INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de um circuito microfluídico para análise atmosférica
através de microusinagem com laser de pulsos ultracurtos**

ANTONIO ARLEQUES GOMES

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear – Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Wagner de Rossi**

São Paulo

2020

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de um circuito microfluídico para análise atmosférica
através de microusinagem com laser de pulsos ultracurtos**

ANTONIO ARLEQUES GOMES

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear-
Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Wagner de Rossi

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2020

Auxílio CAPES: Proex 0041041-USP-Tecnologia Nuclear.

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Gomes, A. Arleques. ***Desenvolvimento de um circuito microfluídico para análise atmosférica através de microusinagem com laser de pulsos ultracurtos***. 2020. 188 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN-CNEN/SP. São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Gomes, Antonio Arleques

Desenvolvimento de um circuito microfluídico para análise atmosférica através de microusinagem com laser de pulsos ultracurtos / Antonio Arleques Gomes. Orientador Wagner de Rossi. São Paulo, 2020. 188 p.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Tecnologia Nuclear. Área de concentração (Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo.

1. Misturador. 2. Glioxal. 3. Sistema microfluídico. 4. Laser de pulso ultracurto. 5. Laser randômico.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Antonio Arleques Gomes

Título: Desenvolvimento de um circuito microfluídico para análise atmosférica através de microusinagem com laser de pulsos ultracurtos.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof.

Dr:_____

Instituição:_____Julgamento_____

Prof.

Dr:_____

Instituição:_____Julgamento_____

Prof.

Dr:_____

Instituição:_____Julgamento_____

Prof.

Dr:_____

Instituição:_____Julgamento_____

Prof.

Dr:_____

Instituição:_____Julgamento_____

*Dedico esse trabalho ao meu senhor
e salvador Jesus Cristo, aos meus
pais verdadeiros heróis de minha
vida, minha esposa e filhas*

AGRADECIMENTOS

À Santíssima Trindade pela vida, força e perseverança.

Aos meus amados pais Francisco e Maria Antonia, aos irmãos Edvanio, Messias e Tiago por todo o suporte, incentivo e inspiração ao longo de toda minha caminhada, sem vocês seria quase impossível trilhar este objetivo.

À minha amada esposa Silvia, que sempre está ao meu lado, se sacrificando, dando forças e vivendo os meus sonhos, as minhas filhas Mariana, Fernanda e Isabella as maiores riquezas que possuo, e minha netinha Yasmin e meus amados afilhados Lucas e Willian.

Ao meu orientador Dr. Wagner de Rossi, por compartilhar seu conhecimento, dedicação, força e amizade ao longo de todo este trabalho, ser seu aluno é motivo de muito orgulho.

Ao meu coorientador Dr. Eduardo Landulfo, amigo e responsável por esse grande desafio, o êxito deste trabalho é fruto da sua confiança depositada em mim.

Ao Professor Dr. Ardson Vianna Júnior, pelas inúmeras horas concedida para o desenvolvimento dessa dissertação, sua amizade, respeito e confiança são coisas que carregarei por toda minha vida. Ademais, agradeço ao professor Dr. Cristhiano da C. Herrera pelas contribuições neste trabalho, além da amizade e companheirismo em boa parte desta caminhada.

Aos professores e pesquisadores do CLA: Dra. Martha S. Ribeiro, Dr. Anderson Z. de Freitas, Dr. Ricardo E. Samad, e Dr. Marcos Antonio Scapin pela imensa ajuda e colaboração. Meus agradecimentos também, ao Dr. Niklaus Ursus Wetter pela proposta e ajuda na elaboração dos resultados do laser randômico, o êxito neste trabalho tem uma grande contribuição sua.

Aos colegas da empresa MVISIA: Bruno, Cassiano, Guilherme e Henrique pelas contribuições e disponibilidades prestadas ao longo desta jornada, o suporte e empenho de todos foram muito além do profissionalismo.

As minhas queridas amigas Fernanda, Izabel, Elaine, Mari, Thais, Cássia e Marcia Marques. Obrigado meninas pelas risadas, apoio e principalmente por partilhar as tristezas e desânimos, que todos nós passamos quando decidimos enfrentar esse tipo de desafio.

Ao meu grande amigo Gregori que contribuiu significativamente neste trabalho e ao longo de toda essa trajetória. Pessoas iguais a você são mais que amigos, são verdadeiros irmãos, obrigado por ter tornado esse caminho um pouco mais leve e fácil de ser trilhado.

Aos amigos, Fábio Lopes, Jonatan, Yoshida, Cacheffo, Fabio Tabacow, e Alexandre Vieira pelo respaldo no desenvolvimento desta dissertação e amizade. Vocês são amigos incríveis, os quais levo para toda a vida.

Aos amigos professores de Pós-graduação USP: Dra. M. Fatima Andrade, Dra. Martha Marques F. Vieira, Dr. Roberto Guardani e Dr. J. Oscar W. V. Bustillos e Dr. Afonso R. de Aquino por dividirem seus conhecimentos e mostrarem que a pesquisa e a ciência são caminhos incríveis pelos quais vale a pena lutar para torná-los cada vez mais acessíveis a todos.

Aos meus ex-professores da FATEC-PG: Adilson, Adélia, Janara, M. Rita, Sergiana, Paulo César, Sabrina, Victor e Waldemar, pelo aprendizado e exemplo de vida. Ademais, aos grandes amigos Elias Neves, Artur B. Villaça, Halan Clemente, Edson Raimundo e Edilene Assis, por todo incentivo recebido, além de tê-los como parte da minha história.

Aos técnicos responsáveis pela mecânica do CLA, Marcos e Paulo, no auxílio e desenvolvimento de dispositivos utilizados neste trabalho. Meu muito obrigado também, à dona Martha, Aux. de limpeza Antônia e a secretária Sueli pelo imenso carinho e prestatividade.

Aos órgãos de fomentos FAPESP (Projeto N° 2013-26113-6) pelo financiamento do projeto Temático e ao CNPq (projeto N° 307063/2016-0) pelo apoio complementar.

Por fim, agradeço a todo corpo docente e administrativo do programa de Pós-graduação do IPEN e à CAPES (Financiamento: Proex 0041041-USP-Tecnologia Nuclear), pelo apoio financeiro prestado ao longo de todo o meu período de estudo.

“ O conhecimento adquirido é resultante da visão dos ombros dos gigantes que conheci ao longo da minha caminhada, os quais me permitiram desfrutar de tamanha perspectiva. ”

Adaptada de: Isaac Newton

*Não temo mais o mar, pois firme está minha fé
No meu barquinho está, Jesus de Nazaré
Se o medo me cercar, ou se o vento soprar
Seu nome eu clamarei, Ele me socorrerá*

Compositor: Moises Cleyton

RESUMO

Gomes, A. Arleques. ***Desenvolvimento de circuito microfluídico para análise atmosférica através de microusinagem com laser de pulsos ultracurtos.*** 2020. 188 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

O presente trabalho apresenta um aperfeiçoamento e validação qualitativa de um método para obtenção de glioxal – GLI (gás) em escala laboratorial através de solução aquosa de GLI 40%, a qual também se aplica na obtenção de metilglioxal – MGLI em mesmas condições. As obtenções exitosas de GLI, bem como a provável aquisição da outra espécie serão utilizadas para testes futuros no microrreator. Em seguida, dois tipos de microcircuitos com misturadores foram propostos e produzidos para sistema bifásico (gás-líquido), sendo estes, um circuito Duplo – T com misturador do tipo serpentina e o microcircuito – II composto do Misturador de Quebra e Recombinação Rápida (MQRR). Os misturadores desenvolvidos foram capazes de diminuir o tamanho das bolhas formadas em certos fluxos aplicáveis à cinética de reação de um microrreator, a qual mediante a técnica de derivatização tornará possível a identificação e quantificação de GLI e MGLI na amostra gasosa. A técnica de ablação com laser de pulsos ultracurtos foi aplicada para a confecção dos microcircuitos propostos. Também foram desenvolvidos para esta técnica, melhorias na microusinagem de geometrias complexas em superfícies de vidro óptico de borosilicato – BK7, as quais apresentaram ótimos resultados. Posteriormente, foi implementada uma técnica de validação e análise das velocidades, tamanho e número de bolhas através de um sistema de captura de imagem (Embedded Supervisory Optical System “ESOS”). O sistema de captura validado, foi a principal ferramenta na caracterização e definição do tipo de circuito que melhor pode ser aplicado ao microrreator em função do seu volume máximo e o tempo de residência para a técnica de derivatização. Por fim, um laser randômico microfluídico foi desenvolvido com o mesmo processo de microusinagem em

superfície translúcida, sendo apresentado como candidato para análise do material derivatizado contendo GLI na saída do microrreator.

Palavras-chave: misturador, glioxal, sistemas microfluídicos, laser de pulso ultracurto, laser randômico

ABSTRACT

Gomes, A. Arleques. ***Development of a microfluidic circuit for atmospheric analysis through ultra-short laser pulse micromachining.*** 2020. 188 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

This work presents an improvement and qualitative validation of a method for obtaining glyoxal - GLY (gas), on a laboratory scale through a 40% aqueous solution of GLY, which is also applied in obtaining methylglyoxal - MGLY under the same conditions. The successful obtainment of GLY, as well as the probable acquisition of the other species, will be used for future testing in microfluidic microreactors. For this, two types of microcircuits, with mixers, were proposed and produced for a two-phase system (gas-liquid), these being a Double - T circuit (with serpentine mixer) and the microcircuit - II (composed by Mixed Speed and Recombination – MSAR). The mixers developed were able to reduce the size of the bubbles formed in certain flows applicable to the kinetics of the reaction of a microreactor, which, through the derivatization technique, will make it possible to identify and quantify GLY and MGLY in the gaseous sample. The ultra-short laser pulses ablation technique was applied to make the proposed microcircuits. Improvements in the micromachining of complex geometries on the surfaces of BK7 borosilicate optical glass were also developed for this technique, which presented excellent results. Subsequently, a technique of validating and analyzing speeds, size, and number of bubbles was implemented using an image capture system (Embedded Supervisory Optical System "ESOS"). The validated capture system was the main tool in the characterization and definition of the type of circuit that can best be applied to the microreactor due to its maximum volume and the residence time for the derivatization technique. Finally, a microfluidic random laser was developed with the same micromachining process on a translucent surface, being presented as a candidate for analysis of the derivatized material containing GLY at the outlet of the microreactor.

Key – words: mixer, glyoxal, microfluidic systems, ultra-short laser pulse, random laser.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Perfil vertical das camadas atmosféricas	29
Figura 2 – Estruturas planas e espacial do GLI e MGLI.....	32
Figura 3 – Processo de oxidação de isopreno para a formação de GLI e MGLI...	33
Figura 4 – Rota de formação BrC atmosféricos a partir de sulfato de amônio e compostos alfa-carbonílos	35
Figura 5 – Característica de dispositivos microfluídicos em função da escala de tamanho	39
Figura 6 – Comportamento do fluido e sólido em função da tensão de cisalhamento	41
Figura 7 – Microcanal usinado com laser de femtosegundo em BK7	48
Figura 8 – Linhas de contorno para o campo de velocidade em um fluxo de Poiseuille em um canal retangular	51
Figura 9 – Analogia da lei de Ohm e o fluxo de Poiseuille	56
Figura 10 – Padrão de fluxo formado em um escoamento gás-líquido	58
Figura 11 – Medições de μ -PIV dentro de plugues gerados por dois líquidos	61
Figura 12 – Perfil do campo de velocidade em seções retas e curvas	62
Figura 13 – Representação de interação do fenômeno entre os <i>slugs</i> e os perfis gerados pela técnica μ -PIV	63
Figura 14 – Diagrama esquemático dos misturadores em função do ângulo	64
Figura 15 – Modelo do planar assimétrico de divisão e recombinação rápida	67
Figura 16 – Interação do laser de pulso ultracurto e de pulso longo no material ablacionado.....	69
Figura 17 – Forma de propagação do feixe laser gaussiano	72
Figura 18 – Fluxograma da proposta de obtenção de GLI em fase gasosa.....	74
Figura 19 – Estação de trabalho com laser de pulso ultracurto CLA/IPEN	78
Figura 20 – Sistema de controle remoto da estação <i>de trabalho</i>	79
Figura 21 – Interface do software MasterCam – 2018	80
Figura 22 – Desenho do microcircuito desenvolvido com laser de pulso ultracurto	81
Figura 23 – Conceito do Misturador de Quebra e Recombinação Rápida	83
Figura 24 – Perspectivas geométricas das estruturas do MQRR.....	84
Figura 25 – Estratégia do caminho da ferramenta do MasterCam.....	86

Figura 26 – Montagem dos circuitos microfluídicos	87
Figura 27 – Instalação da plataforma ESOS e interface de comunicação	89
Figura 28 – Sistema de medição e controle do fluxo bifásico (líquido – Ar)	90
Figura 29 – Sistema de medição manual de fluxo de ar comprimido “bolhômetro”	93
Figura 30 – Disposição das entradas de ACN e ar comprimido nos microcircuitos.	94
Figura 31 – Interface do sistema ESOS com o <i>pipeline</i> de Gravação	95
Figura 32 – Fluxograma do <i>Script</i> de processamento de dados <i>off-line</i>	96
Figura 33 – Demarcação das regiões de interesse no MQRR	97
Figura 34 – Design do laser randômico	100
Figura 35 – Disposição do arranjo óptico para caracterização do laser randômico	101
Figura 36 – Sistema passivo de resfriamento para sublimação de GLI	103
Figura 37 – Processo de obtenção de GLI em estado gasoso	104
Figura 38 – Início do processo com condensação do vapor de água a 33 °C	104
Figura 39 – Obtenção de GLI pelo sistema passivo de resfriamento	105
Figura 40 – Balanço das massa de água presente na solução de GLI 40%	106
Figura 41 – Resultado da obtenção de GLI em pequenos cristais amarelos	107
Figura 42 – Pequenos cristais amarelos de GLI	108
Figura 43 –Variação de temperatura ao longo do experimento	109
Figura 44 – Determinação da distância percorrida pela velocidade programada	110
Figura 45 – Ensaio para definição da energia e profundidade de corte	113
Figura 46 – Estratégia ferramenta espiral verdadeira	114
Figura 47 – Ferramenta Zig- zag com inclinação de 90° graus	115
Figura 48 – Ferramenta Zig- Zag com ângulo de inclinação de 0° grau	116
Figura 49 – Perfilometria do microcircuito – II conjunto MQRR	117
Figura 50 – Microcircuito – II “MQRR” após o processo de usinagem otimizado	118
Figura 51 – Disposição de montagem dos microcircuitos	119
Figura 52 – Seleção da região de calibração no microcircuito – I	121
Figura 53 – Região de calibração no microcircuito – I	121
Figura 54 – Interface do script para a análise de bolhas no microrreator I	122
Figura 55 – Circuito Duplo – T e região do campo de análise ESOS	125

Figura 56 – Tamanho de bolhas e suas velocidades medidas pelo sistema ESOS	126
Figura 57 – Perfil de dispersão das bolhas registradas pelo ESOS na série 2 ...	127
Figura 58 – Dispersão do tamanho de bolhas da série 3.....	129
Figura 59 – Registro de bolhas na vazão de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ da série 3	130
Figura 60 – Perfis de bolhas formadas na vazão 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ da série 3	131
Figura 61 – Predominância das bolhas formadas na vazão de 500 $\mu\text{L}/\text{min}$	132
Figura 62 – Demarcação das ROIs de Entrada e Saídas no microcircuito – II ...	137
Figura 63 – Dados de dispersão de bolhas para a vazão 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ série 4.....	139
Figura 64 – Predominância de bolhas formadas na vazão de 40 $\mu\text{L}/\text{min}$ série 4	140
Figura 65 – Dados de aquisição do sistema ESOS para a vazão de 40 $\mu\text{L}/\text{min}$.	142
Figura 66 – Análise da vazão de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ para o microcircuito – II série 4	143
Figura 67 – Análise dos dados da vazão de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ no microcircuito – I série 3	144
Figura 68 – Resultado para a vazão de 90 $\mu\text{L}/\text{min}$ no microcircuito – II.....	146
Figura 69 – Dados para vazão de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ da série 4 circuito MQRR	146
Figura 70 – Análise de bolhas para a vazão de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ do microcircuito – I	147
Figura 71 – Análise de bolhas para vazão 140 $\mu\text{L}/\text{min}$ microcircuito - II	149
Figura 72 – Dispersão de bolhas para a vazão de 160 $\mu\text{L}/\text{min}$ no microcircuito – II	149
Figura 73 – Perfil de dispersão das bolhas para a vazão de 180 $\mu\text{L}/\text{min}$	151
Figura 74 – <i>Frames</i> captados na vazão de 180 $\mu\text{L}/\text{min}$ no MQRR via celular	152
Figura 75 – <i>Frames</i> captados pelo ESOS na vazão de 180 $\mu\text{L}/\text{min}$ do MQRR...	153
Figura 76 – Perfil comportamental da moda das bolhas em função das vazões	155
Figura 77 – <i>Design</i> do laser randômico e suas dimensões.....	157
Figura 78 – Processo de deposição do filme de ouro no laser randômico	158
Figura 79 – Perfilometria do canal-1 após a deposição de ouro no LR.....	158
Figura 80 – Metodologia experimental e montagem do LR.....	159
Figura 81 – Emissão e caracterização do feixe produzido pelo LR.....	160
Figura 82 – Espectro de emissão do LR no canal de 1 mm de largura.....	161
Figura 83 – Formação do feixe do LR no canal-2 na melhor condição de energia do laser de bombeio.....	162
Figura 84 – Espectro de emissão do LR no canal de 0,3 mm de largura.....	163

Figura 85 – Formação do feixe do LR no canal-1 para a energia de 0,90 mJ do laser de bombeio	164
Figura 86 – Gráfico perfilar das emissões do feixe RL.....	165
Figura 87 – perfil dos espectros de emissão do RL abaixo (vermelho) e acima (azul) do limiar de energia.....	166

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Constituição gasosa da atmosfera e suas concentrações.....	27
Tabela 2 – Espécies químicas que compõem uma atmosfera natural	28
Tabela 3 – Resistência hidráulica de acordo com a seção transversal	55
Tabela 4 – Rampa de temperatura para obtenção de GLI	75
Tabela 5 – Parâmetros de programação dos microcircuitos Duplo T	82
Tabela 6 – Teste de velocidade da mesa CNC <i>Aerotech</i> ATN-130	85
Tabela 7 – Vazões utilizadas para cada série experimental	91
Tabela 8 – Vazão programadas em função do volume esperado	92
Tabela 9 – Correlação da região de maior aprofundamento (D) em função da velocidade programada (V)	112
Tabela 10 – Parâmetros de usinagem do microcircuito II	117

LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_{(l)}$	Éter etílico (líquido)
ACN	Acetonitrila
AOS	Aerossóis Orgânicos Secundários
Aquis	Número de aquisição
Au	Ouro
BK7	Vidro óptico de borosilicato
BrC	<i>Brown Carbon</i>
CAD-CAM	<i>Computer-Aided-Design Computer-Aided- Manufacturing</i>
Caltech	<i>California Institute of Technology</i>
CaSO_4	Sulfato de cálcio anidro
CG	Cromatógrafo a Gás
CG-SM	Cromatógrafo a Gás associado a Espectrômetro de massa
CLA	Centro de Laser e Aplicações
CNC	<i>Computer Numeric Control</i>
CO_2	Dióxido de carbono
$\text{CO}_{2(s)}$	Gelo seco
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
ESOS	<i>Embedded Supervisory Optical System</i>
GAld	Glicol-Aldeído
GLI	Glioxal
H_2	Hidrogênio
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	Vapor d'água
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	Água
HA	Hidroxi-Acetona
HCHO	Formaldeído
IARC	Agência Internacional de Pesquisa Sobre Câncer
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LOC	<i>Lab-On-a-Chip</i>
LR	Laser randômico
MDLs	Métodos de Detecção Limites
MEMES	<i>microelectromechanical systems</i>
MGLI	metilglioxal

MPEG	<i>Moving Picture Experts Group</i>
MQRR	Misturador de Quebra e Recombinação Rápida
N ₂	Nitrogênio
O ₂	Oxigênio
P ₂ O ₅	Pentóxido de fósforo
PA	Pureza Analítica
P-ASAR	<i>Planar Asymmetric Split-And-Recombine</i>
PDMS	Polidimetilsiloxano
PMMA	Polimetacrilato ou poli(metacrilato de metila)
PVC	Policloreto de Vinil Plastificado
ROI	Região de Objeto de Interesse
SA	Sulfato de Amônio
Ti:Al ₂ O ₃	Titânio – safira
TiO ₂	Dióxido de titânio
UV	Luz ultravioleta
μ-PIV	<i>Micro particle imaging velocimetry</i>

Símbolos

C_{hyd} – Capacitância hidráulica ou conformidade

D_0 – Diâmetro da sua cintura do feixe laser

D_c – Diâmetro da cratera produzida

D_H – Diâmetro hidráulico

D_L – Diâmetro do feixe laser (antes de entrar na lente de focalização)

E_{pulso} – Energia do pulso laser

F_0 – Fluência no ponto focal

f_a – Fator de atrito

$f_n(y)$ - Coeficiente da expansão de Fourier

F_{th} - Limiar de dano

L_s - Comprimento da bolha lesma

M^2 - Fator de qualidade do feixe laser

P_1 - Tamanho do plator

R_e – Número de Reynolds

T_{yx} - Taxa de deformação do fluido

$\vec{v}$ - Vetor de velocidade

w_0 - Raio da cintura do feixe no ponto focal

δA_y - Área de contato do fluido

δF_x - Força exercida

μ_{liq} - Viscosidade dinâmica do líquido

α - Difusividade térmica do material

Ca - Capilaridade

(V/V) - Volume/ Volume

°C – Graus Celsius

Δp - Variação das forças de pressão

ΔU - Queda de tenção

∇ - Gradiente ou rotacional

A - Área da seção transversal geométrica do canal

cm – Centímetro

C_P - Calor específico a pressão constante

D - Diâmetro da bolha em um tubo capilar

D_F - Diâmetro da ferramenta

T - Temperatura

E - Energia

f - Comprimento focal da lente

g - Grama

h - Altura

hPa - Hectopascal

Hz - Hertz

KHz - Quilohertz

L - Escala de comprimento

L_0 - Escala de comprimento

mJ – Milijoule

mL – Mililitros

mm - Milímetro

n - Enésimo coeficiente

N - Número de pulsos

nL – Nanolitro

nm – Nanômetro

P – Pressão

p = Perímetro

P_c - Profundidade de corte por passe

P_{TP} - Profundidade de corte total programada

Q - Vazão

$q(t)$ - Fluxo temporal de calor,

Q_{Ar} - Vazão de ar comprimido

Q_L - Vazão do líquido

R - Distância

s – Segundo

t - Tempo

T_R - Taxa de repetição

u - Velocidade média

ν - Viscosidade cinética

V - Volume

V_{mesa} - Velocidade de deslocamento dos eixos "X, Y e Z"

w - Largura

θ - Ângulo de divergência

λ - Comprimento de onda

μ - Viscosidade dinâmica

μJ – Microjoule

μL - Microlitro

μm – Micrômetro

ρ - Densidade

σ - Tensão superficial na interface

R_{hyd} – Resistência hidráulica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	OBJETIVOS	26
2.1	Objetivo geral	26
2.2	Objetivos específicos	26
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1	Atmosfera terrestre	27
3.1.1	Poluição atmosférica	30
3.2	Glioxal (GLI) e metilglioxal (MGLI) formação e impactos na atmosfera	32
3.3	Microfluídica	38
3.3.1	Surgimento e importância	38
3.3.2	Propriedades dos fluidos – gás/líquido	41
3.3.3	Leis das microescalas	43
3.3.4	Equações do número de Reynolds e Navier Stokes.....	44
3.3.5	Fluxo de Poiseuille em seção retangular	48
3.3.6	Teoria de circuito equivalente Resistência hidráulica e Conformidade....	53
3.3.7	Sistema multifásico gás-líquido: padrões de fluxos em formações de bolhas	58
3.3.8	Tipos de pré-misturadores e misturadores para microrreator	64
3.4	Técnicas de fabricação de sistemas microfluídicos	68
3.4.1	Sistema de usinagem com laser de pulsos ultracurtos	68
4	MATERIAIS E MÉTODOS	74
4.1	Proposta de obtenção de glioxal – GLI	74
4.1.1	Reagentes e equipamentos	74
4.1.2	Metodologia para a proposta de obtenção de glioxal – GLI.....	74
4.2	Desenvolvimento dos microcircuitos	77
4.2.1	Materiais e reagentes	77
4.2.2	Equipamentos.....	77

4.2.2.1	Estação de trabalho com Laser de pulso Ultracurto	77
4.3	Metodologia de usinagem em vidro óptico Bk7	80
4.3.1	Circuito misturador Duplo T	81
4.3.2	Circuito com pré-misturador Duplo T e Misturador MQRR	82
4.3.3	Montagem dos microcircuitos	87
4.4	Implementação e validação de sistema para medição de bolhas	88
4.4.1	Equipamentos e reagente.....	88
4.4.2	Metodologia de validação da plataforma ESOS	90
4.4.2.1	Processos de ensaios.....	90
4.4.2.2	Aquisição de dados do sistema ESOS para os microcircuitos	94
4.4.2.3	Processamento dos dados	96
4.5	Metodologia experimental para o laser randômico	99
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	102
5.1	Proposta de obtenção de glioxal – GLI	102
5.2	Melhorias no processo de ablação em BK7	110
5.3	Validação do sistema de visão para análise de bolhas	120
5.3.1	Caracterização do microcircuito – I.....	123
5.4	Caracterização do microcircuito – II	134
5.5	Desenvolvimento de um laser randômico em plataforma microfluídica	157
6	CONCLUSÕES	168
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	171
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172

1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas ocasionadas pela poluição atmosférica advindas de ações antrópicas têm sido um dos assuntos mais relevantes para discussões em conferências globais (IPCC, 2018). Estima-se que em 2015 a poluição foi responsável por 16% de todas as mortes no mundo, este percentual é três vezes maior que as mortes ocasionadas pela AIDS, tuberculose e malária juntas e quinze vezes maior que todas as mortes provocadas em guerras e outras formas de violência (LANDRIGAN et al., 2017). Segundo o mesmo autor, a queima de combustível fóssil e biomassa correspondem a 85% da poluição do ar por meio de emissão e transporte de material particulado, sendo uma das principais fontes de gases de efeito estufa.

