feitos no início (a), no meio (b) e no fim da ablação (c). Potência do laser de 3,0 W, velocidade do suporte da lente 100 mm·s⁻¹ e no ponto focal.

A figura 12 mostra o perfil da ablação (região esbranquiçada) em um único corte no início (figura 12A), numa região intermediária (figura 12B) e no final (figura 12C). O fundo do canal no começo e no fim é rugoso em forma de serra e ligeiramente mais profundo. As profundidades das ablações são um indício da quantidade de radiação recebida nas correspondentes regiões. E a quantidade de energia recebida é determinada pelo tempo de exposição e a potência da radiação. Ou seja, esses comportamentos no início e no final das ablações provavelmente são causados pela aceleração e desaceleração da base de entrega do laser aliado ao movimento discreto dos motores.

Com o objetivo de avaliar a estrutura interna do canal, foram tiradas fotos de cima do canal em diferentes distâncias focais, ou seja, uma mesma região do canal foi fotografado seguidas vezes na qual foi variado somente o foco do microscópio. Como consequência, optem-se fotos em diferentes níveis como mostrado na figura 13, onde cada uma das fotografias correspondem a uma determinada profundidade no canal. Na figura 13, o canal foi feito com 1,5 W de potência e 20 mm·s⁻¹ de velocidade.

Figura 13: Fotos de um mesmo canal em diferentes profundidades. (da direita para a esquerda profundidades de 20, 60, 100, 133 e 205 μm aproximadamente).

As margens dos canais na superfície são relativamente paralelas e, à medida que ficam mais profundas, as margens vão se estrangulando em regiões periódicas do espaço até que uma margem se junta a outra formando um desenho semelhante a uma corrente. Em seguida elas se separam formando elipses cada vez menores.

A figura 14 mostra uma foto panorâmica do canal vista por cima a uma profundidade de 130 μm , onde é possível observar certa periodicidade das ablações. Ou seja, pode-se pensar nos canais como sendo a concatenação de múltiplas curvas gaussianas. Essas depressões tendem a diminuir com a diminuição da potência do laser, mas não somem por completo.

Figura 14: Foto panorâmica de um canal a aproximadamente 130 μm de profundidade com as marcas das ablações, potência 1,5 W, velocidade 20 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Essas depressões provavelmente podem causar turbulência. A turbulência é uma vantagem em canais em que se queira misturar reagentes, mas uma desvantagem em técnicas de separação, pois tendem a aumentar a largura da banda. Para contornar esta desvantagem, pode-se fazer ablações fora de foco ou tratar o canal com solvente, como é mostrado mais à frente.

3.6.3 A BORDA DOS CANAIS

Ao se fazer uma ablação vetorial com o desenho de um traço contínuo, observa-se a formação de uma saliência (figura 15) numa das extremidades do canal. Esta saliência tem a forma de um semi-círculo.

Figura 15: Detalhe dos canais e do material acumulado destes. (a direita) visão de cima do canal (a esquerda) visão lateral do mesmo canal vista através da parede lateral do PMMA.

Experimentos mostram que a diminuição da vazão do ar de resfriamento do laser provoca uma diminuição da formação deste aglomerado. Contudo, foram feitas ablações em diferentes direções (figura 16A-C) e observou-se que estes aglomerados sempre ocorrem no início das ablações. Vale ressaltar que o fluxo de ar de resfriamento permaneceu fixo numa única direção.

Figura 16: ablações em diferentes direções e sentidos; A) foto ligeiramente inclinada da ablação feita da direita para a esquerda; B) foto ligeiramente inclinada da ablação feita da esquerda para a direita; C) foto de cima da ablação feita de baixo para cima e o inverso, respectivamente. Profundidade aproximada 0,63 mm e largura 0,28 mm, 3,0 W e 20 mm·s⁻¹; D) Ilustração do corpo-de-prova, os retângulos azuis indicam as regiões fotogravadas.

Estes resultados também foram observados por outros pesquisadores [29]. É uma das possíveis explicações para esse fenômeno é atribuído ao fluxo de ar de resfriamento da peça que serve também para proteção da lente e do espelho do laser e devido à maneira como o canal é formado.

No início, quando o feixe de laser ainda não se moveu, o material gasoso é expelido para fora do canal. Quando ele é esfriado pelo ar atmosférico e/ou pelo ar de resfriamento, ele condensa em diferentes regiões da peça. Entre o material gasoso e o sólido há o PMMA na forma líquida que é empurrado para cima devido à pressão dos gases aquecidos e provavelmente pela convecção e capilaridade (figura 17A). Como consequência, forma-se uma “coroa” em volta do canal. Metade desta coroa é desfeita quando o laser entra em movimento (figura 15 e 16).

Figura 17: Ilustração do processo de ablação num substrato de PMMA. A) vista frontal B) vista lateral

Olhando mais de perto estas regiões (figura 18) observa-se outras diferenças entre o início e o final das ablações. As fotos A-D (figura 18 superior) são fotos do canal no início da ablação tiradas em profundidades distintas 0, 100, 145 e 235 μm respectivamente. Já as fotos E-H (figura 18 inferior) são fotos do final do canal 0, 100, 200 e 325 μm respectivamente. Ambas as ablações foram feitas com potência de 1,5 W e velocidade de 20 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. As paredes dos canais não estão a 90° com relação à superfície e o fundo do canal, mas sim inclinados. Esta inclinação é mais acentuada no final do canal do que no começo, resultando numa diferença entre o fundo do canal e a borda da ablação de 292 μm e 188 μm para o início e final das ablações, respectivamente (figuras 18 I e J). Quando o laser começa a se movimentar, ele deixa para trás um canal formado que pode canalizar o ar de resfriamento empurrando o PMMA condensado e fundido para o fundo do canal (figura 17B)

Figura 18: (Em cima) vista superior da região inicial da ablação em diferentes profundidades: da esquerda para a direita 0, 100, 145 e 235 μm respectivamente. (Embaixo) vista superior da região final da ablação em diferentes profundidades. (da esquerda para a direita) Profundidades de 0, 100, 200 e 325 μm respectivamente. O canal foi feito com 1,5 W de potência e 20 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ de velocidade.

A figura 19 mostra fotos da superfície do substrato entre dois canais paralelos. As fotos correspondem à regiões do corpo-de-prova onde foram feitos canais paralelos em diferentes distâncias. Os canais nas fotos de A a D foram projetados com linhas paralelas separadas a 500 μm , 400 μm , 300 μm e 200 μm , e após as ablações as paredes apresentaram larguras de 347 μm , 263 μm , 142 μm e 65 μm , respectivamente. Ou seja, há uma diferença de aproximadamente 150 μm entre as separações projetadas e os canais feitos.

Figura 19: Em cima, fotos das paredes entre dos canais no corpo-de-prova. Largura das paredes 347 μm , 263 μm , 142 μm e 65 μm respectivamente. Embaixo, corpo-de-prova e região onde as fotos foram tiradas (retângulo azul). As larguras das paredes foram projetadas para possuir 500 μm , 400 μm , 300 μm e 200 μm comprimento, respectivamente.

Essa diferença de 150 μm entre os canais projetados e os canais feitos se deve ao processo de ablação do laser de CO_2 em PMMA, no qual o laser induz remoção de material e não o simples afastamento físico entre as paredes.

Na figura 19 também é possível ver a formação de material depositado nas laterais dos canais. Embora sejam ligeiramente menores que no começo da ablação, estas aglomerações podem dificultar a selagem, formando bolsões ou entupindo os canais caso ceda. Chung *et al.* [38] argumentam que se diminuir a potência da ablação e aumentar os números de passos, o problema é agravado, ou seja, mais material fica retido nas bordas dos canais.

3.6.4 MATERIAL CONDENSADO NA SUPERFÍCIE

A figura 20A mostra uma foto, em perspectiva, do PMMA condensado na superfície do substrato em uma região lateral a ablações. Vale ressaltar que, a peça foi lavada com bastante água corrente após as ablações.

Na figura 20B é possível ver uma grande quantidade de polímero nas paredes do canal, quase estrangulando-o. O canal foi feito com uma vazão do ar de resfriamento elevada.

Figura 20: Condensação de PMMA na superfície do substrato.

Na ablação, a maioria do material volatilizado é descartado pelo sistema de exaustão, mas quando a vazão de ar de resfriamento é muito elevada, este material é prontamente resfriado e condensado dentro do canal e em suas margens nas superfícies.

3.6.5 JUNÇÕES EM FORMA DE “T”

Em microdispositivos fluídicos é muito comum encontrar dois ou mais canais que se encontram. Por exemplo, um canal que termina em outros formando um “T”. Um tê nada mais é que a junção de duas retas, portanto, há diversas formas de fazê-lo. Basta alterar as ordens das ablações e os sentidos das retas.

Como já foi visto anteriormente, há diferenças visuais entre o começo e o final dos canais, e também foi visto que o canal formado pode direcionar o fluxo de material expelido. Consequentemente, existe a possibilidade das junções apresentarem diferenças significativas se forem feitas em ordens e sentidos distintos. Desta forma, foram feitos quatro tipos de tê, alterando-se as ordens das ablações e o sentido da reta que corta o outro seguimento de reta (figuras 21-24). Nas figuras os desenhos em forma de flechas indicam os sentidos e direções dos cortes sendo que as flechas pretas correspondem à primeira ablação e a azul, à segunda. Os canais foram feitos com 1,5 W de potência e $20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ de velocidade.

Com o objetivo de facilitar o entendimento, as duas retas do “T” foram nomeadas neste trabalho. A reta que é cortada será chamada de reta principal e a reta que corta será chamada de adjacente.

Figura 21: Fotos do cruzamento dos canais fotografadas em diferentes profundidades. (De A a G 0, 50, 100, 150, 200, 235 e 305 μm de profundidade). H) As flechas indicam as direções e sentidos das ablações, onde foi feito primeiro a flecha preta depois a azul.

Figura 22: Fotos do cruzamento dos canais fotografadas em diferentes profundidades. (De A a G 0, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 μm de profundidade). H) As flechas indicam as direções e sentidos das ablações, onde foi feito primeiro a flecha preta depois a azul.

Quando o canal adjacente é feito primeiro que o canal principal, o canal adjacente é parcialmente estrangulado pelo material expelido da ablação do canal principal. Como pode constatado nas figuras 21D e E e nas figuras 22D e E. Na figura 21, o estrangulamento ocorreu numa profundidade de aproximadamente 200 μm . Já na figura 22, o estrangulamento ocorreu por volta de 130 μm . Esta diferença se deve ao sentido da ablação do canal adjacente, uma vez que o início do canal costuma ser mais raso que o final.

Figura 23: Fotos do cruzamento dos canais fotografadas em diferentes profundidades. (De A a G 0, 50, 100, 150, 200, 250 e 316 μm de profundidade). H) As flechas indicam as direções e sentidos das ablações, onde foi feito primeiro a flecha preta depois a azul.