Em razão dos diferentes problemas ocasionados pela poluição atmosférica a formação de *smog* fotoquímico é um indicador da presença de ozônio troposférico e Aerossóis Orgânicos Secundários – AOS, os quais são uns dos principais responsáveis pela ocorrência deste fenômeno (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1997). Estudos têm apontado que o glioxal (GLI) e metilglioxal (MGLI) são um dos principais contribuintes para a formação de AOS e precursores de ozônio troposférico, a nível local, regional e/ou global, devido aos seus processos de fotólise e foto-oxidação (FU et al., 2008; HALLQUIST et al., 2009; KAMPF et al., 2013; VOLKAMER et al., 2007; ZARZANA et al., 2017).

Dentre os estudos de análises a respeito dessa espécie, destacam-se a parametrização atualizada da captação reativa de glioxal e metilglioxal por aerossóis atmosféricos e gotículas de nuvens, através da modelagem de dados de satélite (CURRY; TSUI; MCNEILL, 2018) e, sistema de espectrometria óptica diferencial multi-eixos (MAX-DOAS “*Multi-AXis Differential Optical Absorption Spectroscopy*”), aplicado na observação de formaldeído e glioxal (HOQUE; IRIE; DAMIANI, 2018). Entretanto, essas técnicas possuem equipamentos caros e necessitam de pessoas altamente qualificadas, dificultando em grande parte a viabilidade deste tipo de estudo. Sendo assim, o desenvolvimento de um sistema como um microrreator sensível à identificação dessas espécies pode ser apresentada como uma alternativa.

A microfluídica vem se destacando cada vez mais como uma tecnologia poderosa em diversas áreas da medicina, biologia celular, química, mecânica dos fluidos, engenharia etc. Os sistemas microfluídicos possuem como vantagens: pouco consumo de espaço, altas taxas de reação e rendimento, além do baixo custo e

consumo de amostras (BRUUS, 2008; SUSHANTA K. MITRA, 2012; PANIGRAHI, 2016). Tais características favorecem a utilização dessa tecnologia dentro dos cenários de monitoramento ambiental, uma vez que através de um microrreator, utilizando a técnica de derivatização, é possível a identificação e quantificação do GLI e do MGLI (PANG et al., 2014).

Diversas técnicas são empregadas para o desenvolvimento de microrreatores, dentre as quais, os processos litográficos, impressoras 3D, técnicas de corrosão e deposição química, sistemas com usinagem a laser, entre outros, apresentam-se na literatura como os mais comumente utilizados (PANIGRAHI, 2016).

Em sistemas com usinagem a laser, um dos grandes destaques em aplicabilidade nos diversos processos de microfabricação em escala microfluídica, dá-se pelo uso de laser de pulso ultracurto, que possibilita usinagem de alta precisão em diversos tipos de materiais incluindo vidro e alumina, tendo ainda, uma menor redução ou nenhuma alteração física e química do material em seu entorno (NOLTE; SCHREMPEL; DAUSINGER, 2016; JUODENAS et al., 2018).

Em dispositivos microfluídicos, o regime de comportamento dos fluidos é predominantemente o de fluxo laminar, sendo o processo de mistura por difusão, o qual pode ser muito lento para determinadas aplicações. Em geral, os microrreatores possuem algum tipo de misturador que tem por finalidade gerar uma perturbação no sistema por meio de fluxos secundários, sendo que quanto mais fluxos secundários forem formados ou mais intensos, maior será o nível de mistura neste tipo de microsistema (BRUUS, 2008; SUSHANTA K. MITRA, 2012; PANIGRAHI, 2016).

Claramente, diversos trabalhos têm abordado a importância do desenvolvimento e novos estudos de aplicabilidade no seguimento dos misturadores passivos, sejam eles para síntese, análises bioquímicas, microrreatores e etc., (LEE et al., 2016; HERMANN et al., 2018; WANG et al., 2018; HUSSAIN; PÖSCHEL; MÜLLER, 2019; MONDAL et al., 2019).

Assim, dada a importância na identificação e quantificação de GLI e MGLI em fase gasosa na atmosfera e, o notório interesse sobre misturadores aplicados à microrreatores, o presente trabalho buscará realizar os passos descritos nos parágrafos seguintes.

Primeiramente, será apresentado um aperfeiçoamento e validação qualitativa para um método de obtenção de GLI em estado gasoso a partir de uma solução aquosa comercial de glioxal 40%. Este método também será aplicado para a obtenção

de MGLI nas mesmas condições. A obtenção de tais espécies é um passo importante, dada a necessidade do seu uso ao longo dos ensaios futuros para caracterização e desenvolvimento de um microrreator aplicado à técnica de derivatização para identificação e quantificação de GLI e MGLI na fase gasosa.

Em seguida, dois tipos de microcircuitos serão propostos para sistema bifásico (gás-líquido), os quais terão o papel de diminuir o tamanho da bolha formada em um certo fluxo que atenda um futuro microrreator (que possua o mesmo propósito indicado no parágrafo anterior).

A técnica de ablação com laser de pulsos ultracurtos será utilizada para a confecção dos microcircuitos sugeridos. Tal técnica terá o desenvolvimento de melhorias na microusinagem aplicada a geometrias complexas em superfícies de vidro óptico de borossilicato – BK7. Isto se faz necessário devido aos aprofundamentos das superfícies nas extremidades das estruturas, decorrentes do processo de aceleração e desaceleração da mesa, podendo comprometer a forma geométrica projetada.

Posteriormente, ocorrerá a implementação e validação de uma técnica de análise das velocidades, tamanho e número de bolhas formada em cada fluxo nos microcircuitos, através de um sistema de captura de imagem. Desta forma, este sistema de captura será a principal ferramenta na caracterização e definição do tipo de circuito misturador mais indicado ao microrreator em função do seu volume máximo e do tempo de residência necessário para a técnica de derivatização.

Por fim, um laser randômico será desenvolvido, usando o mesmo processo de microusinagem em superfície translúcida para sistema microfluídico, sendo apresentado como candidato para análise do material derivatizado contendo GLI na saída do microrreator.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho utiliza um sistema de microusinagem, com laser de pulsos ultracurtos de alta precisão, para desenvolver em Bk7: microcircuitos com misturadores (o qual será aplicado em um microrreator que utiliza a técnica de derivatização para identificar glicolal e metilglicolal em estado gasoso na atmosfera), e um laser randômico em plataforma microfluídica (como proposta de análise da solução derivatizada na saída do microrreator).

2.2 Objetivos específicos

Em decorrência do objetivo especificado acima, os seguintes pontos serão realizados:

- Aperfeiçoamento e validação qualitativa do método de obtenção de glicolal em estado gasoso em escala laboratorial;
- Concepção de dois microcircuitos para mistura bifásica (gás-líquido) aplicáveis a microrreator;
- Melhoria na técnica de ablação em BK7 para o desenvolvimento de geometrias complexas;
- Implementação e validação de análise das velocidades, tamanho e número de bolhas através de um sistema de captura de imagem;
- Análise e comparação do tamanho de bolhas geradas em ambos os microcircuitos, em condições de vazão do líquido que atendam a um tempo de residência para a reação de derivatização de 10 a 20 minutos em um microrreator com volume inferior a 1mL;
- Desenvolvimento de um sistema laser randômico em plataforma microfluídica como candidato para análise do líquido derivatizado na saída do microrreator.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Atmosfera terrestre

A atual atmosfera do planeta possui uma grande diferença em relação a sua forma primitiva, a qual era composta de dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2) e vapor d'água (H_2O). A composição atual da atmosfera é dada por uma mistura de gases descritas na Tabela 1, juntamente com suas concentrações fracionadas em volume baseadas no número de moléculas ou pressões parciais exercidas por esses gases (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Tabela 1 – Constituição gasosa da atmosfera e suas concentrações¹

Gases da atmosfera	Massa molecular (g)	Concentração fracionada por volume
Nitrogênio (N_2)	28,013	78,08%
Oxigênio (O_2)	32,000	20,95%
Argônio (Ar)	39,95	0,93%
Vapor d'água (H_2O)	18,02	0-5%
Dióxido de carbono (CO_2)	44,01	380 ppm
Neônio (Ne)	20,18	18 ppm
Hélio (He)	4,00	5 ppm
Metano (CH_4)	16,04	1,75 ppm
Criptônio (Kr)	83,80	1 ppm
Hidrogênio (H_2)	2,02	0,5 ppm
Óxido de nitrogênio (N_2O)	56,03	0,3 ppm
Ozônio (O_3)	48,00	0-0,1 ppm

Fonte: Adaptada (SEINFELD; PANDIS, 2006) .

¹ Concentração fracionada de gases até 105 km de altitude.

O nitrogênio (N_2) e o oxigênio (O_2) são os constituintes dominantes na atmosfera do planeta, seguido pelo argônio, que está presente em concentrações mais elevadas que os outros gases nobres (neônio, hélio, criptônio e xenônio). O vapor d'água representa cerca de 0,25 % da massa da atmosfera, sendo um constituinte altamente variável, com concentrações que vão desde 10 partes por milhão em volume (ppmv) nas regiões mais frias do hemisfério a no máximo 5% em volume nas regiões quentes (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Contudo, além dos principais gases mencionados previamente, uma atmosfera poluída e uma não-poluída, não apresentam diferenças significativas em relação as espécies químicas que as compõe (SCHIRMER; LISBOA, 2008). Segundo o mesmo autor, a principal diferença quanto a esta caracterização é dada pela concentração de certas espécies heterogêneas e às suas possíveis reações e interações, que podem causar efeitos mais danosos, tanto ao meio ambiente quanto às pessoas. A Tabela 2 apresenta algumas das principais espécies químicas que compõem uma atmosfera natural e que podem ser acrescidas ou modificados por ações humanas e/ou processos industriais.

Tabela 2 – Espécies químicas que compõem uma atmosfera natural²

Espécies	Compostos Químicos
Oxidantes	O_3 , H_2O_2 , OH, NO_3
Redutores	H_2S , CO, SO_2
Orgânicos	Alcanos, alcenos, arilas, carbonilas entre outros
Ácidos	H_2SO_4
Bases	NH_3
Sais	NH_4SO_4

Fonte: próprio autor

² Entre os alcanos, o metano é a espécie mais prevalente, ainda podem ser encontrados as espécies fotoquimicamente ativas com o NO_2 e os formaldeído, os radicais livres, materiais particulados e a radiação solar que é o grande catalizador e precursor das reações da atmosfera (SCHIRMER; LISBOA, 2008)

Todos os gases e espécies químicas apresentados formam as camadas que compõem nossa atmosfera, sendo responsáveis pela manutenção de fenômenos fundamentais (pressão, efeito estufa, etc.), para que haja vida no planeta na forma como a conhecemos (VAREJÃO-SILVA, 2006). Estas camadas são representadas verticalmente na Figura 1 com suas respectivas pressões, temperaturas e altitudes.

Figura 1 – Perfil vertical das camadas atmosféricas

Fonte: Adaptada de (VAREJÃO-SILVA, 2006)

A troposfera possui $\frac{3}{4}$ de toda a massa gasosa que compõem a atmosfera, e é nela que se localiza as espécies gasosas e materiais particulados que influenciam diretamente nas condições térmicas, qualidade do ar que respiramos, bem como, possui quase 95% do ar existente na atmosfera (VAREJÃO-SILVA, 2006).

É também nessa região, que os gases exercem as suas maiores interações e onde ocorrem as principais reações químicas, sejam estas provenientes de fontes

biogênicas ou antropogênicas. Tal atividade sofre influência direta e indireta de todas as atividades da chamada 'sociedade moderna', provocando mudanças tanto no ecossistema local quanto global e, influenciando a qualidade de vida dos outros seres vivos (MOZETO, 2001).

3.1.1 Poluição atmosférica

O conceito de poluente atmosféricos segundo o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA):

“Entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos e que torne ou possa tornar o ar:

- *Impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;*
- *Inconveniente ao bem-estar público;*
- *Danoso aos materiais, à fauna e flora;*
- *Prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”*(CONAMA, 1990).

Os poluentes atmosféricos estão divididos em dois grandes agentes: biogênico, responsável pelas emissões de erupções vulcânicas, fotossíntese das plantas, decomposição de plantas e animais entre outros e a antropogênica, proveniente de todas as atividades humanas (SEINFELD; PANDIS, 2006).

As emissões antropogênicas segundo o Ministério do Meio Ambiente³, estão divididas em:

- Fonte fixa: são todas aquelas que ocupam uma área delimitada e, permite uma avaliação direta na fonte. Exemplo: as atividades industriais.
- Fonte móvel: são todas aquelas que não possuem um local fixo, não sendo possível uma avaliação direta na base de cada uma das fontes emissoras. Exemplo: as emissões veiculares.

Nos últimos anos, a poluição ambiental como um todo (emissões lançadas no solo, água e ar), é a maior causadora de doenças e mortes prematuras no mundo de hoje, sendo responsável por cerca de 9 milhões dessas mortes em 2015

³ < <https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/fontes-fixas.html> >. Acessado: 10/07/2019

(LANDRIGAN et al., 2017). Segundo os levantamentos do mesmo autor, isso corresponde a 16% de todas as mortes registradas no mundo, sendo que deste total o maior percentual é ocasionado pelas ações provenientes da poluição atmosférica. Além disso, essas emissões podem favorecer efeitos adversos na atmosfera (principalmente na região troposférica), como o *smog* fotoquímico.

O *smog* fotoquímico é um indicador da presença de grande quantidade de materiais particulados em suspensão, tais como Aerossóis Orgânicos Secundários (AOS) e de ozônio troposférico, os quais são responsáveis pela sua formação (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1997). Podem ser considerados como aerossóis as partículas sólidas ou líquidas encontradas em suspensão no ar, provenientes de fontes naturais e atividades humanas. Essas partículas têm tempo de permanência na atmosfera na ordem de alguns dias, e podem influenciar o clima em diferentes escalas, por meio de interações diretas, agindo como espalhadores ou absorvedores de luz solar, impactando no resfriamento ou aquecimento da superfície (JACOBSON, 2001).

Diversos estudos a respeito do glioxal (GLI) e o metilglioxal (MGLI) têm sido realizados, por serem estes alguns dos principais contribuintes para a formação de AOS e precursores de ozônio troposférico a nível local, regional e/ou global, devido aos processos de fotólise e foto-oxidação (VOLKAMER et al., 2007; HALLQUIST et al., 2009; KAMPF et al., 2013b; ZARZANA et al., 2017). Tais processos representam um impacto significativo no que diz respeito ao clima, ocasionando aquecimento ou resfriamento da superfície (BIKKINA et al., 2014). Além do mais, também geram efeitos na saúde humana, podendo causar problemas respiratórios, cardiovasculares, entre outros (MAUDERLY; CHOW, 2008).

O GLI e MGLI são muito reativos, de modo que a fotólise do GLI, por exemplo, em contato com outros compostos pode gerar o formaldeído (HCHO), o qual é um carcinogênico humano e, também causador de outros problemas respiratórios (IARC, 2004; VREKOUSSIS et al., 2010).

3.2 Glioxal (GLI) e metilglioxal (MGLI) formação e impactos na atmosfera

O glioxal ($\text{CH}(\text{O})\text{CHO}$) e o metilglioxal ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}$) são as mais prevalentes alfa-carbonilas encontradas na atmosfera, sendo mensurados em partes por trilhão em volume (pptv) e suas taxas de mistura podem apresentar desde dezenas a centenas de partes por trilhão (LEE; ZHOU; HALLOCK, 1995; BIKKINA et al., 2014; PANG et al., 2014). Diversos estudos têm relatado uma variação de 15 a 1820 pptv para o GLI e de 50 a 320 pptv para o MGLI em áreas urbanas, rurais e oceanos abertos (Lee et al., 1995; Volkamer et al., 2005a; Fu et al., 2008; Huisman et al., 2008; Sinreich et al., 2010; Vrekoussis et al., 2009; Munger et al., 1995; Spaulding et al., 2003; Washenfelder et al., 2011; Apud PANG et al., 2014). A Figura 2 apresenta as respectivas estruturas de ligações químicas destas espécies.

Figura 2 – Estruturas planas e espacial do GLI e MGLI

Fonte: Próprio autor

A presença do GLI e do MGLI em toda região troposférica é justificada pelo fato deles serem uma das alfa-carbonilas mais simples, formadas como produto na foto-oxidação de Compostos Orgânicos Voláteis simples (COVs) no ar, na presença de NO_x e radicais de hidroxilas, emitido por fontes biogênicas e/ou antropogênicas (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1997; TADIĆ; MOORTGAT; WIRTZ,

2006a; FU et al., 2008). Além disso, o isopreno é um dos COVs que tem alta relevância no processo de formação de GLI e MGLI na atmosfera (FU et al., 2008).

Estudos de modelagem feito por GUENTHER et al. (1995), estima que 44% das emissões naturais de COVs são de isoprenos. Em um trabalho mais recente realizado pelo mesmo autor, utilizando o Modelo de Emissões de Gases e Aerossóis Naturais (MEGAN) aplicado com base em dados de satélite, estima-se que as emissões naturais globais de isoprenos são em média de 600 Tg ano⁻¹ (GUENTHER et al., 2006). Desta forma, o fluxograma apresentado na Figura 3 mostra o processo de oxidação do isopreno a partir dos radicais de OH[•] e NO₃[•] para formar o GLI e MGLI na atmosfera.

Figura 3 – Processo de oxidação de isopreno para a formação de GLI e MGLI

Fonte: Adaptada de (FU et al., 2008)

O fluxograma (Figura 3), apresenta como os isoprenos têm contribuições significativas nos processos de formação de GLI e MGLI. Isso porque, todas as rotas mais relevantes do processo de oxidação do isopreno levam a formação considerável de ambas as espécies. No trabalho de FU et al. (2008), são estimadas que as emissões globais de GLI e MGLI são de 45 Tg ano⁻¹ e 140 Tg ano⁻¹ respectivamente e que, os processos de oxidações dos isoprenos biogênicos contribuem com 47% de GLI e 79% de MGLI gerados na atmosfera. Outros estudos como: (VREKOUSSIS et al., 2010; MAHAJAN et al., 2014; LI et al., 2016) têm reafirmado a grande importância destes processos e outros, para a formação de GLI e MGLI na troposfera.

O GLI e MGLI exercem também um papel relevante na formação de aerossóis orgânicos secundários em todo o globo. O trabalho de VOLKAMER et al. (2007), realizado na região metropolitana da cidade do México demonstra que 15% da massa AOS é proveniente de GLI, e que o seu surgimento na atmosfera se dá no início da incidência dos primeiros raios solares na superfície, sendo registrado uma variação mais expressiva de 370 pptv as 9:30 Hs (horário local na cidade de estudo), para 1.800 pptv até as 15:00 Hs.

Através disso, diversos trabalhos têm contribuído fortemente para fornecer um melhor entendimento da grande contribuição do GLI e MGLI na formação de AOS em todo o planeta (KAMPF et al., 2013a; WAXMAN et al., 2013, 2015; GOSS et al., 2015; SAREEN et al., 2017). Estudos de captação de GLI para formação de AOS com sais contendo íons de amônio (NH₄⁺), que evidenciam formação irreversível de aerossóis com nitrogênio – carbono (NC) considerados como um tipo de aerossol absorvedor de luz conhecido como carbono marrom ou mais comumente BrC “*Brown Carbon*” (BARNARD; VOLKAMER; KASSIANOV, 2008; GALLOWAY et al., 2009b; NOZIÈRE; DZIEDZIC; CÓRDOVA, 2009).

Recentes estudos têm reforçado que o GLI e o MGLI são formadores de BrC, sendo o GLI o oligômero mais significativo na geração de carbono marrom, e que, esse tipo de aerossol influencia diretamente o balanço energético do planeta (SEDEHI et al., 2013; GRACE et al., 2019; MABATO et al., 2019; WANG et al., 2019; ZHANG et al., 2019). O fluxograma da Figura 4 mostra os tipos de aerossóis BrC que podem ser formados na atmosfera na presença de GLI e outras alfa-cabonilas.

Figura 4 – Rota de formação BrC atmosféricos a partir de sulfato de amônio e compostos alfa-carbonílos⁴

HA = hidroxi-acetona, GAlD = glicol-aldeído e SA = sulfato de amônio

Fonte: Adaptada de (GRACE et al., 2019)

O fluxograma simplificado da Figura 4 apresenta as principais vias de formação e contribuição na geração de aerossóis de carbono marrom através de alfa-carbonílos, sendo que, na trajetória de reação do GLI + SA são formados preferencialmente os imidazóis e Di-aminas (GRACE et al., 2019).

Assim, no trabalho de MABATO et al.(2019) é demonstrado, que tanto em baixa ou alta umidade relativa do ar, há formação de AOS classificados como carbono marrom. Entretanto em seu estudo, o autor evidencia que em baixa umidade relativa do ar as reações com GLI na presença de sais halogênicos de etila-

⁴ As partículas aquosas de aerossol podem absorver pequenos compostos alfa-carbonílos solúveis em água que sofrem reações de escurecimento com sais de amônio e aminas para produzir heterocíclicos e oligômeros contendo nitrogênio, capazes de absorver a radiação solar (LEE et al., 2013; POWELSON et al., 2014).

amônio, favorecem um maior aumento na formação de aerossol BrC. Além disso, as queimas agrícolas de biomassa são uma fonte primária considerável de BrC, sendo evidenciada sua detecção ao longo de toda a pluma (LIU et al., 2016b).

A queima de biomassa é a segunda maior fonte de gases-traço e a maior fonte primária com partículas finas de carbono emitidas na troposfera global (AKAGI et al., 2011). Com isso, a detecção de GLI em plumas provenientes de queima de biomassa agrícola tem sido relatada recentemente (ZARZANA et al., 2017). Ademais, em áreas urbanas e/ou industriais com grande índice de emissão de poluentes aromáticos lançados na atmosfera, são relatadas como fortes geradores de GLI na troposfera (CHAN MILLER et al., 2016).

Portanto, estudos de calibração em escala laboratorial de técnicas sensíveis a detecção de GLI e MGLI em estado gasoso são essenciais, porém não são triviais. Isso porque, não há quase ou nenhum trabalho que aborde uma metodologia detalhada para a obtenção destas espécies em alta concentração na forma gasosa. Somente o VOLKAMER et al. (2005) e GURNICK (1981) fazem uma breve descrição.

As técnicas e equipamentos utilizados para identificação e análises de dados a respeito do GLI e do MGLI na atmosfera são diversas e, em todas elas são necessários equipamentos caros e requerem pessoas altamente qualificadas, dificultando a viabilidade deste tipo de estudo em todo o globo. No trabalho de PANG et al. (2014), são apresentados os diversos equipamentos e técnicas utilizadas para a identificação de GLI e MGLI com seus tempos de respostas e métodos de detecção limites (MDLs), em comparação com o uso da técnica de derivatização aplicada em escala microfluídica com um microrreator comercial.

A técnica de derivatização é bastante utilizada na química analítica, sendo um processo pelo qual um composto é quimicamente modificado, produzindo um novo composto, derivado, de estrutura semelhante através do grupo funcional da substância de interesse (ORATA, 2012). Essa técnica favorece uma estabilidade maior ao analítico para ser submetido a métodos analíticos, como a cromatografia a gás (CG), que necessita de uma amostra quimicamente estável e suficientemente volátil para os padrões de injeção na CG.

O trabalho de PANG et al. (2014), demonstrou que microfluídica associado a técnica de derivatização obteve resultados com tempo de resposta mais rápidos, menor custo, sensibilidade de MDLs com valores mais baixos, economia de

reagentes entre outros, frente adversas técnicas e instrumentos. Assim, o desenvolvimento de um circuito microfluídico composto de misturadores multifásicos (gás/líquido) fornecerá uma maior eficiência e sensibilidade à identificação dessas espécies em um microrreator.

3.3 Microfluídica

3.3.1 Surgimento e importância

Em dezembro de 1959, o físico Richard P. Feynman fez um discurso visionário durante a reunião da *American Physical Society* realizada na cidade de Pasadena no *California Institute of Technology* (Caltech), intitulado: "Há muito espaço na parte inferior". Dentre vários questionamentos em seu discurso propôs: "Por que não podemos escrever os 24 volumes inteiros da enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete? ". A partir disso Feynman argumenta que, a cabeça de um alfinete possui aproximadamente 1,59 milímetros de diâmetro, logo ao ampliar em 25.000 vezes o seu diâmetro isso corresponderia a área de todas as páginas dos 24 volumes da enciclopédia Britânica (FEYNMAN, 1992).

O discurso idealizado por Feynman não permaneceu no papel, dando início a partir da década de 80, ao conceito da microfluídica por meio do desenvolvimento e fabricação de cabeçotes de impressão a jato de tinta, chips de DNA, micromotores e tecnologias micrométricas (μm) e/ou nanométricas (nm) (PATRICK TABELING & SUELIN CHENG, 2006).

A microfluídica é um campo que compreende as diversas áreas da engenharia, física, química, medicina, biotecnologia entre outras, onde as dimensões geométricas são da ordem de nano a centenas de microns, e possui o propósito de estudar o comportamento, controle e manipulação de fluxos monofásicos ou multifásicos em escala de microlitro (μL) e nanolitro (nL) (PANIGRAHI, 2016). Tal abrangência, bem como algumas das diversas aplicabilidades da microfluídica são apresentadas na Figura 5, a qual traz as dimensões de comprimento e volume característicos dos diferentes tipos de sistemas.

Figura 5 – Característica de dispositivos microfluídicos em função da escala de tamanho

a) Escala de tamanho do objeto de interesse associado a tecnologia microfluídica, **b)** Abrangência volumétrica dos dispositivos microfluídicos

Fonte: Adaptada de (PANIGRAHI, 2016)

Os dispositivos microfluídicos dispõem de grandes vantagens, tais como:

- Diminuição de custo e reagente;
- Manipulação ínfima de amostra para análise;
- Relação superfície – volume alta, o que leva a prevalência de fenômenos de superfície como as transferências de massa e calor;
- Maior eficiência em processos que envolvem catalisadores e ligações de enzimas, etc. (PANIGRAHI, 2016; PATRICK TABELING & SUELIN CHENG, 2006).

Uma das grandes relevâncias científicas e tecnológicas nas vantagens dos dispositivos microfluídicos são ocasionados pelo surgimento e rápida evolução dos sistemas denominados de *Lab-On-a-Chip* “LOC” (BRUUS, 2008), também conhecido como “laboratório em um chip ou laboratório de bolso”. Tal crescimento acelerado, descende da expansão de novas técnicas e tecnologias em processos fabris de microeletrônicos e sistemas microeletromecânicos “MEMES – *microelectromechanical systems*” (PATRICK TABELING & SUELIN CHENG, 2006).

Segundo BRUUS (2008), os sistema *Lab-On-a-Chip* possuem a visão de desenvolver um laboratório de análise bio/química confeccionado na superfície de um chip (silício, polímero e outros materiais), podendo ser integrado com sistemas microeletromecânicos ou não. Além disso, a grande expansão deste seguimento é fomentado pelo interesse de indústrias farmacêuticas, diferentes áreas da biomedicina, bélica entre outras (WHITESIDES, 2006).

O impulsionamento decorrente desse interesse, abre diversos aspectos no âmbito de desenvolvimentos e estudos em design e interconexões fluídicas, microbombas, microválvulas, sistemas de injeções, controle fluídico, etc. tornando-se de grande relevância para integração e concepção de sistemas LOC (BOSMA et al., 2020; MA; PETERSEN; LU, 2020; PATRICK TABELING & SUELIN CHENG, 2006; SPOTTS et al., 2020). Tamanha concepção e conhecimento têm como premissa a microfluídica teórica, descendente de uma disciplina antiga em hidrodinâmica onde trata da teoria dos fluxos de fluidos e suspensões em sistemas com escalas de tamanho e volume micrométricos e/ou nanométricos que são influenciados por forças externas (BRUUS, 2008).

Na medida em que a tecnologia microfluídica avança, cresce a demanda por entendimentos dos conhecimentos teóricos para melhorias e desenvolvimento de dispositivos, circuitos microfluídicos ou LOC, tornando-se um dos fatores motivadores desse trabalho. Embora a microfluídica teórica seja muito abrangente pelo fato de permear em diversas áreas do conhecimento, serão apresentados alguns dos conceitos básicos nos subtópicos seguintes relacionados diretamente aos fluxos de fluidos.

3.3.2 Propriedades dos fluidos – gás/líquido

Embora todos tenham uma noção intuitiva do que é um fluido, sua especificidade não é algo trivial. Uma rápida busca comum, como por exemplo *website*, Dicio (Dicionário *online* de Português)⁵, apresenta o significado de fluido como “Característica daquilo que corre ou desliza de modo fácil, com pouca densidade, típico de substâncias líquidas ou gasosas”.

Essas descrições são subjetivas, logo um melhor entendimento pode ser encontrado na mecânica dos fluidos, que define fluido como, “uma substância que se deforma continuamente sob a aplicação de uma força tangencial (tensão de cisalhamento), por menor que seja essa tensão”, sendo os líquidos e gases (ou vapores) as formas ou fases que os fluidos podem assumir (PRICHARD, PHILIP; LEYLEGIAN, 2011). Assumindo a similaridade desta definição a Figura 6 apresenta os diferentes comportamentos de um sólido (com comportamento elástico) e um fluido, ambos entre duas placas paralelas submetidas a uma força tangencial.

Figura 6 – Comportamento do fluido e sólido em função da tensão de cisalhamento⁶

Fonte: Adaptada de (PRICHARD, PHILIP; LEYLEGIAN, 2011)

A analogia da Figura 6 demonstra que, após a aplicação de uma força tangencial é possível observar através das exemplificações das linhas pontilhadas que tanto o sólido como o fluido sofrem uma deformação. Entretanto, o sólido na Figura 6a), quando submetido a uma tensão de cisalhamento, se deforma (linha pontilhada vermelha) e quando essa tensão é removida, ele retorna a sua forma de

⁵ <<https://www.dicio.com.br/fluido/>>: Acessado em: 06/01/2020.

⁶ y é a altura do fluido, u é a velocidade de deslocamento da placa, x o sentido de deslocamento e distância

equilíbrio (linha vertical preta), isso assumindo que a força tangencial aplicada no sólido não ultrapasse seu limite elástico (NAM-TRUNG NGUYEN, 2006).

Em contrapartida, no fluido (Figura 6b), quando a força tangencial é removida, o mesmo assume a conformação sofrida como posição atual de equilíbrio (linha tracejada azul), de modo que caso seja aplicada uma nova tensão ele continuará se deformando (linha tracejada roxa), pois o fluido na superfície de contato com a placa assume a mesma velocidade de deslocamento desta, isso assumindo que não há escorregamento (PRICHARD, PHILIP; LEYLEGIAN, 2011). Segundo o autor, para um fluido Newtoniano esse processo continuará indefinidamente para qualquer força tangencial que se empregue e sua taxa de deformação é descrita como:

$$T_{yx} = \lim_{\delta A_y \rightarrow 0} \frac{\delta F_x}{\delta A_y} = \frac{dF_x}{dA_y} \quad (1)$$

Onde T_{yx} é a taxa de deformação do fluido, δA_y a área de contato do fluido com a placa e δF_x a força exercida. Se rescrevermos em função do tempo teremos:

$$\text{taxa de deformação} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta \alpha}{\delta t} = \frac{d\alpha}{d\alpha} = \frac{du}{dy} \quad (2)$$

Sendo α o ângulo de deformação ou a propriedade de viscosidade do fluido, pode ser rescrita como (PRICHARD, PHILIP; LEYLEGIAN, 2011):

$$T_{yx} \propto \frac{du}{dy} \quad (3)$$

Assim, toda tensão de cisalhamento terá uma taxa de deformação T_{yx} (taxa de cisalhamento) proporcional à força tangencial aplicada, que normalmente é dada por (du/dy) , estabelecida somente para fluidos newtonianos. O termo não-newtoniano é usado para classificar todos os fluidos que possuem propriedades viscoelásticas e/ou que têm escorregamento, de modo que a força tangencial não

é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento (PRICHARD, PHILIP; LEYLEGIAN, 2011).

A partir do conceito já definido de fluido e assumindo os dois estados físicos (líquido e gasoso), uma importante característica dos fluidos é a sua classificação como compressível ou incompressível. Tal classificação tem como base o tamanho da molécula e a distância média livre entre elas, a qual para os líquidos é comparável a dos sólidos (incompressível) e, com média de 0,3 nm de distância livre entre uma molécula e outra (PANIGRAHI, 2016). De acordo com mesmo autor, já os gases possuem uma distância média livre entre uma molécula e outra, 10 vezes maior que as do líquido, o que o torna compressivo (considerando para ambas as afirmações uma pressão e temperatura de 10^5 Pascal e 25°C).

3.3.3 Leis das microescalas

A dinâmica de um microssistema depende diretamente das forças relevantes, ou seja, gravidade e inércia, e as forças associadas a viscosidade, sendo as duas primeiras de forças de campo e a última força de superfície. A lei básica de escala para a razão entre essas duas classes de forças pode ser expressa por (BRUUS, 2008):

$$\frac{\text{Força de superfície}}{\text{Força de volume}} \propto \frac{l^2}{l^3} = l^{-1} \xrightarrow{l \rightarrow 0} \infty$$

(4)

À medida em que “ l ” se torna menor, ele tende ao infinito, ou seja, diferentemente das escalas normais onde as forças de volume são proeminentes, em microescalas as forças de superfícies dominam, o que nos leva a construir novos conceitos (BRUUS, 2008).

A miniaturização também traz melhorias consideráveis para área da química e engenharia no que tange a estudos de reações e inércia térmica de reatores químicos convencionais. Isso porque, segundo PANIGRAHI.(2016), em sistemas microfluídicos, como os microrreatores, o fluxo temporal de calor ($q(t)$), associado a uma variação de temperatura “ dT ” durante um período de tempo “ dt ”, pode ser apresentado como:

$$q(t) = \rho C_p \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

onde ρ é a densidade e C_p é o calor específico a pressão constante. Considerando o fluxo de calor por condução regido pela lei de Fourier, com condutividade contante, vem que:

$$q(t) = -K \nabla^2 T \quad (6)$$

Assim, combinando as equações 5 e 6, é possível reescrever a constante de tempo como:

$$\tau \sim \frac{\rho C_p l^2}{K} \sim \frac{l^2}{\alpha} \quad (7)$$

Onde “ α ” é a difusividade térmica do material. Esta expressão mostra que a miniaturização leva a uma redução na constante de tempo. Portanto, os microrreatores são sujeitos a uma mudança acentuada de temperatura, de modo a atingir o equilíbrio térmico mais rapidamente do que nos macrossistemas, (PANIGRAHI, 2016).

3.3.4 Equações do número de Reynolds e Navier Stokes

A predominância do tipo de força que atua em um fluido ou na superfície, das quais podem ser viscosas ou de convecção, é estimada por um dos números adimensionais mais utilizados na mecânica dos fluidos, o número de Reynolds “Re”, descrita como:

$$Re = \frac{\rho u L}{\mu} = \frac{u L}{\nu} \quad (8)$$

onde u é a velocidade característica, L é a escala de comprimento, ρ a densidade, μ é a viscosidade dinâmica e ν a viscosidade cinemática (PATRICK TABELING; SUELIN CHENG, 2006). De acordo com o mesmo autor, a escala de comprimento L na equação de Re também é expresso para tubos como diâmetro hidráulico D_H , o qual é escrito por:

$$D_H = \frac{4A}{P} \quad (9)$$

Sendo A à área da seção transversal geométrica do canal e P o perímetro da seção. Tal equação é aplicada para toda a geometria de microcanal não circular, uma vez que, em geometria circular o D_H equivalente ao seu diâmetro (PATRICK TABELING; SUELIN CHENG, 2006). Desta forma podemos rescrever a equação (8) como:

$$Re = \frac{\rho u D_H}{\mu} \quad (9.a)$$

No caso deste trabalho as geometrias dos microcanais produzidos são consideradas como retangulares. Assim, o cálculo do diâmetro hidráulico para essa geometria é (PANIGRAHI, 2016):

$$A = w \cdot h \quad (10.a)$$

$$P = 2 \cdot (w + h) \quad (10.b)$$

Logo:

$$D_H = \frac{4A}{P} = \frac{2 \cdot w \cdot h}{w + h}$$

(10.c)

Um escoamento totalmente desenvolvido é regido pela equação simplificada de Navier-Stokes (N-S), a qual para densidade e viscosidade constante é dada por:

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] = -\vec{\nabla} P + \mu \nabla^2 \vec{v} \quad (11)$$

sendo ∇ o operador nabla, $\vec{v}$ vetor de velocidade e P a pressão.

Em sistemas microfluídicos, o termo não linear “ $(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}$ ” da equação completa de Navier Stokes é desconsiderando, a qual é conhecida também como fluxo de Stokes (BRUUS, 2008). Conforme o mesmo autor, essa solução analítica é amplamente utilizada para aproximar à resolução de diversos problemas em escoamento, no qual o tratamento matemático do termo não linear é muito complexo e nunca foi totalmente caracterizado.

O fluxo de Stokes em sistemas microfluídicos pode ser provado pelo número de Reynolds que aparece na equação N-S adimensional. Logo, adotando os microssistemas e caracterizando-os apenas pelas escalas de comprimento L_0 e de velocidade u_0 . Considerando um escoamento dentro de duas placas paralelas infinitas e expressando-as de formas adimensional, para essas escalas de coordenadas temos (PANIGRAHI, 2016):

$$x = L_0 x^* \quad v = u_0 v^* \quad (12)$$

Onde o sobrescrito * indica uma quantidade sem dimensão física. Uma vez que L_0 e V_0 foram fixadas, a escala tempo t e pressão P podem ser apresentadas como:

$$t = \frac{L_0}{u_0} t^*, \quad P = \frac{\mu u_0}{L_0} P^* = P_0 P^* \quad (13)$$

Substituindo a equação (12) e (13) na equação (11) e, usando o escalonamento direto para derivada $\frac{\partial}{\partial t} = \frac{1}{T_0} \frac{1}{\partial t^*}$ e $\nabla = \left[\frac{1}{L_0} \right] \cdot \nabla^*$ obtendo:

$$\rho \left[\frac{u_0}{T_0} \frac{\partial}{\partial t^*} v^* + \frac{u_0^2}{L_0} (v^* \cdot \nabla^*) v^* \right] = -\frac{P_0}{L_0} \nabla^* P^* + \frac{\mu u_0}{L_0^2} \nabla^{*2} v^* \quad (14)$$

Com a simplificação dos termos:

$$Re \left[\frac{\partial^*}{\partial t} v^* + (v^* \cdot \nabla^*) v^* \right] = -\nabla^* P^* + \nabla^{*2} v^* \quad (15)$$

Segundo PANIGRAHI (2016), em limites de pequeno Re o termo não linear da equação (11) é reduzida à forma linear:

$$0 = -\vec{\nabla} P + \mu \nabla^2 \vec{v} \quad (16)$$

Assim é possível observar claramente na equação (15) que para $Re \ll 1.10^3$ o termo da viscosidade ($\nabla^{*2} v^*$) é predominante. Por outro lado, em estudos estacionários com $Re \gg 1.10^3$ o termo de inércia “ $(\nabla^* \cdot v^*) \cdot v^*$ ” é o mais importante (PANIGRAHI, 2016). A forma adimensional correspondente à equação de incompressibilidade é $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$, o que simplifica quando usamos, $\vec{\nabla} = \frac{1}{L_0} \cdot \nabla^*$, e $\vec{v} = u_0 \cdot v^*$ para obter:

$$\nabla^* \cdot v^* = 0 \quad (17)$$

A partir dessa análise, com número de $Re \ll 1.10^3$, válido para todas as aplicações microfluídicas, é possível considerar os fluxos ideais de Hagen-Poiseuille, os quais são aplicados quando o termo não linear da equação N-S é igual a zero (PANIGRAHI, 2016). Os fluxos ideais de Hagen-Poiseuille são estudos de sistemas estacionários acionados por pressão, os quais também são conhecidos como fluxos de Poiseuille, sendo utilizado amplamente em soluções analíticas com o manuseio de fluidos em sistemas Lab-On-a-Chip (BRUUS, 2008).

3.3.5 Fluxo de Poiseuille em seção retangular

Embora as soluções analíticas do fluxo de Poiseuille sejam amplamente conhecidas e utilizadas em seções transversais arbitrárias, esféricas, triangulares e quadradas, para a geometria de um microcanal de seção transversal retangular isso não é algo comum (BRUUS, 2008). Conforme o mesmo autor, apesar da alta simetria de contorno, a melhor solução analítica encontrada para a seção retangular é por meio da somatória de Fourier, na qual, sempre é considerada a largura (w) maior que a altura (h). A Figura 7 representa um canal com seção transversal retangular com essa característica.

Figura 7 – Microcanal usinado com laser de femtosegundo em BK7

O microcanal possui a largura $w = 450 \mu\text{m}$ e a altura $h = 150 \mu\text{m}$

Fonte: Próprio autor

Aplicando a equação de Navier Stokes para as condições de contorno associados a Figura 7(b), temos (BRUUS, 2008):

$$[\partial_y^2 + \partial_z^2] \cdot v_x(y, z) = -\frac{\Delta p}{\mu L}, \quad \text{para } -\frac{w}{2} < y < \frac{w}{2}, \quad 0 < z < h \quad (18.a)$$

$$v_x(y, z) = 0, \quad \text{para } y = \pm \frac{w}{2}, \quad z = 0, \quad z = h \quad (18.b)$$

A partir disso, expandindo todas as funções como séries de Fourier ao longo do eixo vertical em z , assumindo as condições de fronteiras como: $v_x(y; 0) = v_x(y; h) = 0$. Usando apenas os termos proporcionais para $\sin(n\pi \frac{z}{h})$ e considerando o valor de n como um inteiro positivo. Tal expansão de Fourier é aplicada ao termo do lado direito da constante na equação (18.a), a qual é considera somente valores inteiros ímpares, resultando em (BRUUS, 2008):

$$-\frac{\Delta p}{\mu L} = -\frac{\Delta p}{\mu L} \frac{4}{\pi} \sum_{n=\text{ímpar}}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(n\pi \frac{z}{h}\right) \quad (19)$$

onde, Δp é a variação das forças de pressão e L a escala de comprimento.

Com isso, os coeficientes $f_n(y)$ da expansão de Fourier na coordenada z , com velocidade constante, mas em y são dadas pela função:

$$v_x(y, z) = \sum_{n=1}^{\infty} f_n(y) \sin\left(n\pi \frac{z}{h}\right) \quad (20)$$

Incluindo estas séries no lado esquerdo da equação (18.b), obtêm-se:

$$[\partial_{y+}^2 \partial_z^2] v_x(y, z) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[f_n''(y) - \frac{n^2 \pi^2}{h^2} f_n(y) \right] \sin\left(n\pi \frac{z}{h}\right) \quad (21)$$

A solução do problema deve satisfazer que, para todos os valores de n o enésimo coeficiente do termo de pressão na equação (19), deve se igualar ao enésimo coeficiente no termo da velocidade na equação (21). Logo, as funções $f_n(y)$ são:

$$f_n(y) = 0, \quad \text{para } n \text{ par} \quad (22.a)$$

$$f_n''(y) - \frac{n^2 \pi^2}{h^2} f_n(y) = -\frac{\Delta p}{\mu L} \frac{4}{\pi n}, \quad \text{para } n \text{ ímpar}$$

(22.b)

Para determinar $f_n(y)$, com o valor de n ímpar, é necessário primeiro resolver a equação diferencial não homogênea de segunda ordem (22.b). Tal solução geral não homogênea pode ser demonstrada como:

$$f_n(y) = f_n^{n\tilde{a}o\ homog}(y) + f_n^{homog}(y) \quad (23)$$

Com $f_n^{n\tilde{a}o\ homog}(y)$ sendo uma solução particular da equação não homogênea e $f_n^{homog}(y)$ como a solução para equação homogênea (sendo o lado direito igual a zero). Uma solução simplificada da equação (22.b), pode ser obtida inserindo a função $f_n^{n\tilde{a}o\ homog}(y) = \text{constante}$, o que resulta em:

$$f_n^{n\tilde{a}o\ homog}(y) = \frac{4h^2 \Delta p}{\pi^3 \mu L} \frac{1}{n^3}, \quad \text{para } n \text{ ímpar} \quad (24)$$

Desta forma, a resolução da equação homogênea,

$$f_n''(y) - \frac{n^2 \pi^2}{h^2} f_n(y) = 0$$

é a combinação linear

$$f_n^{homog}(y) = A \cosh\left(\frac{n\pi}{h}y\right) + B \sinh\left(\frac{n\pi}{h}y\right) \quad (25)$$

Logo, a solução que satisfaz as condições de contorno sem deslizamento na parede $f_n\left(\pm \frac{w}{2}\right) = 0$, é:

$$f_n(y) = \frac{4h^2 \Delta p}{\pi^3 \mu L} \frac{1}{n^3} \left[1 - \frac{\cosh\left(n\pi \frac{y}{h}\right)}{\sinh\left(n\pi \frac{w}{2h}\right)} \right], \quad \text{para } n \text{ ímpar}, \quad (26)$$

o que leva ao campo de velocidade do fluxo de Poiseuille em um canal geométrico de seção retangular,

$$v_x(y, z) = \frac{4h^2 \Delta p}{\pi^3 \mu L} \sum_{n=\text{ímpar}}^{\infty} \frac{1}{n^3} \left[1 - \frac{\cosh\left(n\pi \frac{y}{h}\right)}{\sinh\left(n\pi \frac{w}{2h}\right)} \right] \sin\left(n\pi \frac{z}{h}\right) \quad (27)$$

Com isso, na Figura 8 são demonstrados alguns gráficos dos campos de velocidades na região de contorno formados ao longo dos eixos de simetria por esse tipo de fluxo.

Figura 8 – Linhas de contorno para o campo de velocidade em um fluxo de Poiseuille em um canal retangular⁷

Fonte: (BRUUS, 2008)

Para tal fluxo, a vazão (Q) é encontrada pela integral expressa da seguinte forma:

$$Q = 2 \int_{-\frac{w}{2}}^{\frac{w}{2}} dy \int_0^h dz v_x(y, z) \quad (28.a)$$

$$Q = \frac{4h^2 \Delta p}{\pi^3 \mu L} \sum_{n=\text{ímpar}}^{\infty} \frac{1}{n^3} \frac{2h}{n\pi} \left[w - \frac{2h}{n\pi} \tanh\left(n\pi \frac{w}{2h}\right) \right] \quad (28.b)$$

⁷ **a)** Linhas de contorno do campo de velocidade $v_x(y, z)$ para o problema de fluxo de Poiseuille em um canal retangular, em etapas de 10% do valor máximo $v_x(0, h/2)$, **b)** é o gráfico de $v_x(y, h/2)$ ao longo da linha central horizontal paralela de e_y e **c)** Um gráfico de $v_x(0, z)$ ao longo da linha central vertical paralela a e_z (BRUUS, 2008).

$$Q = \frac{8h^3 w \Delta p}{\pi^4 \mu L} \sum_{n=ímpar}^{\infty} \left[\frac{1}{n^4} - \frac{2h}{\pi w} \frac{1}{n^5} \tanh\left(n\pi \frac{w}{2h}\right) \right] \quad (28.c)$$

$$Q = \frac{h^3 w \Delta p}{12 \mu L} \left[1 - \sum_{n=ímpar}^{\infty} \frac{1}{n^5} \frac{192}{\pi^5} \frac{h}{w} \tanh\left(n\pi \frac{w}{2h}\right) \right], \quad (28.d)$$

Onde:

$$\sum_{n=ímpar}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{96}$$

Segundo BRUUS. (2008), bons resultados podem ser obtidos para valores de vazão em seção retangular partir de $\limite \frac{h}{w} \rightarrow 0$ em um canal largo e raso, para o qual $\frac{h}{w} \tanh\left(n\pi \frac{w}{2h}\right) \rightarrow \frac{h}{w} \tanh(\infty) = \frac{h}{w}$, onde Q é:

$$Q \approx \frac{h^3 w \Delta p}{12 \mu L} \left[1 - \frac{192}{\pi^5} \frac{h}{w} \sum_{n=ímpar}^{\infty} \frac{1}{n^5} \right] \quad (29.a)$$

$$Q \approx \frac{h^3 w \Delta p}{12 \mu L} \left[1 - \frac{192}{\pi^5} \frac{31}{32} \zeta(5) \frac{h}{w} \right] \quad (29.b)$$

$$Q \approx \frac{h^3 w \Delta p}{12 \mu L} \left[1 - 0,630 \frac{h}{w} \right] \rightarrow \text{para } h < w \quad (29.c)$$

Aqui, no caminho é usado a função de zeta de Riemann, $\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x}$,

$$\sum_{n=ímpar}^{\infty} \frac{1}{n^5} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^5} - \sum_{n=par}^{\infty} \frac{1}{n^5} = \zeta(5) - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k)^5} = \zeta(5) - \frac{1}{32} \zeta(5) = \frac{31}{32} \zeta(5) \quad (30)$$

De acordo com BRUUS. (2008), o resultado aproximado da equação (29.c) para Q é surpreendentemente bom. Já para o pior caso, o quadrado com $h = w$, o erro é de aproximadamente 13%, já para o melhor caso, uma razão de $h = \frac{w}{2}$ o

erro é menor que 0,2%. Conforme PANIGRAHI. (2016), outra condição relativa à seção transversal retangular é o fator de atrito (f_a), dado como:

$$f_a = \frac{\frac{-\Delta P}{L} D_H}{\frac{1}{2} \rho u^2} \quad (31)$$

Segundo o mesmo autor, o fator de atrito poder ser relacionado diretamente ao número de Reynolds em função da razão de (h/w) através de:

$$\frac{2}{f_a \cdot Re} = \sum_m \sum_n \frac{1}{\pi^6} \frac{[1 - (-1^m)]^2 [1 - (-1^n)]^2 (1 + h/w)^2}{m^2 n^2 [(h/w)^2 m^2 + n^2]} \quad (32)$$

Onde o termo de expansão m e n são números inteiros.