Figura 24: Fotos do cruzamento dos canais fotografadas em diferentes profundidades. (De A a G 0, 100, 150, 200, 250, 290 e 389 μm de profundidade). H) As flechas indicam as direções e sentidos das ablações, onde foi feito primeiro a flecha preta depois a azul.

Em contraste, quando o canal principal é feito primeiro (figuras 23 e 24) não se observa estrangulamento do canal. Mas um fato interessante acontece nestas figuras, quando o sentido do canal adjacente é invertido.

O fundo dos canais principais em ambas as figuras possuem as profundidades de 200 μm e seus canais adjacentes 250 μm . Na figura 24, o canal adjacente inicia-se no canal principal, portanto, era de se esperar que o fundo do cruzamento fosse mais raso. Como sempre acontece no início das ablações, devido à canalização do material expelido.

O provável motivo para isso não acontecer em corte em “T” é o fato de que o início do canal adjacentes é realizado em meio a canais laterais que permitem a exaustão do material expelido.

3.6.6 ABLAÇÕES NO MODO *RASTER*

A foto da figura 25A, mostra a visão lateral do losango do corpo-de-prova (figura 9), feito em modo *raster* com potência de 3,0 W e $150 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ de velocidade. Em condições ideais, era de esperar uma depressão plana em forma de losango, portanto, qualquer ponto no fundo do canal, deveria possuir a mesma profundidade. Mas, o que se observa é profundidade em torno de 0,34 mm no centro e 0,45 mm nas laterais do losango.

Figura 25: Foto A) lateral do losango (retângulo azul no corpo-de-prova na figura B). Feito no modo *raster* com 3,0 W de potência e $150 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ de velocidade, 0,45 mm de profundidade na laterais e no centro 0,34 mm de profundidade.

Isso provavelmente é gerado pela aceleração e desaceleração da base de entrega do laser, que por consequência expõem material a doses de radiação maiores nas laterais.

Também é possível fazer canais no modo *raster*. Contudo, este deve ser projetado com uma largura mínima do traço, para que o traço possua uma área e possa ser hachurada pelo laser. Na figura 26, a ablação foi projetada com uma linha

de 0,09 mm de largura, $150 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e potência de 1,5 W. Como resultado, o canal apresentou 192 μm de largura aproximadamente. Não foi possível determinar com precisão a profundidade, mas está por volta de dezenas de micrômetros.

Figura 26: Canal feito em modo *raster* no início meio e fim (vistos por cima). O *raster* foi feito na direção axial, 1,5 W de potência, $150 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ de velocidade, largura do traço projetada 0,09 mm.

O fundo do canal é menos sinuoso e mais rugoso. Aparentemente, houve a formação de bolhas de gases que ficaram retidas quando o material fundido se solidificou.

3.6.7 ABLAÇÕES FORA DA DISTÂNCIA FOCAL.

O feixe do laser passa por espelhos e por uma lente antes de chegar na peça. A lente converge os feixes numa pequena região chamada de ponto focal ou distância focal[19]. O ponto focal (figura 27) é a distância entre o centro da lente e o local onde os feixes luminosos estão o mais próximo entre si (W_0). Na LS100, a distância focal é de 50,8 mm.

Figura 27: Ilustração da seção transversal do laser ao passar pela lente e da distância focal. Onde w_0 é a menor área da seção de corte.

Para efetuar gravações fora de foco, a LS100 aproxima ou afasta da lente a mesa de fixação das peças. A figura 28 mostra três cortes feitos em diferentes distâncias do focais com a potência de 28,5 W e velocidade 13 mm·s⁻¹. As distâncias focais foram de 55,8, 57,8 e 59,8 mm com relação ao centro da lente.

Figura 28: Seção de corte dos canais feitos com potência do laser de 28,5 W, velocidade do suporte da lente de 14 mm·s⁻¹ em diferentes distâncias do ponto focal -5, -7 e -9 mm respectivamente.

É possível observar que os canais possuem um perfil gaussiano e ficam mais largos e rasos à medida que se aumenta a distância do focal.

A figura 29 mostra a visão lateral de um canal feito com potência de 29,1 W, velocidade de 10 mm·s⁻¹ e com distância focal de 60,8mm.

Figura 29: Vista lateral de uma mesmo canal (região mais clara nas imagens) feitos no início (foto A), no meio (foto B) e no fim (foto C) da ablação. Potência do laser de 29,1 W, velocidade do suporte da lente 10 mm·s⁻¹ e distância focal de 60,8 mm.

Os canais obtidos com o laser fora de foco possuem vantagens sobre aqueles confeccionados na distância focal. As paredes e o fundo dos canais são mais lisos e com melhor transparência. Esta é uma boa característica para detecções ópticas e em sistemas FIA. A desvantagem é a limitação dimensional dos canais, visto que, eles possuem larguras e profundidades milimétricas.

3.7 CARACTERÍSTICAS QUANTITATIVAS DAS ABLAÇÕES A LASER DE DIÓXIDO DE CARBONO EM CHAPAS DE PMMA.

A habilidade de prever quantitativamente o comportamento dos canais frente aos parâmetros ajustáveis no laser contribui não somente para um melhor controle do processo, mas também para a redução de tempo e custo.

Parâmetros como a profundidade e largura dos canais estão fortemente ligados ao tempo de exposição e potência do laser por unidade de área. A literatura é vasta com relação à modelos que descrevem a relação entre largura e profundidade dos canais com parâmetros ajustáveis no laser como potência, velocidade, número de passos, entre outros. [29,39-42,32]

Embora esses modelos da literatura sejam ligeiramente distintos e sejam gerados por diferentes raciocínios lógicos, os autores concordam que a função que descreve a profundidade dos canais com a potência e velocidade pode ser descrita como:

$$D = k_1 \frac{P}{V} + k_2 \quad (I)$$

Onde D corresponde a profundidade do canal, P a potência, V a velocidade de exposição e k_1 e k_2 são constantes. Ou seja, a profundidade é diretamente proporcional à potência do laser e inversamente proporcional à velocidade. Já a largura do canal não possui uma relação linear com estes parâmetros, o que dificulta a determinação experimental da função.

3.7.1 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DAS DIMENSÕES DOS CANAIS

Para a determinação das dimensões dos canais, foram utilizados dois tipos de padrões (figura 30), ambos baseados em fotografias tiradas num microscópio óptico e na análise o programa computacional de manipulação de imagem Gimp.

Figura 30: Metodologia para medição das peças; a) ponteira de prova de paquímetro aberto com espaçamento de 175 μm ; b) visão lateral de uma peça de PMMA de 2 mm de espessura.

O processo consiste em tirar uma fotografia de uma peça de PMMA, cuja espessura seja conhecida, ou tirar uma fotografia das sondas de um paquímetro com distâncias também conhecidas. Em seguida, os corpos-de-prova também são fotografados, mantendo-se a mesma distância focal das lentes do microscópio. Como todas as fotos foram tiradas no mesmo foco, todas elas possuem a mesma ampliação. Com o auxílio de programas de editoração gráfica, estima-se as larguras

e a profundidade das ablações nas fotografias em número de *pixels*. A razão entre o número de *pixels* por unidade métrica na fotografias tiradas do paquímetro pode ser obtida do padrão cuja a espessura é conhecida.

Esta metodologia é limitada pois não permite grande precisão na determinação dos canais e pelo fato de ser ligeiramente difícil de visualizar os limites dos canais. Contudo, é um método rápido e simples.

A utilização do paquímetro traz a vantagem de ser modulável, descartando o uso de um jogo de padrões para a determinação das dimensões. Pode-se fotografar várias vezes com aberturas distintas da sonda e obter o desvio.

3.7.2 ESTUDO DA LARGURA DOS CANAIS

Para o estudo da largura e profundidade dos canais, foram utilizados corpos-de-prova retangulares. Sobre estes retângulos, foram feitos canais paralelos que iniciavam sobre o corpo-de-prova e terminavam fora dele. Isso permitiu a visualização da seção transversal dos canais, assim como mostrado na figura 28 da página 64.

A figura 31 é um gráfico da largura do canal em função da potência aplicada. Foram feitos dois experimentos, cada um com velocidade de ablação distinta ($80 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e $160 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$).

Figura 31: Gráfico da largura dos canais em função da potência de ablação.

A figura 31 mostra que as larguras dos canais variam acentuadamente em baixa potência, mas praticamente se mantêm constantes a partir de 14 W de potência. Portanto, o estudo do gráfico implica que para gerar um maior alargamento do canal é vantajoso investir no aumento da potência só até aproximadamente 14 W. Para larguras maiores, é preferível diminuir a velocidade de ablação. A explicação é que a largura do canal é definida por dois processos: um direto e outro indireto. No processo direto, o feixe de laser produz a ablação pela interação direta com o substrato. Logo, os canais nunca vão apresentar largura menor que o diâmetro do feixe de laser. No processo indireto, o laser faz a ablação pelo aquecimento das vizinhanças do substrato. Assim, a largura máxima do canal será limitada pela dissipação térmica do material, como pode ser visto na figura 31 para potências maiores que 14 W.

Contudo, a extensão da dissipação térmica é proporcional a dose de energia aplicada, ou seja, para os casos descritos aqui, a dose aplicada de radiação é proporcional à potência e ao tempo de exposição, como é mostrado na figura 32 onde foi variado o tempo de exposição da radiação sobre o substrato.

Figura 32: Gráfico da largura dos canais em função da velocidade de ablação.

Como era de se esperar, a curva apresenta maiores larguras de canais em baixa velocidade de entrega de laser e menores larguras para velocidades maiores, apresentando um perfil exponencial.

A figura 33 mostra que a largura dos canais em função da distância focal. Aparentemente, esta figura contradiz as explicações anteriores com relação ao alargamento do canal em função do aquecimento. Contudo, deve-se ter em mente que com o aumento da distância focal há também o aumento da largura do feixe. Portanto, o alargamento visto na figura 33 é devido, em grande parte, ao alargamento do laser do que em função da dissipação térmica.

Figura 33: Gráfico da largura dos canais em função da distância focal de ablação.

A figura 31 mostra outro gráfico da largura do canal em função da distância focal, utilizando os mesmos parâmetros de potência, velocidade e distância focal empregados anteriormente, mas com uma menor distância de separação entre os canais. Os gráficos da figura 30 e 31 foram feitos com distância de 19 e 9 mm entre os canais, respectivamente.

Figura 34: Gráfico da Profundidade dos canais em função da potência de ablação.

Nessa figura, pode-se observar dois pontos, indicados por uma flecha, que mostram um desvio de tendência frente ao observado na figura 33. Outros

experimentos mostram esse mesmo fenômeno, levando a crer que seja um erro sistemático.