Os microcanais são constituintes comuns em sistemas microfluídicos, logo algumas considerações como a resistência hidráulica da rede geométrica dos canais é uma análise de grande relevância em projeto de microfabricação. Portanto, a analogia de circuitos elétricos é uma ferramenta amplamente utilizada na concepção de projetos com redes de microcanais (PANIGRAHI, 2016). Sendo descrito na seção seguinte.

3.3.6 Teoria de circuito equivalente Resistência hidráulica e Conformidade

No fluxo acionado por pressão, também conhecido como fluxo de Poiseuille, a vazão volumétrica (Q) que escoar em um tubo circular (raio “ a ” e comprimento “ L ”) depende diretamente da diferença de pressão aplicada (ΔP) e a viscosidade do fluido (μ), que pode ser relacionado em microcanais com $[Q \propto \Delta P a^4]$ (SUSHANTA K. MITRA, 2012). Desta forma, quando o diâmetro do tubo é reduzido em um fator de 100, a ΔP aplicada deve ser aumentada em um fator de 10^8 para manter a mesma taxa de transferência volumétrica (Q) dentro do tubo (SUSHANTA K. MITRA, 2012).

Com isso, o conceito de resistência hidráulica é introduzido, se tornando central na caracterização e realização de projetos de canais microfluídicos em sistemas LOC com manuseio de líquido (PANIGRAHI, 2016). Em concordância com o mesmo autor, uma queda constante de pressão (ΔP) resulta em uma vazão constante (Q), resumindo-se na lei de Hagen-Poiseuille como:

$$\Delta P = R_{hyd} \cdot Q \quad (33)$$

Aqui, o fator de proporcionalidade R_{hyd} é conhecido como resistência hidráulica.

Segundo PANIGRAHI. (2016), a equação (33) é completamente análoga à lei de Ohm ($\Delta V = R \cdot I$), onde a corrente elétrica (I) conduzida através de um fio, está relacionada à sua resistência elétrica (R) e à queda de potencial elétrico (ΔV) ao longo do fio. Tal analogia, associa a vazão (Q) à corrente elétrica, a queda de pressão (ΔP) ao potencial elétrico e a resistência hidráulica (R_{hyd}) à resistência elétrica, que em termos de unidades SI (Sistema Internacional de unidades), usadas na lei de Hagen-Poiseuille são:

$$[Q] = \frac{m^3}{s}, \quad [\Delta P] = Pa = \frac{N}{m^2}, \quad [R_{hyd}] = \frac{[Pa \cdot s^{-1}]}{m^3} \quad (34)$$

Conforme BRUUS. (2008), a resistência hidráulica pode ser obtida a partir de qualquer seção transversal de dispositivos microfluídicos, nos quais o fluido que permeia na geometria seja um líquido. Tal resistência é calculada a partir das equações apresentadas na Tabela 3 para cada modelo de microcanal.

Tabela 3 – Resistência hidráulica de acordo com a seção transversal

SEÇÃO		EQUAÇÃO $R_{(hyd)}$
Circular		$\frac{8 \cdot \mu \cdot L}{\pi \cdot a^4}$
Elíptica		$\frac{4 \cdot \mu \cdot L [1 + (b/a)^2]}{\pi \cdot (b/a)^3 \cdot a^4}$
Triangular		$\frac{320 \cdot \mu \cdot L}{\sqrt{3} \cdot a^4}$
Placas paralelas infinitas		$\frac{12 \cdot \mu \cdot L}{h^3 \cdot w}$
Retangular		$\frac{12 \cdot \mu \cdot L}{[1 - 0,63 \cdot (h/w)] \cdot h^3 \cdot w}$
Quadrada		$\frac{28,4 \cdot \mu \cdot L}{h^4}$
Parabólica		$\frac{105 \cdot \mu \cdot L}{4 \cdot h^3 \cdot w}$
Arbitrária		$\frac{2 \cdot \mu \cdot L \cdot p^2}{A^3}$

p = ao perímetro, A = a área e L = ao comprimento total do microcircuito

Fonte: Adptada de (BRUUS, 2008)

Dado a similaridade da lei de Ohm e o fluxo de Poiseuille, nos quais considera que um fluido incompressível que escoar em um microrcanal apresenta uma resistência hidráulica. Conforme demonstrado pelas equações para cada geometria na Tabela 3.

A mesma analogia é aplicada a um fluido compressivo (gás), que dispendo de uma taxa de pressão dentro de um microcanal pode ser influenciado pelas propriedade de conformidade do sistema (PANIGRAHI, 2016). A Figura 9 apresenta uma exemplificação dessa comparação.

Figura 9 – Analogia da lei de Ohm e o fluxo de Poiseuille⁸

Fonte: Adaptada de (PANIGRAHI, 2016)

Desta forma, tomando as ilustrações 9b e 9c, a queda de pressão ΔP e a vazão Q (variação de um volume " V " em função de um tempo " t ") como equivalentes a queda de tensão ΔU e à corrente I (variação de uma carga " q " em função de um tempo " t ") respectivamente, é possível comparar a capacitância elétrica, o que nos leva a introduzir em microcanais a capacitância hidráulica, também conhecida como conformidade, dada por:

$$C_{hyd} \equiv -\frac{dV}{dP} \quad (35)$$

Onde o sinal negativo da função escolhido é decorrente da diminuição do volume à medida que a pressão aumenta (PANIGRAHI, 2016). Assumindo que o processo seja isotérmico, a lei dos gases ideais fornece que, $P.V = P_0.V_0$, tal que, a conformidade do gás aprisionado pode ser escrita como:

$$C_{hyd} = \frac{P_0.V}{P^2}, \quad \text{com uma mínima mudança de pressão } P_0 \simeq P, \quad C_{hyd} = \frac{V_0}{P_0} \quad (36)$$

Considerando que na Figura 9a, a pressão está em todo lugar para P_0 , com o início da contagem do tempo, a pressão é subitamente aumentada de P_0 para

⁸ **a)** Volume de gás preso em um canal fechado e parcialmente preenchido com líquido, **b)** circuito de equivalência hidráulica e **c)** circuito elétrico série RC semelhante.

$P_0 + \Delta P$ com deslocamento do líquido com vazão $Q(t)$ provocando uma mudança no volume do gás dada por:

$$-\frac{\partial V}{\partial t} = Q(t) \quad (37)$$

Rescrevendo a equação (37) usando a propriedade incompressível do líquido e aplicando a regra da cadeia temos:

$$Q(t) = -\frac{\partial V}{\partial t} = -\frac{\partial V}{\partial P} \cdot \frac{\partial P}{\partial t} = C_{hyd} \frac{\partial P}{\partial t} \quad (38)$$

Aplicando a lei de Hagen-Poiseuille, obtemos:

$$(P_0 + \Delta P) - P(t) = R_{hyd} \cdot Q(t) = -R_{hyd} \frac{dV}{dt} = R_{hyd} \cdot C_{hyd} \frac{\partial P}{\partial t} \quad (39)$$

A solução desta equação é:

$$P(t) = P_0 + (1 - e^{-t/\tau})\Delta P \quad (40)$$

Onde $\tau = R_{hyd} \cdot C_{hyd}$ é a constante de tempo.

Isso demonstra que a pressão de equilíbrio do gás aprisionado em um microcanal leva mais tempo para ser alcançada com o aumento da resistência hidráulica ou da C_{hyd} , cuja conformidade do gás é maior em seção transversal menor, e em condições de baixa pressão (PANIGRAHI, 2016). Tal comportamento segundo o mesmo autor, assemelha-se a um circuito eletrônico série RC, que na presença de valor maior da resistência, reduz o fluxo de corrente, elevando o tempo de carga do capacitor.

Assim, grande parte da teoria de fluxo bifásica já estabelecida é aplicável em sistemas microfluídicos, com interesse, na previsão de características de queda de pressão e transferência de calor, sob condições de não ebulição, ou seja, nenhuma mudança de fase (SUSHANTA K. MITRA, 2012). Entretanto, a resultante de um sistema multifásico (gás/líquido) é uma variável que pode ser classificada pelo tipo

de fluxo (FU et al., 2011; SUSHANTA K. MITRA, 2012), sendo apresentado nos tópicos subsequentes uma revisão de alguns trabalhos no seguimento de formação de bolhas em correntes gás-líquido.

3.3.7 Sistema multifásico gás-líquido: padrões de fluxos em formações de bolhas

Os regimes multifásicos líquido-líquido, gás-líquido ou sólido-líquido produzem vários padrões e fenômenos em microcanais (BRUUS, 2008; SUSHANTA K. MITRA, 2012; PANIGRAHI, 2016). No caso de uma corrente bifásica como gás-líquido, o que se obtém geralmente são padrões de fluxos como: bolhas, plugues ou Taylor e anulares (SUSHANTA K. MITRA, 2012). A Figura 10 apresenta esses tipos de fluxos no escoamento gás-líquido em um capilar de seção retangular com diâmetro interno de 1,47 mm.

Figura 10 – Padrão de fluxo formado em um escoamento gás-líquido

a) fluxo de bolhas, **b)** fluxo de Taylor ou plugues e **c)** fluxo anular

Fonte: Adaptada de (LIU; WANG, 2008)

De acordo com LIU; WANG. (2008), os modelos de fluxos comumente apresentados na Figura 10 são descritos como:

- a) Fluxo de bolhas (*bubbly Flow*): geralmente ocorrem quando as velocidades superficiais dos gases são baixas e as velocidades superficiais dos líquidos são altas. O fluxo é caracterizado por uma dispersão de bolhas de gás que variam em tamanho e distribuição ao longo do microcanal;
- b) Fluxo plugue (*plug Flow*): mais apropriadamente fluxo de Taylor (também chamado *slug flow*, fluxo de trem de bolhas bujões ou fluxo

segmentado) é caracterizado por longas bolhas envolvidas por uma fina película líquida na parede separadas por lesmas de líquido. Os comprimentos das bolhas são maiores que os diâmetros internos capilares;

- c) Fluxo anular (*annular flow*): ocorre a uma velocidade superficial muito alta da corrente de gás e sob baixa velocidade superficial do líquido. Sendo, caracterizada por uma fase gasosa contínua no núcleo central e uma fase líquida contínua, a qual é depositada na circunferência das paredes do microcanal (LIU; WANG, 2008).

Segundo SUSHANTA K. MITRA. (2012), um grande número de grupo adimensionais são usados para transformar dados de fluxo bifásicos em formas mais convenientes, nas quais os números de Reynolds, capilar, Laplace, Weber, parâmetro Martinelli entre outros, são os mais utilizados. Entre tais números, a capilaridade (Ca) surge frequentemente na análise de fluxos contendo gotas líquidas ou plugues, onde o número capilar pode ser visto como uma medida da força de arrasto viscoso axial em escala e da força capilar ou de umedecimento (SUSHANTA K. MITRA, 2012). O número de capilaridade é definido como:

$$Ca = \frac{\mu_{liq} \cdot u}{\sigma} \quad (41)$$

Onde μ_{liq} é a viscosidade dinâmica do líquido σ é a tensão superficial na interface.

Através de uma análise que relaciona a proporção do número de capilaridade por Reynolds em um fluxo bifásico (gás-líquido) é possível obter algumas indicações do mapa de fluxo atuante, isso porque, os números aparecem como um grupo nos fluxos de plugues, que relacionados, independem da velocidade (SUSHANTA K. MITRA, 2012). Essa relação é expressa por:

$$\frac{Ca}{Re} = \frac{\mu^2}{\sigma \rho D_H} \quad (42)$$

Embora nenhuma nomenclatura única seja atribuída a esse agrupamento, ele está associado aos fluxos de Poiseuille e Taylor (SUSHANTA K. MITRA, 2012).

WALSH et al. (2009) em seu trabalho, apresentam um aprimoramento desta relação com o efeito do comprimento adimensional da lesma líquida. O modelo proposto é uma superposição assintótica do fluxo de Poiseuille (monofásico) e um resultado empiricamente derivado para o fluxo de Taylor, podendo prever o tipo de fluxo predominante (SUSHANTA K. MITRA, 2012):

$$\frac{L_s}{D} \left(\frac{Ca}{Re} \right)^{1/3} \ll 1 \text{ Fluxo de Taylor}$$

$$\frac{L_s}{D} \left(\frac{Ca}{Re} \right)^{1/3} \gg 1 \text{ Fluxo de Poiseuille}$$

(43)

Onde L_s é o comprimento da bolha lesma e D o diâmetro da bolha em um tubo capilar, que em caso de seção transversal não circular é utilizado $D = D_H$ da seção transversal do microcanal.

Em um regime bifásico (gás-líquido), o escoamento mais útil é o fluxo de Taylor (*slug*, trem de bolhas ou bujões), dada a importância de transferência de massa e energia em sistemas microfluídicos (GUPTA; FLETCHER; HAYNES, 2010; ABIEV, 2013). Tal transferência é aprimorada através da geração de vórtices nos fluxos segmentados devido à interação líquido-líquido, gás-líquido e parede líquida (SUSHANTA K. MITRA, 2012). Um estudo de velocimetria por imagem de micropartículas (μ -PIV – *Micro particle imaging velocimetry*), indicado na Figura 11, demonstra a existência de estruturas de vórtices e seu comportamento em microcanais retos e sinuosos

Figura 11 – Medições de μ -PIV dentro de plugues gerados por dois líquidos

a) comportamento dos vórtices dentro da bolha líquida em microcanal reto e **b)** comportamento vórtices em microcanal curvo, as dimensões dos microcanais são de 780 μm x 260 μm (largura e altura respectivamente)

Fonte: Adaptada de (MALSCH et al., 2008)

Em seu trabalho MALSCH et al. (2008) evidência que em microcanais retos (Figura 11a), são observados vórtices simétricos contra rotacionais, os quais o autor denomina como supressão de mistura devido à transferência de impulso máximo na interface. Já na região de curva do microcanal (Figura 11b), ocorrem vórtices não simétricos, notabilizando-se um fluxo mais caótico o que melhora ainda mais a mistura dentro do plugue (MALSCH et al., 2008).

Um estudo similar ao mencionado acima feito por FRIES; VON ROHR. (2009), que considera uma simulação de μ -PIV com fluxo segmentado de gás-líquido, demonstrara o efeito da corrente bifásica em microcanal reto e sinuoso, sendo possível notar as distribuições de velocidades diferentes dentro de cada plugue. A Figura 12 traz o perfil do campo de velocidade formado em cada forma geométrica já mencionada.

Figura 12 – Perfil do campo de velocidade em seções retas e curvas

As dimensões do microcanal é 400 μm de largura por 150 μm de altura, a velocidade do líquido é de 0,1 m/s

Fonte: Adaptada de (FRIES; VON ROHR, 2009)

Segundo FRIES; VON ROHR. (2009), a recirculação é simétrica nos centros dos microcanais das Figuras 12a e 12e, o que já é conhecida por canais retos (Figura 11a), e nas regiões curvas como as Figuras 12c, 12b e 12d a recirculação é assimétrica, permitindo uma troca de massa mais eficiente devido as dobras geradas ao longo da lesma (bolha bujão), o que evidência o mesmo comportamento do trabalho de MALSCH et al. (2008).

Em um trabalho mais recente de PRADHAN; PANIGRAHI. (2018), investigado experimentalmente por meio da técnica de μ -PIV, o efeito de troca mássica em um fluxo de Taylor entre duas lesmas líquidas separadas por um fluxo de gás em um microcanal reto, onde não há contato físico entre as duas lesmas líquidas, e suas concentrações de soluto são definidas em valores diferentes. O vapor de água evapora da gota de baixa concentração com maior pressão de vapor e condensa-se na gota de alta concentração com menor pressão de vapor, podendo ser observado no conjunto de imagens da Figura 13.

Figura 13 – Representação de interação do fenômeno entre os *slugs* e os perfis gerados pela técnica μ -PIV

Fonte: Adaptada de (PRADHAN; PANIGRAHI, 2018)

Conforme exemplificação do autor na Figura 13a, a evaporação e a condensação induzem a convecção de Rayleigh dentro das duas gotículas e as análises de μ -PIV, na Figura 13b, mostram os padrões de fluxos dos *loops* circulantes dentro das duas gotas de líquido. As circulações na interface adjacente de interação das duas gotículas são opostas uma à outra e, a força do fluxo dentro das gotículas de líquido diminui com o tempo devido à diminuição da diferença de concentração de soluto entre as duas gotículas. A força do fluxo dentro das duas gotículas em interação também é uma função da distância de separação entre as gotículas, ou seja, diminui com o aumento da distância de separação e as taxas de evaporação e condensação das gotículas diminuem com o tempo à medida que a diferença de concentração entre as duas gotículas atinge o valor de equilíbrio (PRADHAN; PANIGRAHI, 2018).

Além dos padrões de fluxo frequentemente observados discutidos acima, segundo SUSHANTA K. MITRA. (2012), também foram observados fluxos estratificados em correntes de gás-líquido e líquido-líquido em sistemas microfluídicos. Conforme o mesmo autor, em um fluxo estratificado, as duas fases fluem em camadas distintas, com a fase menos densa fluindo acima da fase mais densa, compartilhando uma interface contínua comum. Tal evidência, aponta que

o tipo de fluxo a ser formado pode estar diretamente ligado ao modo como os fluidos são introduzidos na forma geométrica dos sistemas microfluídicos, necessitando assim para aplicação neste trabalho, de modelos de misturadores que possam evitar a formação de um fluxo estratificado.

3.3.8 Tipos de pré-misturadores e misturadores para microrreator

Como em sistemas microfluídicos o regime é sempre laminar, devido ao baixo número de Reynolds, isso se torna um problema quando há necessidade de promover uma mistura ou reação química em um capilar (NAM-TRUNG NGUYEN, 2006; BRUUS, 2008). Os autores indicam que a indução de uma colisão fluido-fluido em alta vazão nos microcanais é uma estratégia para aprimorar a mistura.

YOU; CHOI; IM. (2017) realizaram uma análise da influência do ângulo de colisão fluido-fluido em dispositivos microfluídicos, no qual o mesmo desempenha um papel significativo na mistura. De acordo com os mesmos autores, uma possibilidade de melhoria está simplesmente em alterar o ângulo de confluência de entrada das correntes na seção transversal do capilar, sendo possível mesmo com baixo número de Re uma melhor mistura devido ao ângulo que permite um melhor aprimoramento dos vórtices na interação de homogeneidade. A Figura 14 apresenta os três misturadores com ângulos de confluência analisado neste estudo.

Figura 14 – Diagrama esquemático dos misturadores em função do ângulo

Fonte: Adaptada de (YOU; CHOI; IM, 2017)

Neste mesmo estudo, foi concluído que em baixo número de Reynolds o misturador tipo T foi o que obteve o melhor desempenho, devido ao melhoramento dos vórtices formados na colisão do fluido-fluido. Além de promover bolha de menores tamanhos na emulsão dos fluidos utilizados e, em caso com maior Re ele ainda é o que apresentou melhores resultados (YOU; CHOI; IM, 2017).

Entretanto, quando utilizado um sistema multifásico onde a resultante da mistura é em detrimento de vazões diferentes entre os fluidos, a geometria de confluência comumente utilizada é a duplo T. Tal geometria também é conhecida como tipo cruz ou cruzada, a qual possui 3 entradas, sendo duas de fase dispersas (em lados opostos) e uma de fase contínua (no centro) (WONG et al., 2003; SAQIB; ŞAHINOĞLU; ERDEM, 2018).

Para as escalas de microcanais sob condições práticas de fluxo, a mistura por difusão é um processo muito lento. Consequentemente, há um aumento na duração do tempo necessário para uma mistura completa ou satisfatória (SUSHANTA K. MITRA, 2012). Desta forma, em microrreatores, as geometrias de confluência de entrada tornam-se pré-misturadores, dada a necessidade de novos designs de estruturas que induzam componentes de velocidade no fluido ao longo da direção do gradiente de concentração, esticando e dobrando as interfaces entre os diferentes fluidos, diminuindo o caminho de difusão e aumentando a área interfacial de contato entre eles, a qual induz efeitos de advecção mais caóticos desempenhando uma mistura mais eficiente (CORTES-QUIROZ et al., 2010; LEE et al., 2016; FAN et al., 2017).

Em microrreatores os volumes frequentemente utilizados são da ordem de dezenas a centenas de microlitros e volumes acima de um mililitro não se enquadram nesta definição (PANIGRAHI, 2016). Logo para ocorrer o processo ou reação química, a mistura é algo essencial para o alcance desta finalidade. Para tal efeito, dois tipos de misturadores são comumente utilizados:

- Misturador ativo, o qual promove a mistura mediante a movimentação de partes móveis promovidas por fontes de energia externas. Isto demanda uma complexidade e custos mais elevados, tendo restrições de aplicabilidade devido ao tipo de fonte;
- Misturador passivo, não utiliza fontes de energias externas e o processo de mistura se dá por meio de alterações em suas formas geométricas ao longo dos microcanais, modificando o campo de fluxo.

Isto atribui um forte desempenho e uma maior aplicabilidade de uso, além do método de fabricação ser menos oneroso e de fácil integração à uma variedade de microdispositivos (SUDARSAN; UGAZ, 2006; LI; XIA; LI, 2013).

Nas últimas décadas diversos trabalhos foram realizados no seguimento de misturadores passivos com modelos de intersecção de canais, ziguezague, serpentinas, barreiras incorporadas e etc. (LEE et al., 2011). Nesta linha, TOFTEBERG et al. (2010) propuseram um conceito de misturador passivo, no qual o princípio de funcionamento é fazer uma rotação controlada de 90° de uma seção transversal de fluxo seguida por uma divisão em vários canais; o fluxo em cada um deles é girado mais 90 graus antes que uma recombinação dobre a área interfacial entre os dois fluidos. Foi demonstrado que esse processo de divisão e recombinação se repetia até que o grau de mistura fosse alcançado.

Neste mesmo seguimento de divisão e recombinação, ANSARI et al. (2010) realizaram uma investigação numérica e experimental sobre o desempenho de um micromisturador com base em divisões e colisões desbalanceadas de fluxos de fluidos nos números de Reynolds, os quais foram variados de 10 a 80. Foi observado desempenho de mistura eficiente como resultado do efeito combinado de colisões desequilibradas das correntes de fluido e formação de vórtices caóticos, resultantes das desigualdades geométricas dos microcanais. Após essas análises o mesmo autor em um novo trabalho (ANSARI; KIM, 2010), utilizando o mesmo princípio, sugeriram duas geometrias diferentes: circular e rômbico. No caso dos microcanais rômbicos, é realizada uma mistura mais alta quando a largura do sub-canal principal é três ou quatro vezes maior que o sub-canal menor, ao contrário do modelo circular, ambos os resultados mostram o menor desempenho de mistura para o caso de colisões balanceadas de fluxos de fluido (ANSARI; KIM, 2010).

LI; XIA; LI. (2013) propuseram um micromisturador planar assimétrico de divisão e recombinação rápida (*Planar Asymmetric Split-And-Recombine P-ASAR*), formado por sub-ramais com deslocamento, que é derivado do trabalho proposto de ANSARI; KIM. (2010), no qual melhorias significativas são implementadas, tanto na forma geométrica, como na relação entre as desigualdades das microestruturas. Os resultados experimentais e de simulação mostraram que, para números de Reynolds na faixa de 1 a 100, com novas estruturas em forma de “platô” no sub canal de deslocamento resultaram em um desempenho de mistura aprimorado

como resultado da combinação de colisões inerciais desequilibradas, vórtices multidirecionais e fluxo induzido por colisão nas cavidades de mistura entre estruturas vizinhas de dois laços. Além disso, foi demonstrado que o melhor desempenho de mistura (86%) foi alcançado usando uma razão de largura entre os “platores” dos sub canais de deslocamento com $w_3/w_4 = 1$ a partir do sexto elemento (LI; XIA; LI, 2013). A Figura 15 apresenta o conceito do P-ASAR desenvolvido nesse trabalho.

Figura 15 – Modelo do planar assimétrico de divisão e recombinação rápida

Fonte: Adaptada de (LI; XIA; LI, 2013)

Embora os modelos de misturadores apresentados tenham sido validados experimentalmente com sistema multifásico líquido-líquido, o desafio do presente trabalho é desenvolver, a partir dos conceitos apresentados nesta revisão, um misturador bifásico gás-líquido, o qual terá como propósito diminuir o tamanho das bolhas formadas em um baixo número de Reynolds. Para tal finalidade, diversas técnicas e materiais são utilizados para o processo fabril dos diversos modelos de misturadores, tais como técnicas litográficas, processos de corrosão química e deposição, ablação a laser e etc. e materiais como polímeros, cerâmicas, vidros entre outros (PATRICK TABELING; SUELIN CHENG, 2006).

3.4 Técnicas de fabricação de sistemas microfluídicos

Entre as técnicas mais utilizadas no processo de confecção de modelos conceituais de misturadores passivos estão as técnicas litográficas (LEE et al., 2016). Entre estas técnicas, o trabalho de DUFFY et al. (1998) apresenta uma metodologia litográfica para a produção de dispositivos microfluídicos a partir de Dimetil polissiloxano também conhecido como Polidimetilsiloxano PDMS (*poly(dimethylsiloxane)*). Tal técnica está entre uma das mais utilizadas (FUJII, 2002; LI et al., 2014; LEE et al., 2016; LIU et al., 2016a). Embora seja uma técnica acessível, ela é restrita para aplicação em determinados tipos de materiais como metal, alumina, etc. (FAUSTINO et al., 2016; JUODENAS et al., 2018).

De acordo com FAUSTINO et al. (2016), uma técnica de grande relevância usada para criar microestruturas ou microcanais, é a técnica de usinagem a laser. Segundo o mesmo autor, em geral os lasers são caros, mas quando comparados aos altos custos associados às instalações de salas limpas, a técnica de fabricação com laser é uma alternativa potencial à litografia suave convencional.

Entre tais técnicas com lasers, a microusinagem com laser de pulsos ultracurtos, tem sido amplamente empregada para fins de alta precisão e resolução, incluindo a microusinagem de superfície de extrema dureza como alumina (CHENG et al., 2013; JUODENAS et al., 2018). Isto acontece porque o uso do sistema com laser de pulsos ultracurtos leva a uma ablação ou modificação do material altamente localizada (CHENG et al., 2013). Desta forma esta é a técnica utilizada para o desenvolvimento de misturadores deste trabalho em vidro óptico em borossilicato – BK7.

3.4.1 Sistema de usinagem com laser de pulsos ultracurtos

A largura temporal dos pulsos de um laser com pulsos ultracurtos é da ordem de dezenas a centenas de femtosegundos (10^{-15} s). Esta duração de pulsos é tão curta que não há tempo para os elétrons excitados pelo pulso laser interagirem com a rede cristalina antes de serem ejetados da superfície do material. Assim, toda energia absorvida pelos elétrons é carregada para fora do material não deixando nenhum resquício de efeito térmico na região do foco do pulso laser. A ejeção de elétrons causa uma instabilidade de carga na superfície com acúmulo de íons

positivos. Estes íons se repelem de maneira explosiva (explosão de Coulomb) resultando em uma pequena cratera na região focal (SAMAD et al., 2012).

Com isso, o resultado da interação de laser de pulsos ultracurtos com a matéria tem uma condução de calor limitada, permitindo que o processo de ablação ocorra dentro de uma área bem definida, com danos mecânicos e térmicos extremamente minimizados no alvo (região ablacionada no foco). Logo, uma interação com laser de pulso mais longo, por exemplo o de nanosegundos (10^{-9} s), causa nos materiais efeitos de maior aquecimento e danos mecânicos no entorno do foco (HAMAD, 2016). A Figura 16 apresenta as influências que o laser de femtosegundos e nanosegundos podem causar na área afetada pelo processo de ablação.

Figura 16 – Interação do laser de pulso ultracurto e de pulso longo no material ablacionado

Fonte: Adaptada de (HAMAD, 2016)

Para o laser de pulsos ultracurtos na Figura 16-a, o tempo de deposição de energia é consideravelmente menor que a escala de tempo necessária para a transferência de energia entre os elétrons livres excitados e a rede no entorno do foco. Tal tempo de deposição leva a intensidades muito altas, que resultam em temperaturas e pressões muito elevadas, as quais produzem um dano com profundidade muito rasa (em comparação com laser de pulso longo), mas sem

nenhum dano mecânico e térmico no entorno do ponto focal (LAHAYE et al., 2013; HAMAD, 2016).

A elevação de temperatura é tão rápida, que não há tempo para transições de fase normal; o material é liquefeito atingindo temperaturas de alguns milhares de graus sem chegar à fase de vapor. Nestas condições, o líquido literalmente explode (explosão de fase), deixando uma cratera muito limpa sem material ressolidificado ou zona afetada pelo calor (SAMAD et al., 2012; HAMAD, 2016)

O laser de pulsos longos na Figura 16-b, por sua vez, tem um maior tempo de deposição de energia, sendo ela espalhada na forma de calor para uma área fora do foco do feixe. Isto faz com que o alvo irradiado ferva e evapore, levando à produção de uma camada de fusão incontrolável, na qual são gerados danos mecânicos, solidificação de material, zonas afetadas pelo calor e etc., no seu entorno (MOMMA et al., 1996; HAMAD, 2016).

No processo de interação da radiação eletromagnética do laser de femtosegundo com a matéria, como visto, existem dois mecanismos principais de remoção de material: 1- o mecanismo de explosão de fase, junto com alguma vaporização térmica, onde a temperatura local é elevada acima do ponto de vaporização devido às interações elétron-fônon e, 2- o mecanismo com explosão de Coulomb, no qual a rede de ligação dos materiais libera elétrons excitados, os quais produzem um campo elétrico relativamente forte que também atrai os íons positivos de dentro da área de impacto do feixe (ROYON et al., 2011; LAHAYE et al., 2013; HAMAD, 2016).

De acordo com os dois mecanismos indicado acima, a remoção do material com laser de femtosegundo pode ser classificada de duas maneiras: a primeira é a "ablação forte", dominada pela explosão de fase, que ocorre em densidades de energia significativamente maiores que aquelas para o limiar de ablação; e a segunda é "ablação suave", a qual é governada pela explosão de Coulomb com fluência próxima do limiar de ablação do material (ROYON et al., 2011; LAHAYE et al., 2013; HAMAD, 2016).

Quando o feixe de laser de pulso ultracurto é focalizado em uma superfície, a ocorrência do processo de ablação somente dar-se-á, se a densidade de energia depositada (fluência) for maior que o limiar de dano (F_{th}) daquele material. Tal limiar de dano pode ser obtido experimentalmente através da relação entre a

fluência no ponto focal (F_0) e o diâmetro da cratera produzida (D_c), as quais são dadas por (LIU, 1982; MACHADO et al., 2011; ROSSI et al., 2013)

$$F_o = F_{th} \exp\left(\frac{D_c^2}{2w_0^2}\right) \quad (44)$$

Podendo ser expressa também como:

$$D_c^2 = 2w_0^2 \ln\left(\frac{F_o}{F_{th}}\right) \quad (45)$$

Onde,

$$F_o = \frac{E_{pulso}}{\pi w_0^2} \quad (46)$$

sendo w_0 o raio da cintura do feixe no ponto focal e E_{pulso} é a energia do pulso laser.

Assim, um feixe laser não modificado diverge por difração do valor inicial da sua cintura D_0 com uma taxa crescente atingindo seu valor máximo no infinito $\theta_{0\infty}$. Se uma lente focalizar este feixe, será formado uma nova cintura de D_1 e após essa convergência ele se diverge novamente para um campo distante com ângulo $\theta_{1\infty}$ (STEEN; MAZUMDER, 2010). NA Figura 17, é apresentado a exemplificação deste comportamento que ocorre para feixes com distribuição gaussiana de intensidade.

Figura 17 – Forma de propagação do feixe laser gaussiano

Onde θ é o ângulo de divergência

Fonte: Adaptado de (CAMPOS; FERNANDES; RODRIGUES, 2010)

Essa constância de fenômeno através de um sistema com óptica livre de aberração permite o cálculo do novo diâmetro da cintura do feixe (d_{min}) após ser focalizado, o qual é obtido por (STEEN; MAZUMDER, 2010):

$$d_{min} = \frac{4M^2 f \lambda}{\pi D_L} \quad (47)$$

em que $d_{min} = 2w_0$ é o diâmetro do feixe focalizado, M^2 é um fator de qualidade do feixe laser, λ o comprimento de onda, f o comprimento focal da lente e D_L é o diâmetro do feixe laser antes de entrar na lente de focalização.

Para manter uma relação de precisão de usinagem e evitar efeitos térmicos, as relações da equação (45) precisam levar em consideração o número N de pulsos. Esta mesma equação é válida para um único pulso laser incidindo em uma superfície “virgem”. O segundo pulso, incidindo no mesmo ponto, encontra uma superfície modificada pelo primeiro pulso e o resultado é diferente daquele representado na equação 45. Isto ocorre porque a estrutura do material abaixo da superfície da cratera ablacionada também é modificada pela radiação laser (ASHKENASI et al., 1999; SAMAD et al., 2012).

Em um dielétrico, por exemplo, são criados centros de cor que acrescentam níveis de energia entre as bandas de condução e de valência. Isto facilita a

absorção de energia para o próximo pulso, significando um limiar de ablação mais baixo para o segundo pulso incidente. Este fenômeno, chamado de efeito de incubação, é cumulativo e aumenta com o aumento no número de pulsos, reduzindo o limiar de ablação para um número crescente de pulsos sobrepostos (ASHKENASI et al., 1999; SAMAD et al., 2012).

Tal comportamento do limiar de dano com o número de pulsos sobrepostos " $F_{th}(N)$ " para um mesmo comprimento de onda e energia por pulso, pode ser descrito pela equação empírica (ASHKENASI et al., 1999):

$$F_{th}(N) = F_{th}(\infty) + [F_{th}(1) - F_{th}(\infty)]e^{-k(N-1)} \quad (48)$$

onde $F_{th}(1)$ e $F_{th}(\infty)$ são os limiares para um único e infinitos pulsos respectivamente. k é um parâmetro empírico que independe de N na primeira aproximação e caracteriza a sensibilidade do material ao acúmulo de defeitos e aumento de absorção dos fótons (efeito de incubação). Logo o fator de incubação " k " pode ser obtido ajustando a equação (47) através de dados experimentais de $F_{th}(N) \times N$. Como resultado, é possível obter $F_{th}(N)$ para qualquer valor de N (MACHADO et al., 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Proposta de obtenção de glioxal – GLI

4.1.1 Reagentes e equipamentos

Os reagentes utilizados no projeto foram: glioxal em solução aquosa (40% massa), Pentóxido de fósforo (P_2O_5), sulfato de cálcio anidro ($CaSO_4$), éter etílico e álcool metílico todos com grau PA (Para Análise). Também foram utilizados alguns equipamentos e vidrarias de laboratório como manta de aquecimento, bomba de vácuo entre outros.

4.1.2 Metodologia para a proposta de obtenção de glioxal – GLI

A obtenção do GLI é um dos fatores determinantes deste estudo, uma vez que sem a obtenção desta espécie em estado gasoso não é possível analisar: a eficiência do misturador proposto para o microrreator (que utilizará a técnica de derivatização), o rendimento desta reação, calibração e medidas de detecção limites (MDL) do sistema.

Considerando que o estado e concentração química do metilglioxal (MGLI) comercial são os mesmos do GLI (solução aquosa de 40%), os procedimentos descritos a seguir podem ser utilizados para a obtenção de ambos na forma gasosa. O fluxograma na Figura 18 representa o método desenvolvido a partir do trabalho de GOMES (2016).

Figura 18 – Fluxograma da proposta de obtenção de GLI em fase gasosa

Fonte: Próprio autor, 2020.

Como observado na Figura 18, o volume utilizado em todos os experimentos é de 10 mL e todo o sistema é submetido e mantido a uma pressão de vácuo de 66,6612 hPa. A saída gasosa do balão de destilação possui duas opções, sendo a saída 1 mantida aberta no início do processo até o sistema atingir 60 °C. Após atingir tal temperatura, a saída 1 é fechada, de modo que a saída 2 é aberta e mantida desta forma até o final do processo. A rampa de temperatura adotada ao longo de todo o experimento proposto pode ser vista na Tabela 4

Tabela 4 – Rampa de temperatura para obtenção de GLI

Etapa	Temperatura da manta aquecedora	Temperatura interna do balão de destilação
Inicial	85 °C	2 °C a 60 °C
Intermediaria	190 °C	61 °C a 140 °C
Final	380 °C	141 °C a 198 °C

Todos os experimentos foram realizados nas condições de pressão atmosférica (923hPa) e temperatura (22 °C)

Fonte: Próprio autor, 2020.

No monitoramento das temperaturas foram utilizados três termopares, sendo dois para os registros de aquecimento do tipo “K” com faixa de medição de -50 °C a 400 °C (um termopar com haste metálica dentro do balão e outro sem haste metálica entre a manta e a superfície externa do balão) conectados a dois multímetros da marca Minipa, modelos ET-2402 TRUE RMS e ET-2075B.

Para o registro de temperatura do banho de resfriamento foi utilizado o termopar do tipo “T” com faixa de medição de -180 °C a 320 °C e haste metálica. O termopar é acoplado a uma placa de Arduino e uma Shield, a qual é conectada a um notebook que coleta os registros de baixas temperaturas no decorrer de todo o experimento.

O banho de resfriamento é feito com gelo seco – $\text{CO}_{2(s)}$ e éter etílico – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_{(l)}$, através de uma reação de equilíbrio térmico, onde há troca de calor entre o $\text{CO}_{2(s)}$ e $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_{(l)}$. Tal reação possibilita que o éter etílico seja capaz de chegar até -99 °C. Na metodologia proposta, a temperatura do banho de

resfriamento é mantida a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isto permite o processo de sublimação do glioxal proveniente da destilação da solução aquosa GLI 40%.

Para a validação qualitativa do produto obtido após o fim da reação de separação da solução aquosa é realizado, em condições de pressão e temperatura ambiente, um ensaio empírico de comparação do padrão físico e químico encontrados na literatura.

4.2 Desenvolvimento dos microcircuitos

Nesta seção serão apresentados os materiais e métodos adotados no desenvolvimento dos dois tipos de microcircuitos (um somente com o pré-misturador “duplo T” e o outro com pré-misturador “duplo T” mais o Misturador de Quebra e Recombinação Rápida – MQRR) e o laser randômico em plataforma microfluídica.

4.2.1 Materiais e reagentes

Os principais materiais utilizados para confecção, montagem e usinagem, bem como os reagentes utilizados são:

- Placa de vidro óptico de borossilicato – BK7, com dimensões: comprimento, largura e espessura respectivos (25 mm x 25 mm x 3 mm);
- Microtubo de aço inoxidável de 0,8 mm x 9 mm (diâmetro e comprimento);
- Polidimetilsiloxano – PDMS de dimensões: comprimento, largura e espessura (25 mm x 25 mm x 0,6 mm, e, 25 mm x 25 mm x 3 mm);
- Placas de poli (metacrilato de metila) – PMMA: comprimento, largura e espessura (45 mm x 45 mm x 3 mm);
- Placa de alumínio.

4.2.2 Equipamentos

4.2.2.1 Estação de trabalho com Laser de pulso Ultracurto

O laboratório de protótipos a laser do Centro de Laser e Aplicações (CLA), possui uma estação de trabalho com laser de pulso ultracurto. Tal estação é composta por um sistema laser/amplificador de titânio – safira (Ti: Al₂O₃) modelo FEMTOPOWER™ fabricado pela *Femtolasers*, com emissão polarizada centrada em 800 nm e largura temporal de 30 femtosegundos (fs).

O sistema gera um feixe com energia de saída de até 200 µJ por pulso e taxa de repetição de 10 KHz. A estação também é composta por uma mesa de translação com controle CNC (*Computer Numeric Control*) por programação ISO de códigos “G” com 3 eixos de coordenadas X, Y e Z com precisão de ± 10 nm, a qual é desenvolvida pela *Aerotech Inc.*, modelo ATN-130. A Figura 19 apresenta esta estação de trabalho com laser de femtosegundo.

Figura 19 – Estação de trabalho com laser de pulso ultracurto CLA/IPEN

Fonte: Próprio autor, 2020.

A estação pode ser operada remotamente por um computador, o qual possui um *software* capaz de controlar todos os parâmetros variáveis do sistema, tais como: taxa de repetição, energia, aceleração e posicionamento da mesa entre outros. Além disto, esta característica permite que seja feito um acompanhamento dos procedimentos de usinagem em tempo real.

O sistema ainda é capaz de realizar medições rápidas das estruturas como: comprimento, largura e profundidade formadas após cada processo ou ensaios de ablação do material. Tais ações são possíveis por meio de uma câmera de alta resolução instalada no quarto eixo da estação (ZZ), na qual também é localizada a lente focalização do feixe. Na Figura 20, é apresentada a interface de controle do *software* instalado no computador, sendo este o responsável por controlar a interligação do sistema com o laser de pulso ultracurto e demais tarefas.

Figura 20 – Sistema de controle remoto da estação de trabalho

Fonte: Próprio autor, 2020.

Para análise e caracterização de todos os perfis das estruturas usadas neste trabalho, foram utilizados os seguintes equipamentos: perfilômetro óptico Zygo modelo ZeGage (o qual permite obter resultados de profundidades, rugosidade média, nível de inclinação das paredes, etc.), Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com detecção de elétrons retroespalhados Hitachi modelo TM3000 (utilizado para aquisição de micrografias de superfície) e microscópio óptico de bancada.

4.3 Metodologia de usinagem em vidro óptico Bk7

Os projetos dos microcircuitos e do laser randômico foram feitos em princípio utilizando o software de desenho técnico AutoCAD – 2018 em formato 2D. Posteriormente os arquivos são importados para uma plataforma CAD-CAM (*Computer-Aided-Design Computer-Aided-Manufacturing*), neste caso, o software utilizado foi MasterCam – 2018. Tal programa, teve o seu pós-processador adaptado à estação de trabalho com laser de pulso ultracurto. A Figura 21 apresenta a interface de trabalho.

Figura 21 – Interface do software MasterCam – 2018

Fonte: Próprio autor, 2020

Como exemplificado na Figura 21 todos os desenhos são importados para o MasterCam, tornando mais simples a manipulação dos projetos para o processo de usinagem. Com o pós-processador totalmente adaptado à estação de trabalho de pulso ultracurto, este software permite traçar diversas estratégias de microusinagem, sendo possível também, simular o caminho da ferramenta (feixe laser), dividir em partes os arquivos com códigos G, entre outras vantagens.

No presente estudo dois microcircuitos são propostos com a finalidade de dissolver gás (GLI) em líquido (acetonitrila) e assim promover um tamanho de bolha

menor em um regime multifásico com correntes gás-líquido com menor número de Reynolds. Nos tópicos subsequentes serão apresentados os *designs* e processos metodológicos.

4.3.1 Circuito misturador Duplo T

O primeiro circuito produzido é formado por um misturador “Duplo T” com serpentinas, o qual é constituído de 3 entradas e uma saída. Os microcanais possuem uma seção transversal retangular com $w = 300 \mu m$ de largura e $h = 225 \mu m$ de altura. Na Figura 22, é apresentado o *design* do primeiro microcircuito.

Figura 22 – Desenho do microcircuito desenvolvido com laser de pulso ultracurto

Fonte: Próprio autor, 2020.

O método aqui abordado no desenvolvimento para o microcircuito em BK7, parte do estudo de HERRERA (2018). Tal autor definiu alguns parâmetros como velocidade de deslocamento da mesa, número de pulsos sobrepostos em função da energia por pulso e taxa de repetição para usinagem em BK7 de microcircuito com canais simples. As combinações de tais parâmetros resultaram em um ótimo acabamento de superfície e forma geométrica.

Contudo, para o processo de fabricação dos microcanais no microcircuito – I algumas mudanças foram adotadas no processo de usinagem, as quais são descritas na Tabela 5. Ao longo de todo o experimento foi utilizado um feixe laser polarizado e focalizado por uma lente de 20 mm de comprimento focal. Além disso,

nesta Tabela é descrito os parâmetros do laser, os mecanismos de translação da mesa e as estratégias de usinagens.

Tabela 5 – Parâmetros de programação dos microcircuitos Duplo T

Laser		Translação da mesa		Estratégia da ferramenta	
E	25 μ J	P_c	0,080 mm	Tipo de usinagem	cavidade
T_R	10 KHz	P_{TP}	0,225 mm	Caminho da ferramenta	Zig-zag
D_F	7 μ m	V_{mesa}	35 mm.s ⁻¹	Sobreposição de passe	75%

E= energia do laser no foco, **T_R**= taxa de repetição, **D_F**= diâmetro da ferramenta, **P_c**= profundidade de corte por passe, **P_{TP}**= profundidade de corte total programada, **V_{mesa}**= velocidade de deslocamento dos eixos “X, Y e Z”

Fonte: Próprio autor, 2020.

Os parâmetros descritos na Tabela 5 são: diâmetro da ferramenta (**D_F**) que é estimada como diâmetro do dano (cratera) causado pelo feixe; profundidade de corte por passe (**P_c**), que representa a profundidade do dano provocado (obtido pela relação energia, taxa de repetição e velocidade de deslocamento da mesa); e a profundidade de corte total programada (**P_{TP}**) que é o número de passes (em função do valor de **P_c**) necessários para atingir a profundidade desejada da geometria.

4.3.2 Circuito com pré-misturador Duplo T e Misturador MQRR

Tendo em vista as dificuldades de se obter misturas em sistemas microfluídicos devido ao regime laminar, são sugeridas promover colisões entre fluidos com alta vazão (3.3.7 e 3.3.8). Conforme mencionado nestes tópicos, misturas multifásicas por difusão é um processo muito lento, no qual para microrreatores as geometrias de confluência são somente pré-misturadores, havendo a necessidade de se desenvolver misturadores que possam solucionar ou minimizar o problema da difusão.

Para tal intuito, o presente trabalho desenvolveu o segundo circuito, que é um Misturador de Quebra e Recombinação Rápida (MQRR), baseado no conceito de quebra e mistura, propostos nos trabalhos de (ANSARI et al., 2010; LI; XIA; LI, 2013). Nestes trabalhos, os modelos foram propostos para misturas com corrente monofásica (líquido-líquido) e somente com duas entradas (simples T). Desta

forma, o presente estudo objetiva modificações na geometria com a finalidade de promover uma mistura bifásica gás-líquido. A Figura 23 demonstra o conceito de um conjunto de elemento do MQRR.

Figura 23 – Conceito do Misturador de Quebra e Recombinação Rápida

Fonte: Próprio autor 2020

Sendo w, w_1, w_2 e w_3 as larguras dos canais, P_1 o tamanho do platô, R é a distância entre o centro de um elemento e o outro e R_1 é o comprimento entre os elementos. As relações entre eles são:

$$w = w_1 + w_2, \quad \text{com } w_1 = w_3 = P_1$$

$$w = R_1, \quad \text{onde } R = R_1 \times 3$$

(49)

A partir destas definições de relações geométricas, o *design* do segundo circuito é formado por um pré-misturador duplo T e o MQRR, o qual é composto por 3 entradas e uma saída. Tal concepção é exibida na Figura 24 que traz as dimensões das formas geométricas propostas.

Figura 24 – Perspectivas geométricas das estruturas do MQRR⁹

A profundidade de todo o microcircuito e de $h = 150 \mu m$

Fonte: Próprio autor 2020

Dada a complexidade geométrica do MQRR, diferentemente do primeiro circuito, que é baseado na estratégia de usinagem do trabalho de HERRERA (2018), foi desenvolvido um processo metodológico com o propósito de minimizar efeitos de aprofundamentos nas extremidades das estruturas microusinadas. Tais efeitos, são decorrentes do processo de aceleração e desaceleração da mesa CNC, que levam a um acúmulo de pulsos sobrepostos no início e no final de uma linha (camada) de usinagem.

Para o processo de desenvolvimento de geometrias relativamente simples, como os microcanais retos e curvos, do primeiro circuito, o efeito de aprofundamento nas extremidades não é significativo. Esta justificativa se dá pelo fato da extensão total do canal ser extremamente maior que o tamanho da depressão formada nas extremidades.

Os procedimentos de estudo com o propósito de minimizar os efeitos mencionados acima foram realizados através de ensaios empíricos. O primeiro deles foi determinar a que distância, a partir da origem (plano X, Y), a mesa CNC atinge os 100% da velocidade programada. Para tal procedimento, foi fixada a

⁹ Todos os canais incluído o pré-misturador duplo T do circuito MQRR têm uma largura de $450 \mu m$.

energia ($E = 35 \mu\text{J}$), para dez traços (linhas) de caminho único com comprimento total de 5 mm, de maneira que, em cada traço fosse adotada uma taxa de repetição (T_R) e uma velocidade programada para a mesa. Na Tabela 6 são apresentados os valores utilizados para estes ensaios que objetiva encontrar a melhor relação entre a menor distância a partir da origem e a velocidade programada da mesa.

Tabela 6 – Teste de velocidade da mesa CNC *Aerotech* ATN-130

Nº traço	Velocidade da mesa (mm/s)	Taxa de repetição(Hz)
1	10	100
2	20	200
3	30	300
4	40	400
5	50	500
6	60	600
7	70	700
8	80	800
9	90	900
10	100	1000

Fonte: Próprio autor.

O segundo passo foi determinar, a partir dos resultados obtidos no experimento anteriormente citado, a energia e a profundidade de corte, ou seja, quanto de material é retirado por passagem do feixe. Para tal relação, foram realizadas usinagem de cavidades com formatos retangulares com dimensões de 100 μm de largura por 150 μm de comprimento, tendo em vista os pontos mais críticos do MQRR (P_1 e w_1).

No terceiro passo, foi realizada a microusinagem de um elemento do MQRR com o melhor resultado obtido, variando apenas o caminho da ferramenta. Na Figura 25 são demonstrados os dois tipos de caminho da ferramenta utilizada (caminho de movimento do foco do feixe laser).

Figura 25 – Estratégia do caminho da ferramenta do MasterCam

Fonte: próprio autor 2020

De maneira geral, foi utilizado a estratégia zig-zag de usinagem, com a direção de movimento do feixe paralela à direção de maior comprimento da estrutura usinada. Em ambas as estratégias de caminho da ferramenta apresentados na Figura 25, são adotados uma sobreposição lateral. Tal procedimento foi adotado porque como o feixe laser possui uma distribuição de energia gaussiana e, a cratera (dano) formada no material terá o seu formato. Logo, se não for adotado uma sobreposição lateral deste dano, o fundo da geometria desejada será muito rugoso. Além disso, as paredes das estruturas terão um baixo índice de inclinação (forma trapezoidal), ou seja, a face do material usinado terá a largura desejada e, na medida que a geometria for aprofundado esta largura diminuirá proporcionalmente ao ângulo de inclinação.

Assim, em todas as estratégias de caminho da ferramenta é adotado uma sobreposição lateral do diâmetro da ferramenta de no mínimo 25%, como pode ser observado na Figura 25 (retângulo pontilhado azul). Neste caso, na programação do MasterCam este valor de sobreposição é atrelado a um valor percentual do diâmetro da ferramenta determinado (cratera formada pelo feixe), na qual para este caso é considerado como 75%.