Esse fenômeno pode ser explicado pelo pré-aquecimento causado pelo laser quando este está fazendo a ablação, ou seja, quando o laser trabalha com grandes potências e grandes distâncias focais, há um amplo aquecimento das vizinhanças. Assim, facilita-se a ablação dos canais nessas regiões e, conseqüentemente, geram-se canais mais largos. A solução para a redução desse problema seria fazer pausas na ablação entre as confecções de novos canais, para o resfriamento das regiões marginais, ou aumentar a distância entre as estruturas, conforme foi feito nesse experimento.

3.7.3 ESTUDOS DA PROFUNDIDADE DOS CANAIS

Estes testes de profundidades correspondem aos mesmos experimentos feitos anteriormente, só que ao invés de ser medida a largura foi medida a profundidade.

A figura 34 mostra o gráfico de profundidade dos canais em função da potência do laser. Como dito anteriormente, muitos autores interpretam a relação entre profundidade e potência como sendo lineares, o que aparentemente contrasta com os pontos obtidos na figura 34. Esta função aparenta ser melhor descrita como uma curva. Isso pode ser devido a erros experimentais ou devido a simplificações experimentais. Contudo, por simplicidade, é possível descrevê-la como uma função linear sem muitas perdas.

Figura 35: Gráfico da Profundidade dos canais em função da potência de ablação.

Ao contrário da largura, a profundidade aparenta seguir não só função diretamente proporcional em função da potência aplicada, mas também uma relação inversamente proporcional à velocidade, como mostrado na figura 35.

Figura 36: Gráfico da Profundidade dos canais em função da velocidade de ablação.

A figura 35 mostra que velocidade deixa de influenciar significativamente a profundidade dos canais acima de 50 % da velocidade. Isto implica que, se o operador, por exemplo, desejar fazer uma ablação a $100 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ e seu único objetivo é a precisão na profundidade, é preferível que faça a ablações a $200 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, pois a

profundidade é pouco alterada. Em contrapartida, o tempo de execução cai pela metade.

A figura 36 é de um gráfico de profundidade do canal em função da distância focal. O gráfico mostra uma acentuada queda na profundidade do canal quando é aumentada a distância focal.

Figura 37: Gráfico da Profundidade dos canais em função da distância focal de ablação.

Simplemente pela inspeção da figura 36 não há qualquer vantagem em empregar métodos fora de foco, visto que são necessárias altas potências de cortes para obtenção de canais que poderiam ser obtidos dentro do foco. Contudo, a principal vantagem deste método é o aumento da largura do canal e a qualidade final de acabamento das ablações.

CAPITULO IV

4 MÉTODOS DE SELAGEM

Uma das etapas mais desafiadoras em microfabricação é a selagem. A selagem é um processo que envolve a interação de uma fina camada de moléculas nas fronteiras de duas superfícies. Ela pode ser definida como uma resistência mecânica à separação de duas peças.

Em microfabricação, os procedimentos de selagem buscam manter as diferentes partes de um dispositivo unidas, de forma a garantir o pleno funcionamento dos microcanais. Ou seja, o dispositivo após selado não pode conter vazamentos, regiões com bolhas que acumule contaminantes e tem que ser forte o suficiente para resistir às condições de funcionamento. Caso seja feita com a adição de selantes, estes devem possuir compatibilidade química com os solventes, amostras e reagentes e não podem entupir a estrutura.

As vedações podem ser realizadas com a adição de solventes, selantes, modificações de superfícies, fundição, entre outros. Espera-se que os métodos de selagens sejam simples, rápidos, baratos, e que não deformem os canais.

Neste capítulo, são abordados os métodos de selagem e a teoria que envolve a utilização de solventes, pressão e temperatura nas selagem.

Costuma-se dividir os métodos de selagem em dois grupos, o de selagem direta e o de selagem indireta. Os termos indireta e direta não se referem ao processo (se foi ou não foi utilizada determinada substância) e sim ao resultado final (se está ou não está diretamente selado). Portanto, as selagens com aplicação de solventes e ativação de superfícies são consideradas selagens diretas, uma vez que, ao final do processo, a tampa e a base estarão unidas sem camadas intermediárias.

Já os métodos de selagem indireta empregam selantes como camada intermediária entre as duas partes, geralmente por possuírem maior aderência e resistência.

As adesões entre as peças podem ser conseguidas por processos químicos e/ou físicos. Nos processos químicos há a formação de ligações de primeira ordem (intramoleculares) entre as bases e a cobertura. Já nos processos físicos há a formação de ligações de segunda ordem (intermoleculares).

Em ambos os casos a força da adesão dependerá do tipo e do número de ligações refeitas. Ou seja, é necessário diminuir o número de ligações da base com a base e da tampa com a tampa e promover a formação de ligações da base com a tampa.

Ligações intermoleculares podem ser feitas pelo aumento da temperatura e/ou por solubilização. Nessas situações, as moléculas, tanto da base quanto da tampa, adquirem energia cinética, movimentando-se aleatoriamente no espaço. Como consequência, há um fluxo de moléculas através da interface, aumentando o número de interações de segunda ordem entre as moléculas das duas peças.

4.1 SELAGENS EM SUPERFÍCIES DE QUARTZO, SILÍCIO E VIDRO

Os substratos de vidro, sílica e quartzo podem ser selados diretamente com coberturas de vidro ou silício. Esses processos consistem em unir a base, com os canais, e a cobertura, com os furos de acesso, sob pressão e aquecimento. As duas partes devem ser muito planas, com baixa rugosidade e, principalmente, estar muito limpas, ou seja, deve-se eliminar muito bem todo material das etapas anteriores e evitar a entrada de particulados, o que obriga a realização destes processos em salas-limpas. Normalmente são empregadas temperaturas maiores de 500 °C.

Como uma alternativa para reduzir a temperatura de vedação, é possível selar por soldagem anódica, utilizada para vedar silício com silício, com vidro ou com

metal. Nela, o conjunto é pressionado e aquecido de 300 °C a 500 °C, com a aplicação simultânea de uma tensão contínua que varia de 300 a 1000 V.

O mecanismo da selagem de silício com vidro ocorre por processos químicos. Devido ao aquecimento, o óxido de sódio presente no vidro é dissociado, formando superóxido. O superóxido, por sua vez, migra para a interface das peças e é reduzido a óxido de silício. Como consequência, há a formação de uma ligação Si-O-Si entre a tampa e a base.

4.1.1 SELAGEM DE POLÍMEROS POR AQUECIMENTO

Nos métodos de selagem de polímeros por aquecimento, o sistema é submetido a temperaturas próximas à temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. A transição vítrea é caracterizada pelo amolecimento do polímero, permitindo o fluxo de polímeros através das interfaces. A principal vantagem deste método é a homogeneidade de materiais nos canais. Promover vedações em altas temperaturas impede o encapsulamento de componentes sensíveis ao calor antes das etapas de selagens, como por exemplo, enzimas imobilizadas, eletrodos, guias-de-onda e materiais com diferentes coeficientes e geralmente provoca deformações na estrutura inteira devido ao aquecimento e/ou pressões excessivas.

Para evitar ou diminuir esse efeito, pode-se empregar um apropriado controle da temperatura. Sun e colaboradores [32] propuseram um controle programado de temperatura em baixa pressão (20 kPa) para a selagem de PMMA. O processo foi feito em 5 etapas.

4.1.2 SELAGEM POR ATIVAÇÃO DE SUPERFÍCIE

As selagens por ativação de superfície empregam plasma ou soluções ácidas que modificam uma fina camada interfacial das peças.

A selagem por plasma usa os mesmos procedimentos da técnica usada para corroer canais, mas que pode ser usada sob exposição menor para promover as selagens. [43]

Em selagens com soluções ácidas, a base e a cobertura são limpas e secas e, então, são imersas em ácido sulfúrico concentrado de 8 a 12 horas. Em seguida, são enxaguadas com água corrente por 5 minutos e finalmente postas em contato. Isso promove a substituição do Na^+ do vidro pelo H^+ do ácido. Após a junção, os grupos silanóis (Si-OH) são desidratados, formando o (Si-O-Si) entre a base e a tampa. [44]

Duffy et al. [45] selaram irreversivelmente duas superfícies de PDMS oxidando-as com descarga de plasma. Os substratos foram expostos à oxidação durante 1 minuto e rapidamente postos em contato sem aplicação de pressão, obtendo a selagem em questão de segundos. Os autores ressaltam que a modificação da superfície por plasma é vantajosa em $\mu\text{-CE}$ devido à formação de grupos silanóis (SiOH), o que permite a formação de fluxo eletrosmótico. Eles também afirmam, que a provável explicação para a forte selagem é devido à formação de ligações covalentes (Si-O-Si) entre a base e a tampa e que este método pode ser aplicado para selar irreversivelmente superfícies de PDMS com vidro, silício, dióxido de silício, quartzo, nitreto de silício, polietileno, poliestireno e carbono vítreo. Em todas as vezes, os dois substratos foram submetidos ao plasma.

4.2 SELAGENS INDIRETAS

Lu *et al.* [46] posicionaram a base e a cobertura da estrutura uma sobre a outra, a uma distância de aproximadamente 10 μm . Em pontos estratégicos foram feitos reservatórios e por estes foram adicionando uma resina foto-curável. Devido ao pequeno distanciamento entre as peças, a resina se espalhou, por capilaridade, por toda a superfície e parou somente nas margens do canal, sem cair nos mesmos. A montagem foi exposta à luz UV por 1 min e aquecida a 60 °C durante duas horas.

4.2.1 SELAGEM UTILIZANDO MICROONDAS

As microondas são ondas eletromagnéticas capazes de transmitir energia térmica à distância. Possuem frequências que variam de 1 a 300 GHz, o que corresponde de 30 cm a 1 mm de comprimento de onda no ar. Ajustando corretamente a frequência, é possível transferir energia térmica a metais e polímeros condutores de eletricidade e ao mesmo tempo ser transparente a polímeros como o PMMA. Isso faz com que somente a camada condutora seja aquecida e somente uma fina camada ao redor seja fundida, provocando a adesão. [47]

Em 2004, Lei e coautores [48], aplicaram microondas para selar substratos de PMMA com PMMA e com silício. A selagem PMMA-PMMA, foi feita depositando uma camada de aproximadamente 50 nm de cromo, seguida de 50 nm de ouro em cada superfície. Foi aplicada uma onda eletromagnética de 2,4 GHz de frequência, 10 W de potência, por 120 segundos.

Yussuf *et al.* [49], selaram peças de PMMA com canais de 200 a 400 μm de largura e 200 μm a 300 μm de profundidade, aplicando polianilina (um polímero condutor) como camada intermediária e irradiando microondas com 2,45 GHz de frequência, com potência de 300 W, por 15 s.