4.3.3 Montagem dos microcircuitos

Ao término do processo de usinagem de cada microcircuito é feito a colagem dos microtubos de aço inoxidável nas junções de entradas e saída. O procedimento é realizado com cola específica utilizada em vidros, a qual possui cura por indução de fonte de luz ultravioleta (UV). Estes microtubos colados são os conectores que interligam os circuitos com os dispositivos de injeção de fluidos (microbombas e ar comprimido) por intermédio de micromangueiras.

A montagem dos microcircuitos é composta da base em vidro óptico BK7 usinado, uma película de PDMS, e outra placa de vidro, tendo ambos as mesmas dimensões da base do circuito em BK7, com exceção do PDMS (que possui espessura diferente). Tais montagens destes materiais, são feitas de formas sobrepostas (formato sanduiche), os quais são prensados por duas placas, sendo uma de alumínio (base) e a outra acrílica, ambas fixadas com parafusos. Na Figura 26 é exemplificado todo este procedimento metodológico.

Figura 26 – Montagem dos circuitos microfluídicos

Fonte: Próprio auto

4.4 Implementação e validação de sistema para medição de bolhas

A instalação e validação do sistema de visão para análise da velocidade, tamanho e número de bolhas em microcircuitos, têm a premissa de avaliar através de ensaios empíricos a dispersão e tendência do tamanho de bolhas em função da vazão utilizadas em cada experimento. Com isso, é possível estimar se após a implementação do MQRR há diminuição do tamanho das bolhas formadas antes e depois de passar por cada conjunto de misturadores.

4.4.1 Equipamentos e reagente

O reagente líquido utilizado ao longo de todos os testes de vazão bifásicas nos microcircuitos é a acetonitrila (PA). A escolha deste reagente é justificada pelo fato dele ser o solvente utilizado para diluição do reagente de derivatização utilizado no processo de reação química para identificação de GLI na atmosfera.

Para caracterização do tamanho, número e velocidade das bolhas nos circuitos microfluídicos, foi utilizada uma câmera digital acoplada a um sistema inteligente de reconhecimento de imagens, que permite a programação de rotinas para realização automática destas medidas. Este sistema foi desenvolvido especialmente para este trabalho pela empresa MVISIA, e é chamado de “ESOS” - Embedded Supervisory Optical System.

Para focalização da região de interesse do circuito em estudo no sensor da câmera é utilizado um sistema óptico com zoom de 12X (NAVITAR modelo: 1-50486 da Thorlabs). Também é utilizado um sistema de iluminação com LED infravermelho, por baixo do circuito, para melhor contraste das imagens. Desta maneira, com iluminação infravermelha e sensor também com maior sensibilidade no IR, o ruído da luz ambiente é eliminado dando muito mais nitidez às imagens.

A montagem de todo este arranjo tem como premissa a centralização de todos os processos de: captura, tratamento, processamento, armazenamento e transferência de dados coletados através de imagens obtidas de um objeto de interesse. Todo o *hardware* e solução computacional da plataforma ESOS são embarcados de forma única. O sistema possui comunicação com o computador via placa de rede (protocolo TCP/IPv4) para projeção de interface de visualização e comandos operacionais por meio de acesso HTML. Na Figura 27 é apresentada toda esta concepção utilizada ao longo de todos os experimentos.

Figura 27 – Instalação da plataforma ESOS e interface de comunicação

Fonte: Próprio autor, 2020.

Para o controle das vazões da injeção de líquido (acetonitrila) nos microcircuitos são utilizadas as bombas microfluídicas ExiGo (Cellix Ltd., Dublin, Irlanda). Esse sistema é composto por seringa programável baseada em motor de passo. Os fluxos volumétricos suportados pelas ExiGo variam de 10 nL.min^{-1} a 13 mL.min^{-1} , com estabilidade de $\pm 40 \text{ nL.min}^{-1}$ em seringas plásticas. As vazões podem ser constantes ou variáveis no tempo (inclusive com reversão de fluxo), podendo atuar em modo individual ou em conjunto com outras bombas ExiGo através de protocolo de comunicação proprietário, além de aceitarem *feedback* de sensores de fluxo (também proprietários) para ajuste do fluxo entregue.

Foi montado um medidor manual de vazão gasosa (bolhômetro), com a finalidade de parametrizar a vazão de ar comprimido utilizado ao longo de todos os experimentos de geração de bolhas em sistema microfluídico. Para tal fim, foram utilizadas: uma pipeta de vidro graduada de 1 mL, uma válvula do tipo cateter (para direcionar o sentido do fluxo de Ar comprimido), válvula agulha (para ajustes de vazão do Ar), junção do tipo T e seringa plástica de 5 mL (com detergente diluído em água).

Além disso, utilizou-se três tipos volumétricos de seringas plásticas (1 mL, 3 mL e 5 mL) para inserção de acetonitrila (ACN), as quais foram controladas pelas bombas microfluídicas ExiGO, conforme apresentado na Figura 28, juntamente com o bolhometro utilizado na medição do fluxo de ar comprimido nos microcircuitos.

Figura 28 – Sistema de medição e controle do fluxo bifásico (líquido – Ar)

Fonte: Próprio autor, 2020.

4.4.2 Metodologia de validação da plataforma ESOS

4.4.2.1 Processos de ensaios

O procedimento experimental tem a finalidade de medir a velocidade média, tamanho e número de bolhas nos dois tipos de microrreatores (“duplo T” e “duplo T + MQRR”), para cada sequência com a fixação do fluxo de ar comprimido (mm^3/min) e a variação da vazão de ACN ($\mu\text{L}/\text{min}$) ao longo do tempo. A injeção e controle da variação de ACN é feita por duas bombas microfluídicas operadas simultaneamente, cada uma com uma seringa. Na Tabela 7 são apresentados os valores das vazões fixadas no decorrer de cada série experimental.

Tabela 7 – Vazões utilizadas para cada série experimental

Série 1: Q_{Ar} 260 mm ³ /min		Série 2: Q_{Ar} 170 mm ³ /min		Série 3: Q_{Ar} 80 mm ³ /min		Série 4: Q_{Ar} 80 mm ³ /min	
Aquis.	ACN Q_L (μ L/min)	Aquis.	ACN Q_L (μ L/min)	Aquis.	ACN Q_L (μ L/min)	Aquis.	ACN Q_L (μ L/min)
1	100	1	100	1	50	1	30
2	200	2	150	2	100	2	40
3	300	3	250	3	150	3	50
4	400	4	350	4	200	4	60
5	500	5	450	5	250	5	80
6	600	6	550	6	300	6	90
7	700	7	650	7	350	7	100
8	800	8	750	8	400	8	140
9	900	9	850	9	450	9	160
10	1000	10	950	10	500	10	180

Aquis. é o número de aquisição, Q_{Ar} = vazão de ar comprimido, **ACN**= Acetonitrila, Q_L = vazão do líquido (soma do fluxo das duas seringas).

Fonte: Próprio autor, 2020.

Antes da realização das séries apresentadas na Tabela acima, foi levantada uma curva de calibração para os três tipos volumétricos de seringa utilizados pelas duas bombas ExiGo. Isso se faz necessário para verificar se haveria algum tipo de fator de correção nos valores de vazão determinados ao longo do tempo em cada bomba microfluídica, pois o sistema de controle não utiliza o ajuste automático de vazão e o líquido injetado é ACN (densidade em relação a água de 0,786), que pode gerar alguma incoerência no valor de vazão real em relação ao programado na ExiGo.

Para tal curva de calibração dos tipos de seringas, o programa de controle das bombas para toda a parte experimental foi o de fluxo contínuo. Os valores de vazão apresentados na Tabela 8 representam a soma do fluxo de cada seringa operada por cada bomba. A Tabela abaixo apresenta as sequências dos valores

de vazão e tempo determinados em função do volume esperado pela programação feita no *software* ExiGo, os quais são posteriormente comparados com o volume coletado na saída de cada microcircuito.

Tabela 8 – Vazão programadas em função do volume esperado

Seringa de 5mL			Seringa de 3mL			Seringa de 1mL		
Vazão ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Temp. (min)	Vol. (μL)	Vazão ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Temp. (min)	Vol. (μL)	Vazão ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Temp. (min)	Vol. (μL)
100	5	500	100	5	500	20	5	100
200	5	1000	150	5	750	40	5	200
400	5	2000	200	5	1000	60	5	300
500	3	1500	250	5	1250	100	5	500
1000	2	2000	500	3	15000	200	3	600

Fonte: Próprio autor, 2020.

O ajuste do fluxo de ar comprimido é feito no bolhômetro. Tal procedimento é realizado da seguinte forma: o sabão neutro diluído em água presente na seringa que compõe o bolhômetro é injetado ao longo de todo o volume da pipeta e posteriormente succionado pela própria seringa, de modo que um pequeno filme é formado nas paredes internas.

Após a sucção, a válvula do tipo cateter é posicionalmente aberta com o fluxo de ar comprimido no sentido do bolhômetro, que possui uma ínfima quantidade de sabão na ponta da pipeta. O contato do o ar com esta quantidade de sabão forma uma bolha, a qual se deslocada a uma velocidade constante ao longo da pipeta.

A partir desta formação de bolha, é possível determinar o tempo que ela leva para se deslocar ao longo de um volume conhecido. Este procedimento é repetido cinco vezes para a aferir a vazão de ar comprimido adotado em cada ensaio, antes e após o término do mesmo.

O ajuste do fluxo de ar é feito pela válvula agulha instalada na saída de ar comprimido para o sistema experimental. Este procedimento é apresentado na Figura 29.

Figura 29 – Sistema de medição manual de fluxo de ar comprimido “bolhometro”

(a) = abertura da válvula tipo cateter no sentido do bolhometro, **(b)** = bolhometro com fluxo de ar, **(c)** e **(d)** = evolução da bolha de sabão ao longo do sistema.

Fonte: Próprio autor, 2020.

A partir destes ajustes, os valores de vazões de ar comprimido e ACN das séries descritas na Tabela 7, são injetados nas entradas respectivas de cada microcircuito. A disposição destas entradas ao longo de cada ensaio, são apresentadas na Figura 30.

Figura 30 – Disposição das entradas de ACN e ar comprimido nos microcircuitos.

Fonte: Próprio autor, 2020.

4.4.2.2 Aquisição de dados do sistema ESOS para os microcircuitos

A plataforma ESOS tem como base de código de programação em seu sistema embarcado a linguagem *Python*. A interface visual de operação e todos os *scripts* (análise em tempo real, processamento e manipulação de dados *off-line*), foram desenvolvidos em conjunto; sendo que, toda a programação é feita pela equipe técnica da MVISIA e, captura de imagens, sugestões e métodos pelo autor deste trabalho. Os dados são obtidos através de vídeos em formato MPEG-*(Moving Picture Experts Group)*, com taxas de aquisição fixadas a 120 quadros por segundo e resolução de imagem 640 x 480 *pixels*. Todos os dados são alocados em um espaço físico de memória interna do ESOS que posteriormente pode ser acessado e manipulado.

Para a aquisição de cada série descrita na Tabela 7 foi gravado um vídeo com tempo de duração de 4 a 5 minutos. A Figura 31 apresenta a interface da plataforma ESOS com os recursos para a aquisição de dados do “*Pipeline*”, sendo este, nomeado de Gravação.

Figura 31 – Interface do sistema ESOS com o *pipeline* de Gravação

Fonte: Próprio autor, 2020.

Como observado na Figura 31, essa é a interface final do *script* de Gravação desenvolvida neste estudo, no qual antes de cada aquisição experimental são realizados os seguintes ajustes: ao posicionar cada microcircuito na região de interesse, são ajustados os parâmetros de exposição, ganho e temperatura de cor. No passo seguinte são habilitados recursos de fundo padrão e linhas de calibração, os quais permitem alinhar com boa precisão o posicionamento da região de interesse do microcircuito evitando possíveis desalinhamento das imagens, que posteriormente serão analisadas.

Após esta sequência, o microcircuito é totalmente preenchido com ACN e em seguida é feito o *reset* de fundo, como exemplificado na Figura 31. A Figura 31-a, a imagem da esquerda é o que está sendo captado pelo sistema e a da direita é uma imagem aleatória ou anterior captado pelo ESOS antes do *reset* de fundo. Já a Figura 31-b é após pressionar o *reset* de fundo.

Esta nova imagem obtida como *reset* de fundo (Figura 31-b) é armazenada pelo sistema, a qual será utilizada pelo *script* de processamento como a imagem padrão, na qual é subtraída a partir desta as possíveis anomalias formadas (bolhas) ao longo da aquisição de dados em formato de vídeos na região de interesse a ser

analisada. Todas estas descrições são realizadas a cada sequência de aquisição dos dados experimentais.

4.4.2.3 Processamento dos dados

O *script* para análise de velocidade média, tamanho e número de bolhas é o de processamento e manipulação de dados *off-line*. O tratamento é realizado a partir da determinação de uma Região de Objeto de Interesse (ROI), na qual nesta região demarcação é feita toda a análise dos vídeos captados pelo sistema ESOS através do *Pipeline* “Gravação”. O fluxograma na Figura 32 apresenta o procedimento metodológico realizado para o tratamento dos dados por meio deste *script*.

Figura 32 – Fluxograma do *Script* de processamento de dados *off-line*

Fonte: Próprio autor, 2020.

Conforme descrito no fluxograma da Figura 32, ao fim do processamento de cada vídeo o *script* gera como *Output* um arquivo com extensão CSV. Tal arquivo contém três colunas: a primeira com número do frame no qual foi identificado uma bolha, a segunda com a velocidade média (mm/s) desta bolha e a terceira com o tamanho dela (mm). Portanto, a partir do registro do número do frame todas as demais informações estão atreladas a esse número de registro.

As aquisições em formatos de vídeo para cada vazão descritas nas séries experimentais (1, 2 e 3) da Tabela 7, são utilizadas para o microcircuito – I (“duplo T”), sendo a ROI demarcada em apenas um único ponto, o qual é gerado apenas um conjunto de dado processado. Os dados de aquisição da série 1 (vazões: 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ e 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$) do microcircuito – I, são processados em triplicatas, com o propósito de verificar a acurácia das medidas feitas pelo *script* em conjunto com os dados obtidos pelo sistema de visão ESOS.

No microcircuito – II (“duplo T + MQRR”), a aquisição de dados é feita a partir das vazões da série – 4 descritos pela mesma Tabela mencionada acima. Para cada valor de vazão desta série é feita a obtenção de um arquivo de vídeo, no qual são produzidos dois conjuntos de dados. Tais conjuntos obtidos do mesmo arquivo de vídeo são resultantes da demarcação de duas ROI em pontos diferentes.

No primeiro conjunto de dados a ROI é demarcada após a saída do “duplo T” e a outra na saída dos dois conjuntos MQRRs. Na Figura 33 são exemplificadas as regiões de demarcação das ROIs para o microcircuito – II, bem como a denominação de cada conjunto de MQRR.

Figura 33 – Demarcação das regiões de interesse no MQRR

Após o processamento dos dados pelo *script* é realizada uma análise estatística de dispersão do tamanho de bolhas obtidas na série 4 da Tabela 7. Para tal estatística de dispersão, é aplicada uma análise de assimetria, mediana, média aritmética, moda e desvio padrão das bolhas.

4.5 Metodologia experimental para o laser randômico

A proposta de desenvolvimento deste dispositivo surge do interesse de acoplar dispositivos ópticos aos circuitos microfluídicos. A inclusão de fontes de luz controladas dentro de um sistema microfluídico possibilita uma ampliação muito grande de suas aplicações e possibilidades. Tal sistema, que agora passa a ser chamado de optofluídico, pode, por exemplo servir de excitador de reações induzidas por luz, pode analisar o espectro de absorção de produtos de reações, contar e analisar elementos que fluem em um determinado canal, e muito mais. Se esta fonte de luz for um laser, estas possibilidades são ainda maiores, visto que a emissão pode ser contínua ou pulsada, as intensidades podem ser muito altas e se pode escolher o comprimento de onda da sua emissão e sua largura espectral.

O laser randômico é um candidato muito interessante para ser esta fonte de luz. Ele pode ser muito compacto, com emissão controlada a partir do elemento laser ativo e excitado por uma fonte de luz externa.

O design do laser randômico (LR) proposto aqui, possui dois canais para emissão dos feixes laser e um reservatório. No reservatório são colocados a solução com o elemento laser ativo e um elemento espalhador (que também preenchem os canais).

A excitação é feita por um feixe de laser focalizado por uma lente cilíndrica, que forma um foco em forma de linha. Esta “linha de luz” de excitação preenche um dos canais e parte do reservatório. Isto induz emissão laser com diâmetro do feixe igual ao do canal. Esta dimensão é um compromisso entre a potência do feixe e suas propriedades de divergência.

Por este motivo, dois canais com dimensões diferentes foram escolhidos, para posterior escolha do melhor. A Figura 34 apresenta o modelo do laser randômico desenvolvido, o qual também possui uma entrada para injeção do líquido e uma saída.

Figura 34 – *Design* do laser randômico

Fonte: Próprio autor 2020

Para tal, a confecção do meio ativo líquido do laser randômico é baseada no trabalho de JORGE et al. (2016), com algumas modificações na solução, que neste caso, é de 1mMol de rodamina B46 diluída em etanol (PA 99,9%). O centro de dispersão é o dióxido de titânio (TiO_2 de 250 nm de diâmetro) com concentração de $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, o que permite, um caminho médio livre de dispersão da ordem de 1mm.

Para aumentar a eficácia na absorção de luz de excitação, a superfície usinada do reservatório e dos canais foram revestidos com uma camada de ouro de 170 nm de espessura. Esse processo foi realizado em um sistema de pulverização Leica modelo ACE200, em baixo vácuo e atmosfera inerte (preenchido por gás argônio 99,9%), que utilizou um alvo de ouro (Au 99,9%) para fazer o recobrimento das superfícies.

O meio ativo é bombeado por pulsos laser em 532 nm, a uma taxa de repetição de 10Hz, duração de pulso de 9 ns e tamanho de feixe de 3 mm de diâmetro. Uma lente cilíndrica de 150 mm de comprimento focal foi colocada no

caminho do laser, para formar uma cintura de feixe na forma de uma faixa retangular com uma largura de aproximadamente 300 μm e comprimento de 3,2 mm.

Essa faixa de luz do bombeio foi posicionada sobre o meio de ganho ficando parte dentro de um dos canais e parte no reservatório. A emissão do laser randômico ocorre na direção do canal 1 ou do canal 2, os quais foram apresentados anteriormente na Figura 34.

A caracterização da largura espectral do feixe gerado por cada canal foi obtida por meio de uma fibra óptica conectada a um espectrômetro ligado a um *notebook*. A imagem na Figura 35 apresenta a disposição de todo o arranjo experimental deste estudo.

Figura 35 – Disposição do arranjo óptico para caracterização do laser randômico

Fonte: Próprio autor 2020

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Proposta de obtenção de glioxal – GLI

O trabalho de GURNICK et al. (1981) descreve uma breve metodologia das condições para aquisição de GLI em estado gasoso, através de solução aquosa de glioxal 40%. A partir de tal trabalho, GOMES (2016) desenvolveu uma proposta nova e mais detalhada para a obtenção GLI em estado gasoso.

Embora inovadora, a proposta de GOMES (2016) era pouco reprodutiva devido aos recursos disponíveis em seu projeto. Assim, neste trabalho foram implementadas algumas melhorias que tornaram essa proposta mais robusta, no que se refere à reprodutibilidade, além de contribuir para uma melhora na eficiência.

Um dos principais problemas no trabalho de GOMES (2016) foi o banho de resfriamento, no qual um sistema mecânico ativo de recirculação do líquido refrigerante era utilizado para sublimar o GLI em estado gasoso. Este mecanismo ativo, trata-se de uma pequena bomba de recirculação utilizada comumente em aquário. Entretanto, este sistema quando submetido a baixas temperaturas da proposta, decorrem congelamento intermitentes do sistema mecânico da pequena bomba, após um certo período de uso.

Tal ocorrência mencionada, interrompia o funcionamento do sistema que conseqüentemente impossibilitava, nestes casos, a sua reprodutibilidade. Além disso, outro fator relevante é o filtro utilizado para adsorver a água em estado gasoso, o qual não possuía uma boa eficácia.

Tendo em vista os problemas mencionados, o presente trabalho propõe uma melhoria no sistema de resfriamento para a sublimação do GLI em estado gasoso. Para este trabalho foi adotado um sistema passivo, ou seja, sem sistema mecânico para recirculação do líquido refrigerante. Além do mais foi projetado um bulbo de adsorção, especificamente para essa proposta. Também foram desenvolvidos pequenos anéis de Policloroeteno – PVC (Policloreto de Vinil Plastificado), com papel filtro de 125 µm para reter as partículas dos reagentes de adsorção contidos no bulbo. Na Figura 36 são apresentadas estas novas implementações propostas.

Figura 36 – Sistema passivo de resfriamento para sublimação de GLI

a) sistema passivo com dimensões internas de 22 cm de comprimento, 7cm de largura e 8 cm de altura, **b)** bulbo de adsorção e os filtros para retenção de partículas, **c)** teste de baixa temperatura e **d)** disposição do recheio de adsorção

Fonte: Próprio autor 2020

O reservatório para o líquido refrigerante da Figura 36-a é feito de Polimetilmetacrilato (PMMA) com 10 mm de espessura. Neste reservatório foram realizados testes preliminares com baixas temperaturas que variam de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 36b) até $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, a fim de avaliar a resistência do mesmo a tais temperaturas. O bulbo de adsorção (Figura 36-c) é bipartido com junta esmerilhada de vedação e capacidade volumétrica de até 60 g para o reagente de adsorção. A disposição dos reagentes e os filtros para retenção de partícula no bulbo é distribuída conforme exemplificando na Figura 36-d, sendo as porcentagens mássicas de 60% de sulfato de cálcio anidro e 40% de pentóxido de fósforo.

Após todas as implementações da Figura 36 e conforme descrições mencionadas acima, foram realizados quatro ensaios. Tais ensaios possuíam o propósito de verificar a acurácia na reprodutibilidade da síntese de separação em solução aquosa de GLI 40%_(v/v) para a fase gasosa de glicol pelo processo de sublimação. A montagem de toda a proposta experimental é apresentada na Figura 37.

Figura 37 – Processo de obtenção de GLI em estado gasoso

Fonte: Próprio autor 2020

Conforme descrito na metodologia o volume de GLI 40% utilizado em cada ensaio foi de 10 mL e o balanço de massa foi adotado como forma de avaliar o rendimento da proposta. A massa total do bulbo de adsorção após sua montagem foi de 184,655 g, dos quais 40,53 g são de sulfato de cálcio anidro e 26,72 g de pentóxido de fosforo. A Figura 38 mostra o início do método experimental, no qual a partir de 23 °C a solução de GLI 40% já inicia o processo de ebulição em baixo vácuo.

Figura 38 – Início do processo com condensação do vapor de água a 33 °C

Os ensaios experimentais foram realizados em condições de pressão e temperatura ambiente com umidade relativa do ar de 42%

Fonte: Próprio autor 2020

No início do experimento a saída 1 (Figura 38-a) do sistema está aberta e as condições de baixo vácuo (66,66 hPa) no sistema, permitem que rapidamente a solução de GLI 40% entre em ebulição. Na Figura 38-b a temperatura entre o balão e a manta é de 80 °C, de modo que dentro do balão a temperatura é próxima dos 33 °C, e nesta condição, já é possível observar (Figura 38-c) a condensação do vapor de água dentro do condensador mantido a -5 °C por recirculação do líquido refrigerante. Após a temperatura interna do balão atingir 60 °C a saída 1 é fechada e a saída 2 é aberta, se mantendo até o fim do processo (Figura 39).

Figura 39 – Obtenção de GLI pelo sistema passivo de resfriamento

a) o multímetro amarelo (esquerda) fornece a temperatura interna do balão e o multímetro azul (direita) a temperatura entre a manta e o balão, **b)** o termopar com haste colocada dentro do balão é ajustado de modo a não tocar o fundo do balão e **c)** formação de camada de gelo pela umidade relativa do ar no sistema de resfriamento passivo

Fonte: Próprio autor 2020

Com a saída 2 aberta (Figura 39-a) um perfil de temperatura foi adotado com uma taxa crescente de 10 °C.min⁻¹ até um limite de 380 °C entre a manta e o balão. A partir da abertura desta saída, o fluxo de vapor é direcionado para o filtro de adsorção que passa a adsorver todo o vapor de água presente na corrente gasosa, o qual permitiu que somente o GLI prosseguisse pelo sistema.

Na Figura 39-b é possível evidenciar a formação de uma crosta preta no entorno do balão e no fundo uma pequena forma esférica polimerizada. Tal indício de formação ocorre à temperatura de 191,9 °C (no líquido dentro do balão), sendo

a temperatura externa entre a amanta e o balão de 378 °C. Já na Figura 39-c, é demonstrado o processo de sublimação de glicoxal, onde a temperatura do líquido refrigerante do sistema passivo foi mantida a -79 °C.

Ao término da reação para obtenção de GLI em estado gasoso, uma análise de balanço de massa foi realizada. Para tal análise é considerada uma relação ideal dos valores mássicos da solução aquosa de GLI 40%_(v/v). A Figura 40 apresenta os resultados para o balanço de massa de água presente em 10 mL de GLI 40%.

Figura 40 – Balanço das massa de água presente na solução de GLI 40%

Fonte: Próprio autor 2020

A massa de água retida no término do processo (Figura 40-c e 40-d) foi de 2,25 mL de água, com pH= 3, o que pode indicar a possível presença de concentrações de ácido glicoxalato ou íons H^+ provenientes da reação de destilação. No bulbo de adsorção (Figura 40-a e 40-b) foi registrada uma massa de água adsorvida de 3,15 g, indicando que dos 6 mL correspondentes ao volume mássico da solução aquosa 0,6 mL são considerados como perda nas paredes do sistema.