4.2.2 SELAGEM POR LAMINAÇÃO

Os *microchips* podem ser selados também por laminação, um processo semelhante à “plastificação de documentos”. O *microchip* e a cobertura, normalmente de PET/PE, são passados por calandras aquecidas a aproximadamente 135 °C durante um 1 s. A Laminação é uma boa escolha para sistemas onde não será aplicada grandes pressões por dentro dos canais ou em situações em que não se pode adicionar solventes ou aplicar altas temperaturas. A desvantagem é que a cobertura de PET/PE não tem uma boa resistência química. Além disso, caso o microchip seja de outro substrato, haverá três tipos distintos de materiais, o que pode ser problemático para aplicações eletrocinéticas.

4.2.3 SELAGENS COM COBERTURAS ADESIVAS

Alternativamente, pode-se empregar fitas ou folhas poliméricas adesivas vendidas comercialmente em muitos estabelecimentos. Esta aplicação possui as mesmas vantagens e desvantagens que a selagem por laminação, com a adição de que não é necessário o aquecimento ou altas pressões e que o *microchip* pode ser limpo mais facilmente e reutilizado. Em contrapartida, essas fitas ou folhas tendem a ser mais frágeis quanto a perfurações. A qualidade das selagens dependerá do controle de qualidade do fabricante e da habilidade do experimentador em evitar bolhas.

Song *et al.* [50] selaram um μ -CE de PMMA com fita adesiva de poliéster impregnada com adesivo acrílico. O *chip* possuía 125 μ m de profundidade e 250 μ m de largura. O método foi demonstrado com a separação eletroforética de fragmentos de DNA.

Fonseca [51] escolheu este método como parte de seus experimentos de doutoramento para a selagem de um sistema FIA que pode ser facilmente estendido a microcanais. O sistema foi vedado com um plástico adesivo um sistema FIA tendo PMMA como substrato. Ele empregou ablação a Laser de CO₂ para definir os canais. Os canais possuíam seções transversais retangulares de 200 µm de largura por 4,5 mm de profundidade. Após a selagem, o conjunto foi deixado em repouso por 72 h. Para avaliar a qualidade da selagem, ele aplicou fluxo de água destilada dentro dos canais e aumentou gradativamente o fluxo até o rompimento, que aconteceu em vazões acima de 2,0 mL · min⁻¹, vazão aceitável para a boa parte das aplicações em FIA.

4.3 SOLUBILIZAÇÃO DE POLÍMEROS

A solubilização é um processo físico reversível no qual o solvente penetra por entre as cadeias poliméricas dando uma maior mobilidade ao material. A solubilização de polímeros é dividida em dois estágios. Primeiramente, o polímero é inchado, devido a penetração de solvente para dentro das cadeias poliméricas, sendo transformado num gel. Num segundo estágio, com a entrada de mais solvente, o gel é de fato solubilizado e sua estrutura desconfigurada. Mas em determinadas temperaturas pode ocorrer a formação de rachaduras ao invés da formação de gel, o polímero fica fissurado em pedaços que se desprendem da massa polimérica. A produção de fissuras é atribuída ao aumento da pressão interna devido a entrada de solvente na massa polimérica com uma velocidade maior que a velocidade de acomodação do polímero.

A solubilização dependerá, obviamente, da estrutura química do solvente (solventes pequenos difundem-se melhor pela massa polimérica) e das propriedades

químicas do polímero (o número de ligações cruzadas e de forças intermoleculares como ligações de hidrogênio e cristalinidade).

É muito comum ler em livros ou ouvir de profissionais que trabalham com solubilização de polímeros que “igual dissolve igual”, fazendo alusão à estrutura química do solvente e do polímero. Embora essa regra seja pouco formal, ela foi cunhada baseada nas observações do dia-a-dia desses profissionais.

O modelo termodinâmico é simples e corrobora com essa regra. Se as forças intermoleculares do polímero-polímero ou do solvente-solvente forem maior do que as interações polímero-solvente, a solubilização não acontecerá, ou seja, do ponto de vista termodinâmico, a solubilização só ocorrerá se a energia livre for menor que zero ($\Delta G_m < 0$), isto é, se o processo for espontâneo na direção da formação da mistura.

Uma vez que a energia livre é definida como $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ e a entropia (S) é positiva e pequena (para solubilização de polímeros de baixo peso molecular), então a entalpia (H) deve ser a menor possível para que ocorra a solubilização.

Hildebrand, Scott e Scatchard propuseram que a entalpia de solubilização fosse definida como[52]:

$$\Delta H_m = \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 V_m \quad (\text{II})$$

onde δ é o parâmetro de solubilidade, ϕ é a fração volumétrica, V_m o volume da mistura e os sub-índices 1 e 2 representam o solvente e o polímero, respectivamente.

Os valores dos parâmetros de solubilidade (δ) para diversos solventes e polímeros são encontrados em *handbooks* e em literaturas especializadas, normalmente com unidades em $(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $(\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ ou $(\text{MPa})^{1/2}$.

Essa equação implica que o ΔH_m será pequeno (condição necessária para solubilização) se a relação $(\delta_1 - \delta_2)^2$ for a menor possível e quanto mais próximos são

os valores de δ maior é a afinidade entre as substâncias, uma vez que o δ é uma estimativa numérica do grau de interações intermoleculares do polímero e do solvente.

O δ é definido como a raiz da densidade de energia coesiva (*DEC*):

$$\delta = \sqrt{DEC} \quad (\text{III})$$

A *DEC* é a energia necessária para remover um determinado volume de moléculas das suas vizinhanças para o infinito ou ainda, é a energia necessária para quebrar todas as ligações intermoleculares em um volume unitário de matéria. Para líquidos, a *DEC* está relacionada com a energia de vaporização. Para sólidos, está relacionada com a energia de sublimação. Já para polímeros, costuma-se associá-la à energia de solubilização.

O DEC pode ser determinado experimentalmente em líquidos medindo-se a energia de vaporização em calorímetro, segundo a fórmula:

$$DEC = \frac{U_{vap}}{V} = \frac{\Delta H_{vap}^0 - RT}{V} \quad (\text{IV})$$

onde U_{vap} é a energia de vaporização, ΔH_{vap} é a entalpia latente de vaporização, V o volume molar, R a constantes dos gases ideais e T a temperatura absoluta.

Este modelo não pode ser aplicado para solutos ou solventes que possuam forças intermoleculares devido a dipolos permanentes e ligações de hidrogênio.

Para esses casos, Hansen propôs, em 1967, que o parâmetro de solubilidade δ fosse a somatória de três forças comumente presentes nas moléculas. As forças de dispersão (δ_d) caracterizadas por interações intermoleculares entre moléculas sem

dipolo permanente, as forças de ligação de hidrogênio (δ_h), interações intermoleculares entre grupos OH, FH e NH, e as forças dipolo-dipolo (δ_p) que são caracterizadas por interações intermoleculares entre grupos com pólos permanentes, segundo a equação:

$$R_0 = \sqrt{4\delta_d^2 + \delta_h^2 + \delta_p^2} \quad (V)$$

onde R_0 é o raio de interação da esfera e δ_d , δ_h , δ_p , são os parâmetros de solubilidade do polímero.

Devido a sua similaridade com a equação que descreve uma esfera ($r^2 = x^2 + y^2 + z^2$), normalmente essa equação é interpretada geometricamente. Ou seja, é feita uma esfera com as coordenadas do polímero (equação IV) e todo solvente plotado no gráfico (equação V) será miscível se suas coordenadas espaciais estiverem dentro da esfera ($R_0 > R_a$)[53] .

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{d,p} - \delta_{d,s})^2 + (\delta_{h,p} - \delta_{h,s})^2 + (\delta_{p,p} - \delta_{p,s})^2} \quad (VI)$$

onde R_a é o raio de interação da esfera, $\delta_{d,p}$, $\delta_{h,p}$, $\delta_{p,p}$ são os parâmetros de solubilidade do polímero e $\delta_{d,s}$, $\delta_{h,s}$, $\delta_{p,s}$ são os parâmetros de solubilidade do solvente.

Small, em 1953, propôs que os parâmetros de solubilidade fossem a soma da contribuição de cada grupo funcional presente na molécula, dividido pela massa da unidade de repetição do polímero, descrito como:

$$\delta = \frac{\rho \sum G}{MM} \quad (VII)$$

onde, G é um valor tabelado que corresponde aos grupos funcionais, ρ é a densidade do polímero e MM é a massa da unidade de repetição do polímero. [54]

Também é possível determinar o δ do polímero por imersão de pequenos pedaços de polímeros em diferentes solventes com δ conhecidos. Quanto maior for a afinidade entre polímero e o solvente, mais inchado o polímero ficará após atingir o equilíbrio. O polímero deve possuir pequenas quantidades de ligações cruzadas para evitar a completa dissolução. Constrói-se um gráfico da extensão do inchamento em função dos δ dos solventes. O gráfico possuirá um perfil gaussiano e o δ do polímero corresponderá ao valor máximo na curva.

4.4 PARTE EXPERIMENTAL: PROCESSOS DE SELAGEM

Grande parte dos roteiros para a selagem de PMMA com PMMA empregam aquecimentos em uma de suas etapas. Caso a elevação de temperatura seja muito pronunciada, poderá ocasionar a inutilização de parte do dispositivo ou da peça como todo. Esta inutilização se dá através do amolecimento seguido de deformação da peça ou por reações químicas como volatilização, oxidação, entre outros. Vale ressaltar que estas propriedades dependem muito das rotas sintéticas para de fabricação do polímero.

Tendo isso em vista, é bastante oportuno o estudo de algumas propriedades térmicas do substrato, como por exemplo: temperatura de transição vítrea, de flutuações entálpicas e de perda de massa.

Informações como estas podem ser conseguidas por análise Termogravimétrica (TG) e por Análise Térmica Diferencial (DTA). Grosseiramente, o TG pode ser definido como uma microbalança dentro de um forno, submetido a um programa controlado de temperatura. Esse sistema permite determinar as temperaturas em que ocorrem perda de massa. Já o DTA é uma câmara fechada

contendo dois recipientes – uma para a amostra outro para substância de referência – o sistema é aquecido controladamente e monitorado a temperatura da amostra contra a amostra padrão. Com este equipamento, é possível monitorar variações entálpicas da amostra.

A figura 38 apresenta a curva termogravimétrica do PMMA em preto, sua derivada (DTG) em azul e a curva DTA em vermelho. A TG foi feita com 6,609 g de PMMA em raspas sob rampa de aquecimento constante de $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sob fluxo de ar sintético fixado em $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, numa termobalança da Shimadzu modelo TGA-50. Já a DTA foi feita com 103 mg de pó de PMMA, sob vazão de $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de ar sintético e rampa constante de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em um analisador térmico da Shimadzu modelo DTA-50.

Figura 38: Análises Térmicas do PMMA. (curva preta) TG e (curva azul) DTG de 6,609 g de PMMA sob rampa de aquecimento constante de $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sob fluxo de ar sintético fixado em $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; (curva vermelha) DTA de 103 mg de pó de PMMA, $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de taxa de aquecimento, sob fluxo de ar sintético com vazão de $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Analisando a curva TG, é possível visualizar apenas dois processos de perda de massa por volta de $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $320\text{ }^{\circ}\text{C}$. Contudo, através da derivada da TG (curva azul na figura 38) observa-se três picos em $278\text{ }^{\circ}\text{C}$, $299\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em $241\text{ }^{\circ}\text{C}$, dois ombros

em 120 °C e em 390 °C e um provável pico em 307 °C. Na literatura, não há um consenso quanto aos processos de perda de massa que ocorrem abaixo de 300 °C, mas a maioria concorda que o PMMA primeiro sofre rompimentos das ligações mais fracas (unidades de repetição terminais e ligação com dois grupos ésteres adjacentes), seguidos da despolimerização por volta de 300 °C, formando majoritariamente (97%) o seu monômero. Mesmo assim, nenhum dos trabalhos analisados reportou tantos picos quanto os que aparecem na figura 38, o que remete a associação do PMMA com impurezas. Normalmente, adiciona-se aditivos na produção industrial de PMMA para conferir propriedades físico-químicas de interesse comercial, como por exemplo, aditivos que promovem proteção ultravioleta.

Para a completa elucidação de todos os fenômenos envolvidos nestas temperaturas é necessário um estudo mais aprofundado, lançando mão de outras técnicas analíticas, uma vez que a simples inspeção visual de curvas termogravimétricas não permite extrair qualquer informação referente aos mecanismos reacionais, a não ser indícios. Embora seja um tema pertinente, ele foge do escopo desta dissertação, visto que estudos realizados muito acima da temperatura de transição vítrea, em princípio, irão contribuir muito pouco com o processo de selagem.

A curva DTA mostra uma linha base inclinada, indicando constante absorção de calor. Além disso, há um pico exotérmico em 124 °C que coincide com o início de pequena perda de massa (ver TG). Normalmente, nesta temperatura, observa-se a transição vítrea do PMMA (T_g) que, em curvas de DTA, é caracterizada por um deslocamento da linha base. Isso se deve à mudança da capacidade calorífica do polímero, ou seja, alteração na reação entre variação de temperatura e absorção de energia. Muito provavelmente houve sobreposição da temperatura de transição vítrea com o pico e volatilização de compostos.

Os picos endotérmicos restantes na curva DTA correspondem às demais perdas de massa do PMMA em regiões acima de 240 °C.

4.4.1 SELAGEM POR ATAQUE DE SOLVENTE

A principal aplicação para o ataque da superfície do substrato utilizando solvente é a selagem da tampa com o substrato de PMMA. Para isso, somente as duas superfícies a serem seladas são cuidadosamente imersas em clorofórmio e após um curto período de tempo para evaporação do excesso de solvente, ambas são colocadas em contato. Durante esse processo, não ocorre alteração química da superfície; o solvente apenas solubiliza o PMMA. Como as duas peças estão em contato, elas são seladas após a evaporação completa do solvente.

Um dos desafios nesse tipo de estratégia consiste em encontrar o tempo ideal que separa as etapas de exposição das superfícies ao solvente e o de contato entre ambas. Se o tempo for muito longo, praticamente todo o solvente se evapora antes das duas peças entrarem em contato, logo, a selagem não será efetiva. Entretanto, se o tempo for curto demais e as peças estiverem com excesso de solvente, após o contato das duas pode ocorrer uma diminuição na taxa de evaporação do solvente, logo, o tempo de exposição das peças ao solvente seria prolongado e poderia ocorrer o ataque do solvente ao canal, ocasionando o fechamento do mesmo.

Outro desafio é a evaporação uniforme do solvente sobre a superfície. Mesmo com a aplicação de um filme fino, a evaporação ocorre primeiramente nas beiradas da peça, levando a um processo não-uniforme.

4.4.2 SELAGEM POR ATAQUE DE SOLVENTE

É possível selar microdispositivos com carbonato de propileno sob aquecimento e pressão durante 1 min. Primeiramente, a tampa do substrato é molhada com carbonato de propileno, após o escoamento do excesso de solvente, a base e a tampa são postas em contato. A selagem ocorre mediante aquecimento a 60 °C e leve pressão (numa prensa térmica da Ferragini modelo HT3020) durante 1 min. A vantagem desta técnica é a baixa agressividade do solvente a temperatura ambiente, podendo ficar durante hora sem que haja qualquer alteração significativa na superfície. Além disso, o emprego de baixas pressões e temperaturas moderadas faz com que o *microchip* sofra pouco estresse.

O ataque com clorofórmio puro se dá por imersão em torno de 10 s em ambas as superfícies. Rapidamente o sistema tem que ser posto em contato, sem que as superfícies sequem ou que contenham excesso de solvente, seguido de pressão de 1 a 5 min. A vantagem desta técnica é a formação de uma peça única entre a tampa e a base. Porém, o clorofórmio é muito agressivo e há pouco tempo para a manipulação.

Numa tentativa de diminuir a agressividade e volatilidade do clorofórmio, pode-se empregar misturas. Como por exemplo, uma mistura 1:3 (v/v) de clorofórmio e acetato de etila. O método de selagem é o mesmo que com o clorofórmio puro. Este método resultou em uma selagem mais fraca, embora com um adequado tempo de manipulação das peças.

Estes métodos não se mostraram muito repetitivos e reprodutíveis, uma vez que eles dependem da habilidade e experiência do usuário. Contudo, estes métodos podem ser usado com canais milimétricos ou em batelada, onde são feitos muitos dispositivos e espera-se que alguns destes sejam adequados.

SELAGEM POR TEMPERATURA E PRESSÃO SEM SOLVENTE

De todas as técnicas estudadas para a vedação a que apresentou melhores resultados foi a selagem sob aquecimento e pressão sem a aplicação de solvente. Este também, foi o método que apresentou melhor reprodutibilidade e repetibilidade.

A selagem foi feita sob pressão na prensa térmica e aquecimento de aproximadamente 110 °C durante 45 min. Em seguida, o aquecimento foi desligado e o sistema foi mantido sobre pressão por 1 h, para resfriar os *microchips* sem deformá-los. Entre a chapa da prensa térmica e o microdispositivo, foi adicionado uma manta de borracha, para distribuir melhor a pressão. E entre a manta de borracha e o microdispositivo foi adicionado um papel liso. O papel liso mantém a superfície do substrato lisa e limpa.

Visualmente, a selagem apresentou um bom aspecto. Há, no entanto, ligeira deformação nas tampas nas regiões onde ficam o reservatório. Pode ocorrer também a deformação das peças se retiradas ainda quentes, ou seja, sem a etapa resfriamento de 1 h.

4.4.3 ATMOSFERA DE CLOROFÓRMIO.

Testes preliminares mostraram que é possível vedar duas partes de PMMA utilizando uma atmosfera rica em clorofórmio. Nesse procedimento, as peças limpas e secas foram colocadas numa câmara dessecadora de vidro. Dentro desta, foi posto um recipiente aberto contendo uma solução de clorofórmio e as peças de PMMA (sem que ambos entrassem em contato direto) que desejava-se selar. A dessecadora foi então fechada e reduziu-se a pressão de 500 a 550 mmHg. A baixa pressão, o ambiente fechado e a alta pressão de vapor do clorofórmio faz com que as moléculas do clorofórmio volatilizem rápido e sejam adsorvidas nas superfícies dos substratos.

Nos ensaios, os substratos foram expostos durante 3 horas. O volume aproximado de solvente gasto no processo foi de aproximadamente 3 mL. Após a exposição, as peças foram posicionadas uma contra a outra e foi aplicada uma pressão de $0,23 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$ sobre as peças, sendo que todas as etapas foram conduzidas à temperatura ambiente.

Os substratos apresentaram pequenas rachaduras em suas superfícies, assemelhando-se a solos secos. Há a possibilidade de que isso não aconteça se for reduzido o tempo de exposição.

Embora esta metodologia de selagem seja simples e facilmente reproduzível, ela tem a desvantagem de utilizar um composto organoclorado como agente facilitador, além de requerer de um intervalo de tempo curto entre a retirada, o alinhamento e a prensagem das peças. Além disso, ao desfazer o vácuo, deve-se ter o cuidado de adicionar filtros anteparos para evitar a entrada de material particulado.

A alternativa para prolongar o tempo de manipulação dos objetos após expostos ao solvente é utilizar um solvente menos volátil ou uma mistura deste com o clorofórmio, uma vez que a dessorção deste nas superfícies do substrato será menor.

4.4.4 TESTE DE ATAQUE DO SOLVENTE

A figura 39 mostra algumas partes do corpo-de-prova após as ablações (fotos superiores) e mesmas partes depois de imersas em clorofórmio por 1 minuto (fotos inferiores). Apesar do PMMA ser prontamente atacado pelo clorofórmio puro em questão de segundos de exposição e já estar pronto para a selagem, optou-se por aplicar tais condições experimentais para se certificar que a modificação fosse visível através do microscópio.

As figuras 39A e 39E mostram fotos do cruzamento de dois canais. Já nas figuras 39B e 39F aparecem a terminação de um dos canais. Nestas figuras, os

canais correspondem as regiões mais escuras das fotos. As fotos 39C e 39G, e 39D e 39H mostram os fundos dos canais no modo *raster* e vetorial respectivamente.

Figura 39: Visão superior em diferentes regiões antes (fotos superiores) e após (fotos inferiores) imersão por um minuto em CH_2Cl_2 .

Confrontando as quatro fotos superiores (A - D) com as respectivas fotos inferiores (E - H), percebe-se grandes alterações superficiais nos corpos-de-prova. De uma maneira geral, as protuberâncias nas bordas dos canais foram eliminadas e o fundo do canal alisado. As bolhas formadas em determinadas regiões do PMMA após exposição ao clorofórmio também são visíveis, as quais, talvez, sejam criadas pela evaporação desigual do solvente na superfície do substrato, gerando regiões altamente densas de polímero.

Estes resultados abrem perspectivas para o tratamento de superfícies com solventes, visando a atenuação de problemas relacionados com a rugosidade dos substratos. No caso de microestruturas para eletroforese capilar, por exemplo, é interessante que superfície dos canais seja a mais uniforme possível, a fim de minimizar movimentos convectivos de solução e, conseqüentemente alargamento de picos.

4.5 TESTES DE DISTRIBUIÇÃO DE PRESSÃO DURANTE O PROCESSO DE SELAGEM

O teste foi realizado com peças de acrílico usinadas a laser de CO₂ em condições típicas para a produção de dispositivos microfluídicos. Ao invés da selagem por um dos processos já descritos, foram feitos testes com a inserção de um filme indicador de pressão entre a base e a tampa. O objetivo era mapear a pressão sofrida pelas várias regiões da superfície durante o processo de selagem.