O GLI é formado de pequenos cristais amarelados, onde a quantificação do resultado foi obtida por diferença de massa. Tal dimensionamento se dá pelo fato de não ser possível a retirada do tubo de vidro sem despressurizá-lo a -79 °C. A retirada do vácuo levaria a entrada de ar que nesta baixa temperatura absorve a umidade do ar formando uma camada de gelo interna, a qual consequentemente interferiria na pesagem.

Para o balanço por diferença de massa, assume-se como base 4 mL da solução sendo GLI. O balão de destilação foi pesado antes e depois do experimento. Nas pesagens foi registrado um aumento total de 2,167 g de massa retida no balão. Logo, a massa dos cristais de GLI resulta em 1,43 g e a diferença de 0,4 g é considerado como perda no sistema. A Figura 41 apresenta o resultado final da proposta.

Figura 41 – Resultado da obtenção de GLI em pequenos cristais amarelos

a) embora não muito perceptível há a formação de uma fina camada de gelo na superfície externa do tubo de vidro, **b)** resíduo com formato esférico polimerizado dentro do balão mais a crosta preta formada

Fonte: Próprio autor 2020

Para uma validação quantitativa e qualitativa robusta da proposta de obtenção de GLI seria necessária uma análise da solução aquosa de GLI 40% utilizada ao longo do experimento. Sendo uma alternativa para esta análise, a cromatografia líquida de alta resolução em conjunto com espectrometria de massa por impacto de elétrons (HPLC-MS). Neste trabalho não foi possível essa realização. Desta forma, uma análise qualitativa do material obtido no fim do processo foi realizada em comparação com a literatura.

Outros métodos de obtenção de glioxal para o estudo em fase gasosa, apresentam esta espécie sublimada em pequenos cristais amarelos, obtidos em temperaturas abaixo de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, após atingir temperatura ambiente o mesmo encontra-se totalmente na fase gasosa (VOLKAMER et al., 2005; TADIĆ; MOORTGAT; WIRTZ, 2006b; FEIERABEND et al., 2008; GALLOWAY et al., 2009a).

Assim, ao término do experimento os cristais amarelados contido dentro do tubo de vidro foram colocados dentro de uma capela de manipulação de reagentes fechada. Quando a temperatura do tubo, contendo os cristais amarelos, entrava em equilíbrio térmico com a temperatura ambiente da capela, os cristais rapidamente eram sublimados para a fase gasosa. Após um certo tempo, todo o material contido no tubo de vidro foi completamente sublimado, demonstrando assim, que o material obtido é realmente GLI.

Devido à toxicidade do material em estado gasoso, o teste foi realizado com uma certa distância de segurança, a qual inviabilizou a obtenção de registro. Contudo, na Figura 42 é apresentado o GLI após a remoção do sistema passivo.

Figura 42 – Pequenos cristais amarelos de GLI

a) Sistema passivo de resfriamento com o tubo de vidro contendo cristais de GLI ao término do processo, **b)** tubo de vidro após a retirada do sistema passivo, **c)** registro da única obtenção com êxito do sistema ativo de resfriamento e **d)** solução aquosa de GLI 40% com volume de 10 mL utilizada nos ensaios

Fonte: Próprio autor 2020

O gráfico da Figura 43 apresenta a variação da temperatura interna do balão com a solução de GLI 40% e a temperatura gerada pela manta no decorrer do processo.

Figura 43 –Variação de temperatura ao longo do experimento

Fonte: Próprio autor 2020

Todos os experimentos realizados tiveram em média uma duração de 40 minutos. A manta de aquecimento é desligada ao atingir a temperatura máxima de 380 °C, fato este que ocorre aproximadamente 31 minutos após o início do experimento.

5.2 Melhorias no processo de ablação em BK7

A estação de trabalho com laser de femtosegundo utilizada, possui um feixe com diâmetro $D_L = 8,6 \text{ mm}$ antes de chegar na lente de focalização e um fator de qualidade $M^2 = 1,3$. A lente de focalização utilizada em todo o trabalho possui um comprimento focal de 20 mm. Aplicando estes valores na equação (47) é possível estimar o diâmetro da cintura do feixe, como:

$$d_{min} \cong 3,1 \mu\text{m}$$

A partir disto os ensaios práticos com o propósito de minimizar os efeitos de aprofundamento nas extremidades das superfícies usinadas, mencionados no tópico 4.3.2, foram realizados. O primeiro deles foi determinar a que distância, a partir da origem (plano X, Y), a mesa CNC atinge os 100% da velocidade programada. No procedimento foi fixada a energia em $35 \mu\text{J}$, para dez traços (linhas) de caminho único com comprimento total de deslocamento da mesa de 5 mm no sentido horizontal (a descrição dos dados de ensaios consta na Tabela 6).

A Figura 44 apresenta o comportamento deste tipo de ensaio que visa determinar a que distância a partir da origem é atingida a velocidade programada.

Figura 44 – Determinação da distância percorrida pela velocidade programada

Fonte: Próprio autor 2020

Como observado na Figura 44, após a realização de cada traço, o que se tem na superfície é a formação de várias crateras semiesféricas (*dimples*). Isso ocorre porque a relação entre taxa de repetição (T_R) e a velocidade é tal que não há sobreposição espacial de pulsos. Nesta mesma Figura é possível verificar que no início do deslocamento (área tracejada à direita), como a mesa ainda não atingiu a velocidade programada, vários pulsos estão sobrepostos.

Assim como apresentado na Figura 44, para o caso onde a mesa alcança a velocidade programada, as crateras formadas pelos pulsos têm uma distância fixa entre elas (setas pretas e vermelha). Assim, no início de cada deslocamento, e por uma certa distância, a velocidade é menor que aquela programada e, portanto, há uma maior sobreposição de pulsos nesta região. O mesmo acontece no final de cada deslocamento, onde a velocidade é gradativamente diminuída até chegar a zero.

As regiões de aceleração e desaceleração, as quais existem maiores sobreposições de pulsos são, portanto, mais profundas em relação às regiões onde a velocidade é constante. Isto faz com que um canal, por exemplo, não tenha o fundo completamente plano, apresentado depressões no início e no final do processo de microusinagem da geometria desejada.

Em velocidades baixas, esta região de aprofundamento é de pequena extensão, de poucas dezenas de microns, já para velocidades altas, pode chegar a algumas centenas de microns. Desta forma, a escolha da velocidade de processo também deve levar em conta a dimensão da estrutura microusinada, visto que a extensão das depressões nas regiões de aceleração e desaceleração pode ser maior que a da própria estrutura. Neste caso, a superfície do fundo da estrutura nunca será plana, ou na pior condição, será deformada.

Para se ter um guia de velocidade em função das dimensões das estruturas produzidas, diversos experimentos utilizando as descrições da Tabela 6, foram realizados. Tais resultados de ensaios que determinam as distâncias da região de maior aprofundamento em função da velocidade de deslocamento do feixe laser em relação à superfície usinadas, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Correlação da região de maior aprofundamento (D) em função da velocidade programada (V)

V (mm/s)	D (μm)
20	100
30	156
40	335
50	536
60	660
70	940

As distâncias D correspondem as posições onde a velocidade atinge acima de 80% da velocidade de deslocamento da mesa programada

Fonte: Próprio autor 2020.

Vale aqui salientar que a aceleração da mesa de deslocamento é um dado do equipamento, sendo esta de 10 mm/s^2 (sem carga ou massa inferior a 1 g). Portanto, em princípio, as distâncias percorridas antes de se atingir a velocidade programada poderiam ser facilmente calculadas. Isto, contudo, não corresponderia ao valor real de aprofundamento devido à não linearidade relacionada aos fenômenos de incubação. Os ensaios foram realizados até a velocidade de 100 mm/s, sendo que, a partir de 80 mm/s as distâncias que correspondem as disposições onde velocidade atinge 80% da velocidade programada, são superiores a escala de micron. Isso demonstra que usinagens de microestruturas com velocidades acima 70 mm/s não são viáveis.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 9, a velocidade de programação da mesa escolhida para usinagem do MQRR, que é uma estrutura relativamente pequena, foi a de 30 mm/s, que embora cause maior região de aprofundamento que a de 20 mm/s, permanece ainda compatível com as dimensões médias das estruturas do MQRR. Tal definição de escolha de velocidade, também leva em consideração a relevância no tempo total gasto no processo de usinagem, visto que as diferenças entre as distâncias correspondentes para ambas as velocidades atingirem acima de 80% da velocidade programada não são muito significativas.

A segunda parte dos ensaios foi realizada para definir a estratégia na escolha: da energia “E”, do diâmetro da ferramenta “D_f” (diâmetro da cratera formada no ponto focal) e profundidade de corte “P_c” (quanto de material seria removido por passe) em função da velocidade escolhida. Tal determinação é baseada nos parâmetros de usinagem do microcircuito – I (Tabela 5), sendo alteradas a P_c e a energia em duas etapas nas construções de cavidades retangulares com 100 µm de largura e 150 µm de comprimento.

Tais ensaios de cavidades têm uma profundidade total programada (P_{TP}) de 20 µm, 100 µm e 200 µm em cada cavidade. Na Figura 45 são apresentados os melhores resultados destes conjuntos analisados.

Figura 45 – Ensaio para definição da energia e profundidade de corte

Fonte: Próprio autor 2020

Com base no resultado apresentado na Figura 45 a melhor energia e profundidade de corte foram as do conjunto 2. As cavidades em destaque na Figura 45-a (retângulo tracejado branco) denotam esta amenização no aprofundamento nas extremidades quando comparada com o conjunto 1. Tais minimizações enfatizadas, são demonstradas pelos perfis formados (Figura 45-b) com o êxito nas profundidades de corte totais para cada cavidade mencionada no parágrafo anterior. Além disso, na Figura 45-b são evidenciadas as regiões de depressão formadas pela aceleração e desaceleração (círculos pontilhados verdes), as quais enfatizam que os parâmetros do conjunto 2 juntamente com a velocidade, outrora determinada, promoveram redução significativa nesta região de aprofundamento.

A terceira etapa foi a definição da estratégia do caminho e tipo de ferramenta para a usinagem com todos os parâmetros já definidos. Com isso, foram realizados três ensaios de microusinagem de um elemento do MQRR variando somente a estratégia desta etapa. Todos os elementos MQRR usinados nestes ensaios têm 150 μm de profundidade total programada e os seus resultados, são apresentados individualmente.

Na Figura 46, é apresentado o primeiro resultado com a estratégia de movimento de deslocamento do feixe laser “espiral verdadeira”.

Figura 46 – Estratégia ferramenta espiral verdadeira

a) exemplificação teórica do caminho percorrido pelo ponto focal do feixe laser

Fonte: Próprio autor 2020

Nesta estratégia (Figura 46), é possível evidenciar anomalias (círculos brancos) formadas na imagem obtida pelo perfilômetro. Tais anomalias são ruídos gerados pelo equipamento para os campos onde a escaneamento de varredura no eixo Z (profundidade), determinado no início do processo não consegue encontrar o fim da superfície, indicando que neste ponto a profundidade é muito maior que

aquela programada para a medida. Ademais, com esta estratégia de espiral verdadeira, os perfis das estruturas do MQRR sofreram bastante deformação como observado nos perfis das estruturas (indicados com setas) na Figura 46-b.

A segunda estratégia utilizada foi a Zig-zag, com movimento de translação da mesa em 90° graus, apresentada na Figura 47. Nesta estratégia, os resultados demonstraram os mesmos problemas de regiões com profundidades maiores que as programadas na microusinagem (áreas com ruídos na imagem). Além disso, na Figura 47-b, são representas os perfis formados pela linha verde (retângulo pontilhado), os quais expõem as deformações localizadas com profundidade muito rasas (círculos tracejados amarelos).

Figura 47 – Ferramenta Zig- zag com inclinação de 90° graus

a) representa o caminho vertical percorrido pelo ponto focal do feixe laser

Fonte: Próprio autor 2020

A terceira estratégia testada foi a Zig-zag, a qual teve alteração no tipo de deslocamento do feixe, em que neste caso a trajetória do laser é na horizontal (0° grau de inclinação), o qual é apresentado na Figura 48.

Figura 48 – Ferramenta Zig- Zag com ângulo de inclinação de 0° grau

a) representação do caminho horizontal percorrido pelo ponto focal do feixe laser

Fonte: Próprio autor 2020

A imagem de perfilometria da Figura 48 demonstra um ótimo resultado, no qual é evidenciado o nível de qualidade pela ausência de grande quantidade de ruído, quando comparada com os resultados anteriores (Figuras 46 e 47), indicando que, as profundidades são coerentes com os padrões adotados no processo de usinagem. Na Figura 48-b, são expostos através da linha verde (retângulo tracejado) os perfis das estruturas formadas no MQRR, que destacam este resultado. Tal destaque de perfis em cada região (indicado pelas setas), possibilita avaliar que o problema de aprofundamento das extremidades das superfícies foi significativamente minimizado, principalmente na região mais crítica do MQRR (indicada pela seta amarela).

As análises apresentadas ao longo dos ensaios experimentais propostos, os quais objetivam uma melhoria na microusinagem de geometrias complexas como, as do MQRR, possibilitaram definir as melhores estratégias para sua confecção. Tais parâmetros de melhorias no processo são descritos na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros de usinagem do microcircuito II

Laser		Translação da mesa		Estratégia da ferramenta	
E	17,5 μJ	P_c	0,008 mm	Tipo de usinagem	cavidade
T_R	10 KHz	P_{TP}	0,150 mm	Caminho da ferramenta	Zig-zag 0° gral
D_F	7 μm	V_{mesa}	30 mm.s ⁻¹	Sobreposição de passe	75%

E= energia do laser no foco, **T_R**= taxa de repetição, **D_F**= diâmetro da cratera, **P_c**= profundidade de corte por passe, **P_{TP}** = profundidade de corte total programada, **V_{mesa}**= velocidade de deslocamento dos eixos “X, Y e Z”

Fonte: Próprio autor 2020

A partir dos resultados metodológicos aqui desenvolvidos e apresentados na Tabela acima, foi dado início à usinagem de todo o microcircuito II. A Figura 49 apresenta o resultado obtido após este processo, com uma imagem de perfilometria de um dos conjuntos de elementos do MQRR.

Figura 49 – Perfilometria do microcircuito – II conjunto MQRR

Fonte: Próprio autor, 2020.

A Figura 49 evidências a melhora na qualidade da usinagem obtida com os parâmetros otimizados. Tais resultados possibilitam a observação detalhada do

acabamento nas superfícies dispostas dos perfis da Figura 49-b. Em especial, se destaca o resultado de inclinação das paredes no ponto mais crítico do MQRR, os quais foram acima de 84° graus (região com círculo pontilhado).

Além disso, a Figura 49 exhibe uma uniformidade em todo o fundo das estruturas, tanto na imagem (Figura 49-a), bem como no gráfico de perfis (Figura 49-b). É importante destacar que os defeitos de aprofundamento nas extremidades, decorrentes do processo de aceleração e desaceleração da mesa CNC, são praticamente imperceptíveis. Essa percepção é bem evidente quando se observa a Figura 50, onde todo o microcircuito é exposto.

Figura 50 – Microcircuito – II “MQRR” após o processo de usinagem otimizado

Fonte: Próprio autor, 2020.

Com o término do processo de microusinagem dos circuitos (“Duplo-T” e o “MQRR”) ambos foram montados e posteriormente os seus fluxos bifásicos

caracterizados. Na Figura 51 são apresentados os microcircuitos após todos esses processos.

Figura 51 – Disposição de montagem dos microcircuitos

Fonte: Próprio autor, 2020

5.3 Validação do sistema de visão para análise de bolhas

Todos os desenvolvimentos neste trabalho para caracterização do tamanho e perfil das bolhas nos microcircuitos, bem como para a validação das medidas realizadas pelo sistema de visão ESOS, foi feito em colaboração com a empresa MVISIA. O levantamento da curva de calibração para os três tipos volumétricos de seringa apresentados na Tabela 8, não obtiveram nenhuma variação perceptível entre os volumes totais programados e os coletados pelos recipientes dispostos na saída de cada microcircuito. Portanto, não foi adotado nenhum tipo de fator de correção para as vazões programadas em cada tipo volumétrico de seringa operada pelo sistema ExiGo.

Já para o fluxo de ar comprimido, determinado a partir dos procedimentos empíricos no bolhômetro as incertezas foram entorno de $\pm 35\%$ (valor aferido no início do ensaio comparado com os obtidos no final). Esta incerteza, está diretamente ligada à possíveis variações de pressão da fonte de ar comprimido (compressor) e do tempo de deslocamento do fluxo de ar, ao longo de um volume conhecido no bolhômetro, o qual foi cronometrado manualmente.

A partir dos ajustes para as aquisições experimentais da série 1, apresentados na Tabela 7, as vazões de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ e 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$ foram selecionadas para aferir a acurácia do *script* nas análises das mediadas de tamanho e velocidade média das bolhas nos microcircuitos. A captura desses dados através do sistema de visão em formato de vídeo, foram processados em triplicatas e a região de objeto de interesse (ROI) foi marcada em cada vídeo sempre na mesma posição. Desta forma, buscou-se avaliar se haveria variação no *frame* de registro da bolha e no tamanho da mesma, para análise tripla de cada vídeo.

Após esta análise, observou-se que o *frame* de registro da bolha se manteve o mesmo em todos os casos. Entretanto, o tamanho da bolha e a velocidade, registrado no mesmo *frame*, obteve uma pequena variação, na qual a maior média dessa diferença é de 0,5% do tamanho registrado da bolha. Consequentemente, a acurácia de registro do tamanho das bolhas e velocidade média, aferido pelo *script* em conjunto com o sistema ESOS, é de 99,5%.

Este resultado foi alcançando após algumas implementações no *script*, no que tange a região e área de calibração (conversão de *pixel* para milímetro), de

maneira que todo o cálculo é automatizado pelo programa. A Figura 52 e 53 exemplificam essas implementações.

Figura 52 – Seleção da região de calibração no microcircuito – I

Fonte: Próprio autor, 2020.

Figura 53 – Região de calibração no microcircuito – I

Fonte: Próprio autor, 2020.

Como observado na Figura 52, o usuário seleciona uma região com valor conhecido em milímetros no sentido vertical do microrreator e realiza o deslocamento de tal região no sentido horizontal para formar uma área retangular.

A Figura 53, apresenta o processamento automático da obtenção da distância que varia desde a parede interna do canal superior até a parede externa do canal inferior. Devido a calibração automática ser feita no sentido vertical (por ter uma linha de *pixels* mais escuros formada pelas bordas dos canais) é feita a média da altura ao longo desta área e, caso o microcircuito possua desalinhada no seu posicionamento, o próprio *script* faz uma compensação do ângulo de inclinação.

Após a calibração é selecionado a ROI, sendo que para todas as aquisições das séries (1, 2 e 3) da Tabela 7 aplicadas ao microcircuito – I, foram demarcadas sempre na mesma região. A Figura 54 apresenta o ponto de demarcação da ROI, bem como, a interface metodológica do *script* para análise de velocidade, tamanho e número de bolhas, gerada em cada série de dados.

Figura 54 – Interface do script para a análise de bolhas no microrreator I

Fonte: Próprio autor, 2020.

No lado esquerdo da Figura 54, os gráficos representam a metodologia de processamento do *script* (processamento e manipulação de dados *off-line*), sendo os gráficos:

- ✓ a) representação do posicionamento do frame da bolha no estante anterior;
- ✓ b) o posicionamento no instante atual do frame da bolha;
- ✓ c) registra a velocidade pela diferença de deslocamento e a quantidade de frames na locomoção da bolha apresentados entre o gráfico (a) e (b);
- ✓ d) representa o registro das bordas de subida (início da bolha) e decida (término da bolha), atribuindo ao número do frame o registro, tamanho e contagem de bolha.

Todos os eixos da Figura 53 são representados em número de pixels e como a taxa de aquisição no sistema ESOS é fixa para captura dos dados (120 frames. s⁻¹), os resultados são processados em *pixel* por segundo (velocidade) e quantidade de *pixel* por bolha (tamanho), sendo posteriormente convertido pelo valor fornecido no momento da calibração.

Os valores de vazão fixados na série 1 e 2 (Tabela 7) têm a finalidade de avaliar a capacidade de captura e registro de velocidade e tamanho de bolha pelo sistema de visão em valores elevados de vazão. Para tal avaliação com estas séries, foi utilizado o microcircuito – I (Duplo – T). Entretanto, antes destas análises de parâmetros (registro, velocidade e tamanho de bolhas) é necessário obter as características fluidodinâmicas do circuito “Duplo – T”, as quais são apresentadas no tópico abaixo juntamente com estes resultados.

5.3.1 Caracterização do microcircuito – I

As primeiras características definidas para circuito Duplo – T são aquelas que dependem somente de sua forma geométrica, ou seja, sua seção transversal. No caso do microcircuito – I, esta seção é retangular, a qual obteve ao fim do processo de usinagem canais com largura ($w = 309 \mu\text{m}$), profundidade ($h = 232 \mu\text{m}$) e comprimento total do circuito ($L = 135,32 \text{ mm}$). A partir destes resultados, foram definidos:

O diâmetro hidráulico (equação 10.c);

$$D_h \cong 265 \mu\text{m}$$

A correlação entre a profundidade e largura do canal;

$$\frac{h}{w} \cong 0,75$$

Por fim, a relação entre o fator de atrito e o número de Reynolds (equação 31) em função da correlação de h/w , onde a somatória das séries de expansão “ m e n ”, da equação 32, variam de 1 a 10 para esse resultado.

$$f_a \cdot R_e \cong 57,94$$

O número adimensional obtido por esta relação, independe das propriedades do fluido utilizado. Tal relação adimensional, permite compreender que, quanto maior for o valor de vazão do fluido para este caso, menor será o fator de atrito. Assim, dependendo do resultado que se deseja obter, o valor de R_e elevado pode ser uma vantagem ou não.

Para as demais especificações do microcircuito – I, são consideradas as propriedades do fluido e as vazões, as quais o circuito será submetido. Logo, todas estas demais caracterizações são baseadas nas propriedades do líquido utilizado (acetonitrila), cujas propriedades físicas e químicas utilizadas são¹⁰: densidade ($\rho = 787 \text{ Kg/m}^3$) e viscosidade dinâmica ($\mu = 0,34 \text{ mPa.s}$). Já o valor da tensão de superfície ($\sigma = 27,76 \text{ mN.m}^{-1}$) é obtido a partir do trabalho de (RAFATI; BAGHERI; NAJAFI, 2010).

Com as propriedades da acetonitrila é possível estimar a resistência hidráulica do circuito Duplo – T, o qual possui uma seção transversal retangular. Tal estimativa é obtida por meio da equação de resistência hidráulica, descrita na Tabela 3, para as características do microcircuito – I, no qual se obtém:

$$R_{(hyd)} \cong 2,715 \cdot 10^{11} \text{ Pa.s/m}^3$$

A caracterização do número de Reynolds para o microcircuito – I, é proporcional à velocidade do líquido, a qual está relacionada à vazão adotada. Logo, para a validação do sistema ESOS, que utiliza a série 1 Tabela 7, foram

¹⁰ Ficha de Informação de Produto Químico (Acetonitrila) fonte: <https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ACETONITRILA>. Acessado: 20/04/2020

estimados o número de R_e (equação 9.a) para o menor e maior valor de vazão desta série, nas quais estas estimativas são:

$$R_e \cong 14,260 , \quad vazão = 100 \mu L / min$$

$$R_e \cong 142,608 , \quad vazão = 1000 \mu L / min$$

Após estas caracterizações, foi dado início aos ensaios com o sistema de visão e o *script* de análise dos dados, com as séries 1 e 2 da Tabela 7. Na Figura 55 é apresentado o campo de visão do sistema ESOS, bem como a região onde são realizadas aquisições de dados do microcircuito – I.

Figura 55 – Circuito Duplo – T e região do campo de análise ESOS¹¹

Fonte: Próprio autor, 2020

Todos os experimentos do microcircuito – I foram realizados conforme apresentados na Figura 55. A Região do objeto de interesse (ROI) também é a mesma para todas as análises. Tal região é justificada, por não haver nenhuma diferença do tamanho da bolha registrada nesta região ou em qualquer outra ao longo do circuito.

¹¹ A extensão total da Região do Objeto de Interesse (ROI) é de ~ 6,4 mm, logo o sistema ESOS só é capaz de analisar tamanho e velocidade de bolhas com comprimento inferior ao da extensão da ROI.

Assim, o gráfico na Figura 56 apresenta o resultado para o perfil do tamanho de bolhas em função das velocidades decorrentes de cada vazão da série 1 (Tabela 7). Tal resultado, refere-se à validação do sistema ESOS realizados no microrreator I, mencionados no tópico anterior (5.3).

Figura 56 – Tamanho de bolhas e suas velocidades medidas pelo sistema ESOS¹²

Q_L é a vazão do líquido ACN em um fluxo de ar comprimido (Q_{Ar}) fixo de 260 mm³/min

Fonte: Próprio autor, 2020.

Com base no resultado apresentado (Figura 56), é possível constatar que tanto o *script* como o sistema ESOS foram eficientes na captura dos dados e análise das velocidades e tamanhos das bolhas. Demonstrando que mesmo em valores de vazões elevadas, ou seja, superiores às utilizadas em microrreatores, o sistema foi sensível à detecção e análise destes dados.