O filme utilizado foi desenvolvido pela Sensor Products (Madison, NJ, EUA) e funciona de modo semelhante às, hoje comuns, notas fiscais sem papel carbono. O filme de poliéster que permite mapear a pressão é recoberto com uma camada inicialmente branca, mas que se torna rósea quando pressionada. Este efeito é conseguido pela cobertura, também em filme de poliéster, recoberta com microcápsulas que liberam um preparado que torna rosa a superfície do filme sensor. Quanto maior a pressão, maior o número de microcápsulas rompidas e, portanto, maior a intensidade da cor desenvolvida.

A força necessária para a ruptura da microcápsulas pode ser controlada durante o processo de fabricação, de modo que filmes com diversas faixas dinâmicas podem ser obtidos. No caso dos experimentos realizados, foi utilizado o filme do tipo *ultra low*, que cobre a faixa de 2,0 a 6,0 kgf/cm² (28 a 85 psi), isto é, a superfície fica branca para pressões abaixo de 2,0 kgf·cm⁻² e com máxima intensidade de cor a partir de 6,0 kgf·cm⁻². Também segundo o fabricante, a resolução espacial seria de 5 a 15 µm. Portanto, deveria ser possível observar detalhes da ordem de grandeza dos canais mais estreitos produzidos por usinagem a laser de CO₂, porém sem grande detalhamento.

Os testes foram realizados com estruturas de interesse para dispositivos microfluídicos e que foram geradas na forma de peças de 10 por 10 mm de acrílico de 3 mm de espessura. A figura 40 mostra os desenhos utilizados.

Figura 40: Estruturas utilizadas nos testes de distribuição de pressão. Os valores de p , v e f correspondem, respectivamente, à potência, velocidade e foco do feixe de laser. Da esquerda para a direita, estas estruturas representam situações canal largo para grandes volumes, confluências múltiplas, injetor em duplo T e canal fluídico ladeado por entradas para eletrodos.

A Figura 41 mostra os resultados para o mapeamento de uma das estruturas (confluências múltiplas) para diferentes condições. Os filmes foram digitalizados a 2400 dpi, o que permite uma resolução da imagem de $11 \mu\text{m}$. Na Figura 41a, a peça usinada foi submetida a uma pressão de $7,2 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$ contra uma base de PMMA de 1 mm de espessura, por aproximadamente 1 minuto.

Considerando-se que a faixa superior de medida de pressão seja de $6,0 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$, o filme deveria estar completamente velado, o que, de fato, não ocorre. A explicação é que a superfície da placa após usinagem não é suficientemente plana para que isso venha a ocorrer. Assim, a área de contato é diferente e menor do que aquela projetada, o que implica em dizer que algumas regiões foram submetidas a pressões inferiores a $2,0 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$ (regiões em branco), enquanto outras foram submetidas a pressões bastante superiores a $6,0 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$. É possível identificar a região das bordas da placa e um conjunto de pontos que, de forma bastante

reprodutível, acompanha o ponto inicial do segmento de usinagem a laser (ver Figura 41g).

Na Figura 41b, é apresentado o resultado para um novo experimento utilizando-se uma pressão de $15,6 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$. Mesmo com esta pressão, nota-se um padrão semelhante ao anterior, o que sugere que as bordas mais elevadas continuam praticamente sem deformação. Há, no entanto, uma expansão da região efetivamente pressionada partindo-se das bordas.

Estes dois resultados mostram que – à temperatura ambiente e na escala de tempo dos experimentos realizados – não há uma deformação significativa para garantir um contato íntimo entre as superfícies, o que sugere que não haveria oportunidade para uma efetiva selagem. No entanto, isto não implica que esta estaria inviabilizada a altas temperaturas. Experimentos nestas condições não foram realizados devido às limitações do filme sensor.

A Figura 41c, mostra como a distribuição de pressão é alterada quando é providenciado um ataque superficial usando-se solvente orgânico. Neste caso, a superfície usinada foi imersa em clorofórmio por 10 s e a peça foi posteriormente pressionada a $15,6 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ contra uma superfície de vidro por 5 minutos. Este procedimento foi adotado, porque não seria recomendável pressionar a peça ainda úmida com o solvente diretamente sobre o filme sensor, o que poderia danificá-lo. O vidro foi escolhido, porque a peça de PMMA pode ser facilmente removida após a secagem do solvente. Uma vez seca, seguiu-se o mesmo procedimento utilizado no experimento anterior, o que resultou na imagem mostrada em 41c. Três aspectos são dignos de nota: (1) houve um aumento da área de contato; (2) as regiões protuberantes, correspondentes ao início da usinagem de cada segmento, foram suavizadas e (3) a região correspondente aos canais é aquela submetida à menor pressão. Esta terceira observação é particularmente relevante, pois indica que, após o ataque com solvente, o entorno dos canais – região de maior interesse do ponto de

vista da selagem – pode não ser submetido à pressão suficiente para garantir o contato entre as duas superfícies a serem seladas.

Figura 41: Mapas de pressão para uma das estruturas apresentadas na Figura 40 em três diferentes condições: (a) pressão de $7,2 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$, (b) pressão de $15,6 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ e (c) pressão de $15,6 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ após tratamento com clorofórmio. As figuras d, e e f são as mesmas a, b e c, respectivamente, com uma cópia do desenho usinado como guia para identificação das diferentes regiões. Na figura g, a indicação do sentido de deslocamento do feixe de laser é apresentado. A escala é de 2:1, com exceção da figura g.

Os experimentos descritos foram realizados utilizando-se placas de vidro de 10 mm de espessura sobrepostas até atingir os valores de pressão indicados. Este processo, apesar de laborioso, permite uma boa distribuição da massa, mantendo-se uma pressão razoavelmente uniforme. Já o processo baseado no uso da prensa térmica HT3020 possui o inconveniente de não permitir a identificação da pressão utilizada, mas é um processo interessante do ponto de vista prático, pois permite se obter pressões elevadas, rapidamente e sob aquecimento. Assim, foram realizados experimentos comparativos utilizando este dispositivo.

A Figura 42 mostra o resultado para uma estrutura contendo um canal circular com feixe de laser fora de foco (distância focal de 59,8 mm). Como demonstrado anteriormente, pode-se obter canais substancialmente mais largos e rasos que

aqueles resultantes do feixe em foco. O entorno de tal canal fica protuberante, o que está aparente na Figura 42a. Já o uso da prensa (Figura 42b) garantiu uma pressão elevada o suficiente para saturar o filme sensor em boa parte da região. No entanto, também nesta figura, fica nítida a qualidade pobre da distribuição de pressão. Este comportamento tem sido observado e é causa de perdas de dispositivos produzidos sem um devido cuidado na centralização das peças de acrílico em relação ao ponto central da placa do equipamento.

Figura 42: Mapas de pressão para a estrutura apresentada na Figura 40 utilizando-se a prensa HT3020: (a) utilizando mantas de borracha superior e inferior; (b) similar à condição anterior, porém com o uso de moldura acrílica e (c) prensa sem mantas de borracha.

Esta prensa foi projetada para produção de circuito impresso e é, para esta finalidade, operada com o auxílio de mantas de borracha entre os objetos a serem trabalhados e as superfícies das placas que pressionam.

A Figura 43 mostra experimentos utilizando a mesma estrutura apresentada na figura 41 (antes do ataque com clorofórmio) porém utilizando a prensa HT3020. Em 43a, embora tenha sido utilizada uma pressão total consideravelmente superior àquela obtida pelo uso das placas de vidro, não há uma efetiva ação sobre a região central do dispositivo. Uma possível explicação seria o fato das mantas de borracha possuir a capacidade de acomodação horizontal, de modo que elas acabam por se deformar nesta direção, aliviando a pressão na região central.

Para testar esta hipótese, foi providenciado uma moldura de acrílico feita em placa de 5,5 cm por 8 cm mesma espessura (4 mm) e com uma janela para permitir o encaixe da peça de 10 por 10 mm. Neste caso, o objetivo seria criar uma região sob pressão grande o suficiente para minimizar a perda de forma por acomodação lateral das mantas de borracha. A Figura 43b sugere que o objetivo foi alcançado, uma vez que agora é possível identificar as mesmas protuberâncias observadas na Figura 41. Por outro lado, por comparação com aquela figura, nota-se que a pressão média é baixa. À primeira vista, isto não parece razoável, haja vista a grande força exercida pelo equipamento. No entanto, há que se considerar que a inclusão da moldura tem um efeito paradoxal: por um lado ela diminui o deslocamento horizontal das mantas, direcionando a força no sentido vertical (o desejável para a selagem), porém causa a redução da pressão média uma vez que a área é aumentada por um fator de 3,3 vezes aproximadamente.

A Figura 43c, que foi obtida removendo-se as mantas de borracha, evidencia a grande força aplicada pela prensa, o que corrobora a explicação do parágrafo anterior. Semelhante ao apresentado na Figura 42b, a prensa tende a dificultar a distribuição uniforme de pressão.

Figura 43: Mapas de pressão para a estrutura apresentada na Figura 40 utilizando-se a prensa HT3020: (a) utilizando mantas de borracha superior e inferior; (b) similar à condição anterior, porém com o uso de moldura acrílica e (c) prensa sem mantas de borracha.

Estes experimentos realizados demonstram algumas características dos dispositivos produzidos por usinagem a laser e dos processos de selagem.

Como evidenciado no capítulo anterior, o processo de usinagem a laser produz elevações na bordas de peças e canais produzidos por grande remoção de material, o que fica evidenciado pela marcação das bordas dos dispositivos cortados a laser e de canais de grandes dimensões obtidos por laser fora de foco. Também há um maior depósito de material no início do percurso a ser usinado.

O uso de solvente orgânico pode apresentar um efeito contraditório. As bordas podem ser suavizadas, permitindo um maior contato entre as superfícies. No entanto, aparentemente o solvente pode lixiviar as margens do canais a serem selados, o que pode ser bastante prejudicial exatamente na falha de delimitação dos canais finais. Isto é, o solvente orgânico pode melhorar a selagem da peça como um todo, sem, no entanto, garantir a individualização dos canais.

Os resultados sugerem que o uso de placas rígidas e bem posicionadas deve garantir um melhor processo de pressurização do que prensas mecânicas do tipo PCB utilizando mantas de borracha. Este resultado parece contrastar com a prática adquirida ao longo do tempo. No entanto, há que se considerar que existem outros ingredientes como a ação do calor durante a prensagem e a possibilidade de que a manta facilite a eliminação de substâncias voláteis. Ainda assim, pode-se considerar que, baseados nestes resultados, seria desejável o desenvolvimento de prensas que reunissem os aspectos positivos das duas estratégias apresentadas, isto é, uma melhor uniformidade da distribuição da força, como obtido com as placas de vidro, aliada à praticidade da prensa do tipo PCB.

CAPÍTULO V

5 CARACTERÍSTICAS DOS CANAIS

Este capítulo descreve um estudo feito com o objetivo de avaliar as características dos canais formados e algumas práticas de construção de canais baseados nos estudos feitos.

Os microchips selados foram submetidos a testes de vazamento e resistência a alta pressão. Foi determinada a geometria e dimensões da seção de corte dos canais fechados.

5.1 PRÁTICA DE MICROFABRICAÇÃO

Através dos estudos realizados até aqui, pode-se sistematizar um conjunto de regras de microfabricação com o objetivo de melhorar a qualidade da microfabricação e diminuir a ocorrência de defeitos. Estas regras são específicas para o equipamento utilizado, a LS100, e o substrato, o PMMA, como segue:

- **Deve-se iniciar as ablações pelos reservatórios.** Sempre que possível, as ablações dos canais devem iniciar dentro das regiões onde serão os reservatórios, uma vez que serão descartadas da peça, como ilustrado na figura 44A. A Figura 44 é um desenho visto por cima de um chip de teste. As cores em preto indicam os locais onde foram feitas ablações brandas para a formação dos canais. As cores em azul indicam as regiões onde a ablação cortou por completo a chapa de acrílico e, como consequência, houve o destacamento das peças. Portanto, após a ablação, fica um orifício no lugar do círculo em azul que servirá de reservatório quando a tampa for adicionada. Os

reservatórios são mais grosseiros e a grande quantidade de material expelido na ablação pode entupir os canais menores.

- **Deve-se projetar as ablações para que sejam feitas continuamente.** Os desenhos são um conjunto de retas e círculos que podem ser feitos aleatoriamente (figura 44B). Exemplo, o canal da figura 44A foi desenhado concatenando-se retas e semi-círculos (figura 44B). Contudo, sempre que for projetado sequencialmente um canal que termine no início de outro, as ablações serão feitas de forma contínua, como se fosse um único traço, mesmo que estes estejam em direções distintas. Essa medida garante uma maior homogeneidade nos canais.

Figura 44: Ilustração de um dispositivo fluídico de testes. A região em preto indica onde foi feita uma ablação leve para formação do canal e em azul é a região onde foi feita uma ablação que varou o substrato. (A) As flechas não foram feitas, apenas indicam o sentido da ablação. (B) A ablação do canal é composto por uma se

- **Em ablações fora de foco e/ou com uma alta densidade de traços, deve-ser tomar cuidado com o pré-aquecimento das regiões vizinhas.** Isso provoca alterações nas dimensões dos canais
- **Sempre que for feita uma ablação fora do foco, faça um último desenho (um ponto, por exemplo) fora da região de projeto para cada foco.** Esta medida é consequência de uma falha interna da LS100. Quando o laser termina a ablação em um determinado foco, ele primeiro volta para região de

foco e somente depois desliga o laser. O resultado é um buraco no final do último desenho.

5.2 TESTES DE PRESSÃO DENTRO DOS CANAIS

Com o objetivo de avaliar a qualidade e resistência das selagens, o sistema microfabricado foi submetido a testes de pressão. Neste teste, o canal selado do microdispositivo é acoplado a um sistema de ar pressurizado. Em seguida, a válvula do sistema de ar pressurizado é continuamente aberta até que selagem se rompa.

Para isso, foram feitos dispositivos como mostrado na figura 44. Os dispositivos possuíam canais com dimensões semelhantes aos usados em microfluídica, porém com apenas um orifício de acesso (círculo em azul na figura 44). Por este orifício foi feita uma rosca para a fixação da mangueira do sistema de gás comprimido de nitrogênio (figura 45A).

Os microdispositivos foram selados pelo método de pressão e aquecimento como descrito anteriormente. Durante os estudos, microchip e conexões foram imersos num tanque de água (figura 45B). O tanque de água facilita a visualização de vazamentos através da formação de bolhas, devido ao nitrogênio escapado.

Figura 45: Teste de resistência à pressão positiva por dentro do canal; (A) foto de um dos dispositivos vista por baixo com o conector rosqueável acoplado no único orifício de acesso ao canal. (B) foto do manômetro indicando uma pressão de 50 psi dentro do dispositivo (aproximadamente $3,5 \cdot \text{kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$) e no centro, o dispositivo imerso em água para facilitar a visualização de vazamentos.

Todos os dispositivos testados não apresentaram sinais de rompimento mesmo após a aplicação de $3,5\text{-kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ de pressão. Não foram aplicadas pressões maiores por questão de segurança no laboratório e por falta de necessidade, visto que a maioria das aplicações em microfluídica não empregam tais pressões.

Mesmo que os microdispositivos não tenham apresentado vazamento, havia a possibilidade dos mesmos terem sido parcialmente descolados nas regiões próximas dos canais devido à pressão. Então, foram abertos furos no final dos canais para permitir a adição de solução 1,0 M de azul de metileno, para melhor visualizar possíveis bolsões de ar formados nos microdispositivos. Como resultado, não foi constatado nenhum descolamento.

5.3 SEÇÃO TRANSVERSAL DE UM CANAL.

A figura 46 apresenta a seção transversal de canais após dois métodos de selagem. A figura 46A apresenta um canal feito com 12 W, $26\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 58,8 mm de distância focal e selado pelo método de pressão na HT3020, aquecimento a 110°C durante 45 min e 1 h de resfriamento. A figura 46B é a foto de um canal selado pelo método do carbonato de propileno. Este canal foi feito com 3,0 W, $20\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ no foco (50,8 mm). Os traços em vermelho indicam a interface de fronteira entre a base e a tampa.

Figura 46: Foto da seção transversal dos canais. Os traços vermelhos indicam a linha de fronteira entre a base e a tampa. (A) O canal apresenta uma profundidade de 54 μm e 323 μm de largura.(B) O canal possui profundidade de 170 μm e largura de 150 μm

Os dois canais não apresentaram vazamento e não foi possível determinar regiões de estrangulamento nos canais. O dispositivo da figura 46A foi um dos microchips submetidos ao teste de pressão. Embora não seja possível visualizar pelas fotos, a qualidade visual da microdispositivo 46A é melhor.

CAPÍTULO VI

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 MICROFABRICAÇÃO

A microfabricação em química traz duas grandes vantagens: um do ponto de vista tecnológico e outra do ponto de vista de ciência de base.

Do ponto de vista tecnológico, a miniaturização reduz fisicamente o volume total dos dispositivos. Com essa redução, torna-se viável ocupar estes espaços com mais dispositivos com funcionalidades distintas. Com a miniaturização, a distância entre os diferentes componentes também é reduzida, tornando os dispositivos mais eficientes energeticamente, uma vez que é menos custoso movimentar pequenos volumes de fluidos a curtas distâncias. Consequentemente, os dispositivos microfluídicos são mais rápidos e com menores probabilidades de perdas durante o processo.

Os *lab-on-a-chip* são inerentemente sistemas automatizados, herdando muito de seus benefícios e limitações. A automação reduz a manipulação direta do operador com as amostras e reagentes, diminuindo assim a probabilidade de contaminação, de erros grosseiros e a quantidade de material descartado, além de limitar a exposição do operador a possíveis agentes nocivos.

Do ponto de vista de ciência de base, a miniaturização abre as portas para uma físico-química ainda pouco explorada, como por exemplo, o comportamento do fluxo eletrosmótico em canais nanométricos. Além disso, alguns fenômenos físico-químicos insignificantes em escala macroscópica tornam-se relevantes em escala microscópica ou vice-e-versa, como por exemplo, a manipulação de fluidos por campos magnéticos ou a homogeneização de reagentes sem mistura mecânica.

6.2 A ABLAÇÃO A LASER DE CO₂ E MICRODISPOSITIVOS DE PMMA

De maneira geral, o laser de CO₂ possui uma resolução máxima muito próxima dos canais comumente empregados em microfluídica. Isso é uma desvantagem, uma vez que se trabalha no limite instrumental. Contudo, com o laser de CO₂ é possível fazer ablações micrométricas e milimétricas em uma única etapa, o que permite confeccionar canais e reservatórios ao mesmo tempo. Esta vantagem dificilmente é encontrada em outros métodos. Além disso, o laser de CO₂ acoplado a uma base de entrega do feixe é um equipamento barato quando comparado com técnicas tradicionais. A economia vem da utilização de polímeros e dispensa de sala-limpa. O laser também possui grande versatilidade e rapidez na produção de *microchips* nos mais variados formatos. Todas estas características tonam este sistema boa opção para prototipagem rápida.

Uma das maiores limitações desta técnica é a formação de material condensado nas bordas dos canais, principalmente no início, que pode ser minimizada se o início dos canais forem descartados.

Os canais que apresentaram menores rugosidades foram feitos com o sistema fora de foco, os quais, apresentaram dimensões milimétricas. Uma possível alternativa para diminuir a rugosidade em canais micrométricos seria a substituição dos motores de passo.

6.3 MÉTODOS DE SELAGEM

Dentre os métodos de selagem, o que o proporcionou melhor repetibilidade e reprodutibilidade foi sob pressão, com aquecimento próximo a transição vítrea. Este método tem a desvantagem de se utilizar altas temperaturas para a selagem, que podem danificar componentes adicionados previamente à selagem. Contudo, por este

método não houve a formação de uma peça única, ou seja, é possível distinguir a base e a tampa. Para canais milimétricos, que se deseja selar formando uma peça única, a melhor alternativa foi a imersão em clorofórmio.

6.4 PERSPECTIVAS FUTURAS

Um caminho natural é começar a microfabricação de dispositivos funcionais, como μ -CE ou FIA . Num primeiro momento, é aconselhável estudar os microdispositivos em separações e/ou detecções muito bem estabelecidas.

Estudar a redução da protuberância por imersão em diferentes solventes. Esta medida facilita na hora da selagem e reduz a rugosidade no fundo e paredes do canal.

Testes preliminares mostraram que submeter os substratos a uma atmosfera de solventes traz um melhor controle da interação entre as superfícies e os solventes. Portanto, estudos nesta área poderiam ser interessantes.

Neste trabalho foi explorada a correlação entre profundidade e largura dos canais com os parâmetros do laser. Um próximo passo seria determinar uma função geral para estes parâmetros.

Explorar mais o modo raster de funcionamento. Por exemplo, estudar o comportamento do laser fora de foco no modo raster e simular o modo raster fazendo ablações vetoriais em diferentes distâncias.

Outra possibilidade é testar outros polímeros como substrato. Os que aparentaram melhores resultados preliminares foram os PDMS, PET e PS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Terry, J. Jerman, e J. Angell, "GAS-CHROMATOGRAPHIC AIR ANALYZER FABRICATED ON A SILICON-WAFER," *IEEE Trans. on Electron Devices*, vol. 26, 1979, pp. 1880-1886.
- [2] A. Manz, Y. Miyahara, J. Miura, Y. Watanabe, H. Miyagi, e K. Sato, "Design of an open-tubular column liquid chromatograph using silicon chip technology," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 1, Jan. 1990, pp. 249-255.
- [3] A. Manz, D. Harrison, E.M. Verpoorte, J. Fettingner, A. Paulus, H. Lüdi, e H. Widmer, "Planar chips technology for miniaturization and integration of separation techniques into monitoring systems: Capillary electrophoresis on a chip," *Journal of Chromatography A*, vol. 593, Fev. 1992, pp. 253-258.
- [4] V. Dolník, S. Liu, e S. Jovanovich, "Capillary electrophoresis on microchip," *Electrophoresis*, vol. 21, 2000, pp. 41-54.
- [5] W. Tomazelli Coltro, E. Piecin, E. Carrilho, D. de Jesus, J. Fracassi da Silva, H. Torres da Silva, e C. do Lago, "Micro chemical analysis systems. Introduction, fabrication technologies, instrumentation and applications," *Química Nova*, vol. 30, 2007, pp. 1986-2000.
- [6] T.A. Franke e A. Wixforth, "Microfluidics for Miniaturized Laboratories on a Chip," *ChemPhysChem*, vol. 9, 2008, pp. 2140-2156.
- [7] D. Reyes, D. Iossifidis, P. Aurox, e A. Manz, "Micro Total Analysis Systems. 1. Introduction, Theory, and Technology," *Analytical Chemistry*, vol. 74, Jun. 2002, pp. 2623-2636.
- [8] P. Aurox, D. Iossifidis, D. Reyes, e A. Manz, "Micro Total Analysis Systems. 2. Analytical Standard Operations and Applications," *Analytical Chemistry*, vol. 74, Jun. 2002, pp. 2637-2652.

[9] P. Dittrich, K. Tachikawa, e A. Manz, "Micro Total Analysis Systems. Latest Advancements and Trends," *Analytical Chemistry*, vol. 78, Jun. 2006, pp. 3887-3908.

[10] T. Vilkner, D. Janasek, e A. Manz, "Micro Total Analysis Systems. Recent Developments," *Analytical Chemistry*, vol. 76, Jun. 2004, pp. 3373-3386.

[11] A. Manz, N. Graber, e H. Widmer, "Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 1, Jan. 1990, pp. 244-248.

[12] M.J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization, Second Edition*, CRC, 2002.

[13] L.F. Thompson, C.G. Willson, e M.J. Bowden, *Introduction to Microlithography*, An American Chemical Society Publication, 1994.

[14] W. Coltro, E. Piccin, J. da Silva, C. do Lago, e E. Carrilho, "A toner-mediated lithographic technology for rapid prototyping of glass microchannels," *LAB ON A CHIP*, vol. 7, 2007, pp. 931-934.

[15] G.S. Fiorini, G.D.M. Jeffries, D.S.W. Lim, C.L. Kuyper, e D.T. Chiu, "Fabrication of thermoset polyester microfluidic devices and embossing masters using rapid prototyped polydimethylsiloxane molds," *Lab on a Chip*, vol. 3, 2003, pp. 158-163.

[16] J. Xu, L. Locascio, M. Gaitan, e C.S. Lee, "Room-Temperature Imprinting Method for Plastic Microchannel Fabrication," *Analytical Chemistry*, vol. 72, Abr. 2000, pp. 1930-1933.

[17] X. Sun, B.A. Peeni, W. Yang, H.A. Becerril, e A.T. Woolley, "Rapid prototyping of poly(methyl methacrylate) microfluidic systems using solvent imprinting and bonding," *Journal of Chromatography A*, vol. 1162, Ago. 2007, pp. 162-166.

[18] A. Tan, K. Rodgers, J.P. Murrighy, C. O'Mathuna, e J.D. Glennon, "Rapid fabrication of microfluidic devices in poly(dimethylsiloxane) by photocopying," *Lab on a Chip*, vol. 1, 2001, pp. 7-9.

[19] A.K. Dubey e V. Yadava, "Laser beam machining--A review," *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 48, Maio. 2008, pp. 609-628.

[20] M. Young, "Óptica e Lasers: Fibras e guias de onda", Edusp, 1998

[21] H.R.Kricheldorf, O.Nuyken, G. Swift, "Handbook of polymer synthesis." Marcel dekker, 1992

[22] J.A. Brydson, *Plastics materials*, Butterworth-Heinemann, 1999.

[23] "Acrylic Plastic: How Products are Made." <http://www.enotes.com/how-products-encyclopedia/acrylic-plastic> acessado em 17 de outubro de 2009.

[24] H.T. Neher, "Acrylic Resins." *Industrial & Engineering Chemistry* vol. 28, 1936 pp 267-271

[25] W.R. Zeng, S.F. Li, e W.K. Chow, "Preliminary Studies on Burning Behavior of Polymethylmethacrylate (PMMA)," *Journal of Fire Sciences*, vol. 20, Jul. 2002, pp. 297-317.

[26] "Acrílico, do Começo ao Fim.," *INDAC*. http://www.indac.org.br/arquivos/acrilico_indac.pdf acessado em 19 de outubro de 2009

[27] M. Chanda, S. K. Roy, "Plastics technology handbook.", Marcel Dekker, 1997

[28] "major industrial polymers :: Acrylic polymers -- Britannica Online Encyclopedia."

[29] D. Snakenborg, H. Klank, e J.P. Kutter, "Microstructure fabrication with a CO₂ laser system," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 14, 2004, pp. 182-189.

[30] L.E. Locascio, C.E. Perso, e C.S. Lee, "Measurement of electroosmotic flow in plastic imprinted microfluid devices and the effect of protein adsorption on flow rate," *Journal of Chromatography A*, vol. 857, Out. 1999, pp. 275-284.

[31] J. Rossier, F. Reymond, e P.E. Michel, "Polymer microfluidic chips for electrochemical and biochemical analyses," *Electrophoresis*, vol. 23, 2002, pp. 858-867.

[32] Y. Sun, Y.C. Kwok, e N. Nguyen, "Low-pressure, high-temperature thermal bonding of polymeric microfluidic devices and their applications for electrophoretic separation," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 16, 2006, pp. 1681-1688.

[33] M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, e J.L. Mieloszynski, "Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 79, 2003, pp. 271-281.

[34] O. Chiantore, M.P. Luda di Cortemiglia, e M. Guaita, "Changes of degree of polymerisation in the thermal degradation of poly(methyl methacrylate)," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 24, 1989, pp. 113-126.

[35] S. Dakka, "TG/DTA/MS OF poly(methyl methacrylate) - The effect of particle size," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 74, 2003, pp. 729-734.

[36] S. Dakka, "TG/DTA/MS of poly(methyl methacrylate) - The role of the oxidative environment," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 73, 2003, pp. 17-24.

[37] S. Dakka, "TG/MS of poly(methyl metracrylate) - The effect of heating rate on the rate of production of evolved gases," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 75, 2004, pp. 765-772.

[38] C.K. Chung, Y.C. Lin, e G.R. Huang, "Bulge formation and improvement of the polymer in CO₂ laser micromachining," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15, 2005, pp. 1878-1884.

[39] J.P. Davim, N. Barricas, M. Conceição, e C. Oliveira, "Some experimental studies on CO₂ laser cutting quality of polymeric materials," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 198, Mar. 2008, pp. 99-104.

[40] M.F. Jensen, M. Noerholm, L.H. Christensen, e O. Geschke, "Microstructure fabrication with a CO₂ laser system: characterization and fabrication of cavities produced by raster scanning of the laser beam," *Lab on a Chip*, vol. 3, 2003, pp. 302-307.

[41] N.C. Nayak, Y.C. Lam, C.Y. Yue, e A.T. Sinha, "CO₂-laser micromachining of PMMA: the effect of polymer molecular weight," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, 2008, p. 095020.

[42] D. Yuan e S. Das, "Experimental and theoretical analysis of direct-write laser micromachining of polymethyl methacrylate by CO₂ laser ablation," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, Jan. 2007.

[43] E.[. Liston, L.[. Martinu, e M.[. Wertheimer, "Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 7, 1993, pp. 1091-1127.

[44] Z. Jia, Q. Fang, e Z. Fang, "Bonding of Glass Microfluidic Chips at Room Temperatures," *Analytical Chemistry*, vol. 76, 2004, pp. 5597-5602.

[45] D.C. Duffy, J.C. McDonald, O.J.A. Schueller, e G.M. Whitesides, "Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane)," *Analytical Chemistry*, vol. 70, Dez. 1998, pp. 4974-4984.

[46] C. Lu, L.J. Lee, e Y. Juang, "Packaging of microfluidic chips via interstitial bonding technique," *Electrophoresis*, vol. 29, 2008, pp. 1407-1414.

[47] P.K.D.V. Yarlagadda e T.C. Chai, "An investigation into welding of engineering thermoplastics using focused microwave energy," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 74, Fev. 1998, pp. 199-212.

[48] K.F. Lei, S. Ahsan, N. Budraa, W.J. Li, e J.D. Mai, "Microwave bonding of polymer-based substrates for potential encapsulated micro/nanofluidic device fabrication," *Sensors and Actuators A*, vol. 114, Set. 2004, pp. 340-346.

[49] A.A. Yussuf, I. Sbarski, J.P. Hayes, M. Solomon, e N. Tran, "Microwave welding of polymeric-microfluidic devices," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15, 2005, pp. 1692–1699.

[50] L. Song, D. Fang, R.K. Kobos, S.J. Pace, e B. Chu, "Separation of double-stranded DNA fragments in plastic capillary electrophoresis chips by using E99P69E99 as separation medium," *Electrophoresis*, vol. 20, 1999, pp. 2847-2855.

[51] A. Fonseca, "Construção e Avaliação de Microssistemas para Análise em Fluxo," Tese (doutorado), Campinas, 2008.

[52] C. Tsao e D.L. DeVoe, "Bonding of thermoplastic polymer microfluidics," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 6, 2008, pp. 1-16.

[53] B.A. Miller-Chou e J.L. Koenig, "A review of polymer dissolution," *Progress in Polymer Science*, vol. 28, Ago. 2003, pp. 1223-1270.

[54] S.V. Canevarolo Jr., *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, São Paulo: Artliber, 2004.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Eric Tavares da Costa

Local e data de nascimento: São Paulo, 23 de Novembro de 1979

EDUCAÇÃO

Colegial: E.E.P.S.G “Presidente Roosevelt”, São Paulo, Brasil, 1997.

Superior: Bacharel em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2007.

OCUPAÇÃO

Bolsista de Iniciação Científica, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, agosto/2004 – setembro/2005. Orientação: Lúcio Angnes

Bolsista de Iniciação Científica, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, fevereiro/2007 - Agosto/2007. Orientação: Claudimir Lucio do Lago

Bolsista de Mestrado, CAPES, agosto/2007 – setembro/2009. Orientação: Claudimir Lucio do Lago