¹² Na primeira aquisição de dados com vazão 100 µL/min, não foi obtido nenhum registro de tamanhos e velocidades de bolhas

A primeira vazão da série 1 (100 $\mu\text{L}/\text{min}$), não foi registrada pelo sistema ESOS, isso porque a bolha formada nestas condições de fluxos era muito maior que a ROI selecionada. Tais condições que inviabilizaram as medidas de tamanho e velocidade das bolhas formadas neste regime, sugere uma diminuição no fluxo de ar comprimido.

A partir destes resultados, foi iniciada a validação do sistema com os dados de vazões e fluxo de ar comprimido da série 2 (Tabela 7). Sendo este, resultado apresentado na Figura 57, que demonstra o perfil de variação do tamanho e velocidades das bolhas formadas nestas condições.

Figura 57 – Perfil de dispersão das bolhas registradas pelo ESOS na série 2¹³

QL é a vazão do líquido ACN em um fluxo de ar comprimido (QAr) fixo de 170 mm^3/min

Fonte: Próprio autor, 2020

¹³ Com as condições de fluxo de ar comprimido da série 2, a primeira aquisição de dados (100 $\mu\text{L}/\text{min}$) não obteve registro de tamanhos e velocidades de bolhas

O resultado do perfil de dispersão de bolhas da Figura 57 possui um desempenho semelhante ao apresentado na Figura 56. Tais perfis de dispersão são equivalentes aos encontrados nos trabalhos de (FU et al., 2009, 2011), os quais usaram microcircuito com Duplo - T e apresentaram gráficos com diminuição no tamanho das bolhas em função do aumento da vazão do líquido. Em ambos os trabalhos mencionados foi utilizado emulsificante no líquido e valores de vazões bem elevados ($Q_L = \text{mL/min}$), quando comparados com os utilizados neste trabalho que não utiliza nenhum tipo de emulsificante. Além disso, as Figuras 56 e 57 demonstraram que mesmo com regimes de fluxos diferentes, ambas obtiveram comportamento semelhantes entre si e com os encontrados nos trabalhos referidos, os quais aplicam outras técnicas de análises.

Através destes resultados obtidos por meios das séries 1 e 2 da Tabela 7 e comparações com a literatura mencionada, o sistema ESOS, bem como o *script* de análise, mostraram-se uma ferramenta eficiente para avaliação de sistemas microfluídicos em regimes multifásicos. Tais resultados evidenciam assim, sua validação como um método de caracterização dos microcircuitos e outros dispositivos microfluídicos utilizados neste estudo ou em futuros trabalhos.

A utilização dos valores de vazões das séries já apresentadas, são inviáveis no que se refere ao objetivo do presente estudo. Uma vez que este trabalho, busca desenvolver e avaliar um misturador para ser implementado em um microrreator que permita através da técnica de derivatização promover a reação de identificação e quantificação de GLI e MGLI na atmosfera.

Para tal propósito, segundo PANG et al. (2013), é necessário um tempo de residência no microrreator de 10 a 20 minutos para que ocorra o favorecimento desta reação. Logo, para as vazões das séries já apresentadas, com estes tempos de residência só seria possível com serpentinas extremamente longas, as quais segundo a literatura, teriam um volume superior à classificação de microrreator (volume máximo 1 mL), uma vez que, fora desta classificação os fenômenos físicos e químicos que ocorrem não são atribuídos a área microfluídica (BRUUS, 2008; SUSHANTA K. MITRA, 2012; PANIGRAHI, 2016).

A partir disto, os valores de vazões propostos na série 3 (Tabela 7) para o microcircuito – I, procuram caracterizar o perfil do tamanho de bolhas formadas em cada fluxo, buscando avaliar as melhores condições de vazões aplicáveis em um

volume para microrreator que favoreça a reação de derivatização para identificação de GLI e MGLI.

Além disso, um dos fatores preponderantes nesta avaliação é obter bolhas com segmentação de tamanhos menores para baixo número de Reynolds do líquido. Embora não exista uma definição formal na literatura, alguns autores sugerem que a classificação de intervalos dos dispositivos de mistura microfluídica em função do número de Reynolds podem ser amplamente especificados como: $Re > 100$ “alto”, $10 < Re < 100$ – “intermediário” e $Re < 10$ – “baixo” (NGUYEN; WU, 2005; LEE et al., 2016).

Após esses critérios de análises a Figura 58 apresenta o perfil de dispersão de bolhas para as vazões da série 3. Sendo esta, utilizada para a caracterização do circuito Duplo – T.

Figura 58 – Dispersão do tamanho de bolhas da série 3

Q_L vazão do líquido ACN em um fluxo de ar comprimido (Q_{Ar}) fixo de 80 mm³/min

Fonte: Próprio autor, 2020.

O perfil de dispersão de bolhas da série 3 (Figura 58), foi o único que obteve resultados para todas as aquisições de vazões descritas em sua série. Com isto,

ficou evidenciado que este fluxo de ar comprimido é ideal para a caracterização e futuras comparações de ambos os microcircuitos. É possível também observar na Figura 58, aspectos semelhantes aos tipos de dispersão apresentados nas Figuras 56 e 57, reforçando que este modelo de misturador tem esta tendência de comportamento para sistemas bifásicos (gás-líquido).

Considerando o perfil de bolhas formado pelos valores de vazões apresentados na Figura 58, os quais podem ser utilizados em um microrreator que atendam aos critérios (volume inferior a 1 mL e tempo de residência de 10 a 20 minutos) do trabalho PANG et al. (2013), constatou-se que as vazões testadas no circuito Duplo – T seriam os valores de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ a 100 $\mu\text{L}/\text{min}$. Nestes valores, o que se têm é a formação de bolhas de ar superiores a $\sim 3,4$ mm (Q_L 100 $\mu\text{L}/\text{min}$) e registros de poucas bolhas (círculo pontilhado) na vazão de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ com tamanhos acima de $\sim 4,7$ mm.

Assim, a vazão de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$, gera bolhas geralmente maiores que a demarcação da ROI, inviabilizando essas medidas. A Figura 59 apresenta alguns destes momentos, onde as bolhas formadas neste fluxo eram muito maiores que a ROI.

Figura 59 – Registro de bolhas na vazão de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ da série 3

T é o tempo em segundos, T_1 até T_5 são *frames* sequenciais, T_6 é um *frame* após certo tempo e a ROI indica o ponto onde é feita todas as análises dos dados

Fonte: Próprio autor, 2020

As imagens T_1 e T_2 causam a impressão que se trata de uma única bolha, entretanto, quando observado a imagem T_3 e T_6 (Figura 59), é visto que T_3 apresenta o fim da primeira bolha (seta azul claro) e o início da segunda bolha (seta amarela), e em T_6 , a predominância das bolhas muito maiores que a ROI. Logo, para os casos exequíveis de registro de tamanho e velocidade das bolhas exibidos na região em destaque da Figura 58 (Q_L 50 $\mu\text{L}/\text{min}$), a Figura 60 expõe um conjunto de *frames*, a qual demonstra a continuidade do perfil de bolhas formadas nestas condições de fluxos.

Figura 60 – Perfis de bolhas formadas na vazão 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ da série 3

T é o tempo em segundos, T_7 até T_9 são *frames* sequenciais, T_{10} é um *frame* após certo tempo e a ROI indica o ponto onde é feita todas as análises dos dados

Fonte: Próprio autor, 2020

A sequência de *frames* na Figura 60, evidência os tamanhos das bolhas registradas neste fluxo, os quais possuem um tamanho relativamente uniformes (T_7 e T_{10}), condizendo com o perfil em destaque da Figura 58 (círculo pontilhado). A bolha registrada pela ROI no *frame* T_8 (Figura 60) é a mesma indicada em T_9 (barra

com linhas pontilhadas ‘laranja’), a qual não teve nenhuma alteração significativa no tamanho, confirmando o que foi mencionado neste e no tópico anterior (5.3).

O *script* de análise contabilizou um total de 109 bolhas na vazão de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$, das quais somente 59 foram registradas (tamanho e velocidades). Tais registros de bolhas para esta vazão obteve um tamanho médio de $\sim 5,2$ mm. Já para o perfil com vazão de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, a contagem foi de 135 bolhas, sendo registrada pela ROI 101 bolhas com tamanho médio de $\sim 4,3$ mm.

Na Figura 61 exibe os *frames* captados para a maior vazão (500 $\mu\text{L}/\text{min}$) da série 3.

Figura 61 – Predominância das bolhas formadas na vazão de 500 $\mu\text{L}/\text{min}$

T é o tempo em segundos, T_{11} até T_{14} são *frames* aleatórias ao longo do microcircuito e a ROI indica o ponto onde é feita todas as análises dos dados

Fonte: Próprio autor, 2020

Nesta vazão é possível constatar um padrão de dispersão de tamanho de bolhas bem semelhantes. Além disso, o líquido que separa as bolhas (*frame* T_{12}) têm relações análogas entre si. Para esta vazão a contagem total de bolhas é a

mesma registrada pela ROI, ou seja, 514 bolhas com tamanho médio de ~ 0,87 mm.

As relações dos resultados da série 3 apresentadas podem indicar ainda o tipo de regime característico para cada tipo de fluxo, os quais são obtidos por meio da equação 43. Nesta equação (43) é utilizado como comprimento da bolha bujão (L_s), o tamanho médio aritmético da lesma em cada vazão, com isto se obtêm:

$$\frac{L_s}{D_H} \left(\frac{Ca}{Re} \right)^{1/3} \cong 0,542 \ll 1 \rightarrow \text{vazão } 50 \mu\text{L}/\text{min}$$

$$\frac{L_s}{D_H} \left(\frac{Ca}{Re} \right)^{1/3} \cong 0,085 \ll 1 \rightarrow \text{vazão } 500 \mu\text{L}/\text{min}$$

Assim, com base no valor encontrado em consonância com a revisão da literatura, tanto no caso do maior tamanho médio da bolha bujão (50 $\mu\text{L}/\text{min}$), bem como no menor tamanho médio (500 $\mu\text{L}/\text{min}$), é possível estimar que a hipótese de predominância do tipo de fluxo formado na série 3 para o circuito Duplo - T é o de Taylor. Embora a característica do tipo de fluxo seja um fator relevante, as únicas vazões que mostraram resultados exequíveis para um microrreator utilizar a técnica de derivatização para identificar GLI e MGLI, são as de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ e 100 $\mu\text{L}/\text{min}$. Logo, com o propósito de diminuir o tamanho das bolhas bujão formadas em um sistema bifásico (gás/líquido) com fluxo de vazões mais baixas, o microcircuito – II “MQRR” foi desenvolvido e suas análises, são abordadas no tópico subsequente.

5.4 Caracterização do microcircuito – II

As primeiras descrições definidas para o MQRR, são aquelas que dependem somente de sua forma geométrica. Para o caso do microrreator – II, o qual possui uma seção transversal retangular, foi obtido ao final do processo de usinagem canais com $w = 459 \mu\text{m}$ (largura), $h = 148 \mu\text{m}$ (profundidade) e considerando a extensão total do circuito como um único canal reto (incluindo os elementos do MQRR) $L = 163,47 \text{ mm}$.

No que se refere aos 14 elementos que compõem o MQRR, os mesmos possuem uma estimativa de $L = 19 \text{ mm}$ (comprimento total dos elementos em linha reta), $w_3 = w_1 \cong 155 \mu\text{m}$ e $w_2 \cong 303 \mu\text{m}$. A partir destes resultados foram definidos:

O diâmetro hidráulico (equação 10.c);

$$D_h \cong 223 \mu\text{m}$$

A correlação entre a profundidade e a largura do canal;

$$\frac{h}{w} \cong 0,32$$

e para as relações no MQRR¹⁴;

$$\frac{h}{w_3} = \frac{h}{w_1} \cong 0,95$$

$$\frac{h}{w_2} \cong 0,49$$

Por fim, a relação entre o fator de atrito e o número de Reynolds (equação 31) em função da correlação de h/w , tanto para o canal, como as diferentes seções do MQRR. A somatória das séries de expansão “ m e n ”, da equação 32, variam de 1 a 10 para todos esses resultados.

$$f_a \cdot Re \cong 69,131 \text{ para } h/w$$

$$f_a \cdot Re \cong 62,528 \text{ para } h/w_2$$

¹⁴ Todas estas relações estão descritas no tópico 4.3.2 e evidenciadas na figura 23.

$$f_a \cdot R_e \cong 56,939 \text{ para } h/w_1$$

Os números adimensionais obtidos por estas relações, são independentes das propriedades do fluido utilizado. O resultado demonstra que o fator de atrito tem valor mínimo para seção transversal mais próxima de uma geometria quadrada, e que este valor aumenta com a diminuição da relação entre h/w . Embora a relação h/w_1 tenha apresentado o menor número adimensional quando comparado com os demais resultados de $f_a \cdot R_e$, esta seção do MQRR possui uma resistência hidráulica maior que as demais relações (h/w_2 e h/w).

Com as propriedades do líquido já apresentadas (ACN no tópico 5.3.1) e conhecendo as dimensões e seções transversais que compõe o microcircuito II, é estimada a equivalência total da resistência hidráulica do circuito. Para o cálculo desta equivalência total, são utilizadas as equações de resistência hidráulica da Tabela 3, para cada tipo de seção transversal que constituem o microcircuito II.

Tal resultado de resistência hidráulica equivalente é obtido por meio do mesmo princípio de cálculo da resistência equivalente utilizada em circuito eletrônico do tipo paralelo mais série. Logo, as dimensões de w_1 e w_2 são consideradas como dois canais retos com comprimento $''L = 19 \text{ mm}$, já a extensão dos canais (w) tem $'L = 144,47 \text{ mm}$. Desta forma, a resistência hidráulica equivalente para todo o microcircuito II é:

$$R_{equivalente} = R_{(hyd)} + \left(\frac{1}{R_{(hyd)2}} + \frac{1}{R_{(hyd)1}} \right)^{-1}$$

Para o cálculo " $R_{(hyd)2}$ ", é considerado um circuito série entre w_2 com comprimento $'l = 18,4 \text{ mm}$ (seção transversal retangular) e w_3 com comprimento $''l = 0,56 \text{ mm}$ (seção transversal quadrada),

$$R_{(hyd)} \cong 4,97 \cdot 10^{11} \text{ Pa.s/m}^3 \rightarrow \text{seção transversal retangular} \rightarrow (w)$$

$$R_{(hyd)2} \cong 1,22 \cdot 10^{11} \text{ Pa.s/m}^3$$

$$R_{(hyd)1} \cong 3,82 \cdot 10^{11} \text{ Pa.s/m}^3 \rightarrow \text{seção transversal quadrada} \rightarrow (w_1)$$

$$R_{equivalente} \cong 5,89 \cdot 10^{11} \text{ Pa.s/m}^3$$

A caracterização do número de Reynolds para o microcircuito – II, está relacionada diretamente com a velocidade do líquido, estando essa associada a cada vazão adotada. O circuito MQRR utiliza as vazões da série 4 Tabela 7, com isto foram estimados o número de R_e (equação 9.a) para o menor e maior valor de vazão desta série, as quais são:

$$R_e \cong 3,81 \rightarrow \text{vazão de } 30 \mu\text{L}/\text{min}$$

$$R_e \cong 20,34 \rightarrow \text{vazão de } 160 \mu\text{L}/\text{min}$$

Após estas caracterizações do microcircuito – II, dois períodos foram utilizados para avaliar os tamanhos, números e distribuição de bolhas pelo *script* de análise, em cada vazão da série 4 (Tabela 7).

Tais períodos consistem nos dados de imagens obtidos em cada aquisição (Q_L), os quais são processados em duas fases. No primeiro passo, a região de objeto de interesse (ROI) é demarcada na saída do pré-misturador “duplo T” (denominado: “Entrada”), e o processamento dos dados é realizado. Na segunda parte com os mesmos dados de imagens, é feita outra ROI, após a saída dos conjuntos MQRRs (nomeado: “Saída”), em que posteriormente, estes dados são processados.

Desta forma, a Figura 62 ilustra os dois conjuntos MQRRs (titulado: Mix-1 e Mix-2) e as demarcações das duas ROIs para análise das fases de processamento.

Figura 62 – Demarcação das ROIs de Entrada e Saídas no microcircuito – II

a) demarcação dos conjuntos MQRRs, setas vermelhas (1 e 3) entradas de acetonitrila, seta azul claro (2) entrada de ar comprimido e seta roxa saída do circuito, **b)** campo de visão do sistema ESOS correspondente a região de análise com a demarcação da ROI-1: “Entrada” e ROI-2: “Saída”

Fonte: Próprio autor, 2020.

O propósito das duas ROIs apresentados na Figura 62-b, são para avaliar se os misturadores de quebra e recombinação rápidas resultaram na diminuição do tamanho das bolhas formadas após cada vazão (série 4 da Tabela 7). As avaliações serão feitas em baixo número de Reynolds (vazões de 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ a 50 $\mu\text{L}/\text{min}$) e intermediário número de R_e (vazões de 90 $\mu\text{L}/\text{min}$ a 100 $\mu\text{L}/\text{min}$), os quais serão comparados com os resultados já apresentados de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ (baixo R_e) e 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ (R_e intermediário) ambos do microcircuito – I. Sendo também, apresentada uma análise das três maiores vazões da série 4 para o MQRR, sem comparações com circuito Duplo – T.

As análises estatísticas com o tamanho de bolhas formadas em cada região em função da vazão são apresentadas sempre nos quadros ao lado direito de cada Figura, sendo a cor azul à representação dos dados realizados na ROI-1 (Entrada) e a cor laranja os dados referentes a ROI-2(Saída). Tais estatísticas em ambos os quadros, expõem a análise de assimetria, média aritmética, mediana, moda e desvio padrão a partir da distribuição dos dados.

A assimetria tem a característica de avaliar o deslocamento da distribuição do tamanho de bolhas, onde para uma assimetria igual a zero a distribuição é

gaussiana, ou seja, média aritmética, mediana e moda possuem o mesmo valor. Assim, quando a assimetria apresenta valor diferente de zero com sinal negativo, indica que a curva de distribuição de tamanho de bolhas registradas está deslocada, em relação à média aritmética, para o lado direito do eixo 'X' do gráfico, já quando a assimetria é diferente de zero e positiva, o inverso é observado. Contudo, embora a média aritmética considere uma medida de tendência central da dispersão de tamanho das bolhas, este resultado por si só, pode conter dados que o tornam insuficientemente representativo na avaliação do perfil de bolhas registradas na região em questão.

Logo, após essas avaliações, a moda dos dados contribui para indicar o perfil de dispersão do tamanho de bolha nesta área de análise. Tal contribuição da moda é significativamente robusta para o perfil, quando o seu resultado está dentro do desvio padrão relacionando média aritmética. Além disso, como a mediana expõe o valor central dos dados, este por sua vez estando entre o desvio padrão, também contribui para a resposta das demais ferramentas estáticas na indicação da moda como perfil de tamanho das bolhas naquela região em função da vazão adotada.

A partir destas descrições de análise estáticas mencionadas acima, um outro fator relevante para a representatividade destas análises é a porcentagem de registros de dados referentes ao número total de bolhas que passaram em ambas as ROIs do microcircuito – II, a qual deve ser superior a 75 % de dados registrados. Ademais, esses critérios de considerações também serão utilizados na análise de comparação dos tamanhos de bolhas gerados nas vazões de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ e 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ do microcircuito – I.

Após todas estas definições, é dado início aos ensaios para as vazões de baixo número de Reynolds descritos na série 4 da Tabela 7. Na Figura 63, são apresentados os primeiros resultados estatísticos para a vazão de 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ no circuito MQRR.

Figura 63 – Dados de dispersão de bolhas para a vazão 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ série 4¹⁵

Fluxo de ar comprimido (Q_{Ar}) fixo de 80 mm^3/min , na análise da região de Entrada (quadro azul) os números em destaque indicam que não são representativos e número de registros de bolhas são: ROI-1 (Entrada) 3 e na ROI-2 (Saída) 57

Fonte: Próprio autor, 2020.

Para os dados apresentados nesta vazão (Figura 63), as bolhas formadas na entrada são muito maiores que ROI demarcada, com isso o registro de tamanho e velocidade das bolhas nesta região foram somente 3, frente a uma contagem total de 95 bolhas. Tal evidência inviabiliza a análise estatística (quadro azul à direita) para esta área, uma vez que, um dos fatores relevantes para a validação desta análise, é a representatividade de registros. Com isto, o que se constata na região de entrada, é uma percentagem de 97% das bolhas maiores que ROI (~ 6,4 mm) de análises.

Já na análise estatística relacionada aos dados de saída na Figura 63 (quadro laranja à direita), foi obtido uma porcentagem de registros de velocidade e tamanho de bolhas em torno de 63%, referente a uma contagem total de 90 bolhas nesta região. Tal porcentagem de registro de bolhas, é inferior à um valor mais representativo, onde mesmo a média aritmética (MA), mediana e moda estando

¹⁵ Uma hipótese para a diferença na contagem total de bolhas em ambas as regiões de análise (ROI-1 e ROI-2) é devido ao fato do vídeo ser interrompido em um certo tempo (duração entre 4 a 5 minutos). Logo, esta diferença está associada às bolhas que estão ao longo dos canais, as quais não foi possível ser contabilizada e/ou registrada.

bem coerentes entre si, uma vez que variação entre ambas ferramentas distintas, é menor que o desvio padrão, estas não podem ser consideradas expressivas.

Logo, embora esse percentual na região de saída não seja significativo para as análises dos dados, quando se compara a porcentagem de registros entre as regiões de interesses (ROI-1 e ROI-2), é observado evidentemente uma redução no tamanho de bolhas após os MQRRs, mesmo em uma vazão baixa.

A próxima análise é a da vazão de 40 $\mu\text{L}/\text{min}$, sendo esta, exibido na Figura 64, a qual apresenta o gráfico que relaciona os padrões de bolhas formadas na entra e após a saída do MQRR para esta vazão.

Figura 64 – Predominância de bolhas formadas na vazão de 40 $\mu\text{L}/\text{min}$ série 4

Fluxo de ar comprimido (Q_{Ar}) fixo de 80 mm^3/min , registros de bolhas: ROI-1 (Entrada) 191 e na ROI-2 (Saída) 286

Fonte: Próprio autor, 2020.

Os resultados da Figura 64 expõem uma mudança significativa na moda dos perfis de predomínio do tamanho de bolhas, geradas pelo mesmo fluxo em diferentes regiões (entrada/saída). A comparação na análise de assimetria das bolhas formadas nas regiões de entrada e saída estão bem deslocadas entre si, o que comprova uma diferença no perfil de dispersão de bolhas entre as regiões de interesse. Tais comprovações são demonstradas pelo valor e sinal de assimetria diferentes para os quadros de “Entrada” e “Saída” da Figura 64.

Assim, o sinal negativo de assimetria descrito no quadro azul ‘Entrada’ (Figura 64) demonstra que a distribuição do tamanho das bolhas está inclinada para o lado direito do eixo ‘X’, indicando a predominância da moda de tamanhos maiores de bolhas, os quais são condizentes com os dados estatísticos de média aritmética e mediana, com variação entre ambos, menores que desvio padrão nesta região. Já o valor positivo da assimetria no quadro laranja (Saída) da Figura 64, estão com a maioria dos registros de dados de bolhas deslocado para a esquerda do gráfico (eixo de “Tamanho de bolhas”) condizente com a moda de predomínio de tamanho dos dados, embasados nos demais parâmetros estatísticos. Sendo ainda, apresentado uma redução na moda de tamanho das bolhas para região de saída (ROI-2) de aproximadamente 0,9 mm, quando comparado com o mesmo critério do quadro Azul (Entrada).

Quando correlacionamos a contagem total de bolhas feitas na ROI-1, referente a porcentagem registrada por ela, se ressaltado que mais de 46% das bolhas após o duplo – T, são superiores ao tamanho da ROI (~6,4 mm). Isto pode reforçar a hipótese do fato de não ter sido possível obter registro de bolhas no microcircuito – I, em vazões menores que 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ para o mesmo fluxo de ar comprimido. Ademais, embora a porcentagem de registro esteja abaixo do estimado para uma consolidação do perfil da moda nesta ROI, o que pode ser afirmado é que o tamanho das bolhas é superior aos apresentados no quadro azul. Assim, quando comparamos o número total de 304 bolhas que passaram pela saída (ROI-2), relativo aos registrados feitos nesta região, fica evidente a eficácia de redução do tamanho de bolhas promovidas pelos MQRRs.

Tal eficácia, corrobora com mais de 94% dos registros de bolhas feitas nesta região, as quais obtiveram uma média aritmética e moda bem similares, em torno de ~ 4,1 mm. Algumas das sequências de *frames* apresentados na Figura 65 para essa vazão, demonstram a predominância de tamanho de bolhas após a saída do duplo-T (ROI-1 “Entrada”) e depois de passar pelos MQRRs (ROI-2 “Saída”).

Figura 65 – Dados de aquisição do sistema ESOS para a vazão de 40 $\mu\text{L}/\text{min}$

M-T corresponde ao tempo de aquisição em segundos, ROI-1 (Entrada) é a região depois do pré-misturados duplo-T e a ROI-2 (Saída) é o canal após a saída dos MQRRs

Fonte: Próprio autor, 2020

A Figura 65 denota três conjuntos sequenciais de *frames* (' $M-T_1$ à $M-T_3$ ', ' $M-T_4$ até $M-T_6$ ' e ' $M-T_7$ à $M-T_9$ '), sendo que em ambos os conjuntos, são evidenciadas as diferenças de predominância de tamanhos de bolhas para as regiões de análises (ROI-1 e ROI-2). No segundo conjunto de *frames*, é possível observar ainda, o espaçamento médio de líquido entre as bolhas formadas na região de saída ($M-T_4$), os quais são predominantes ao longo deste tipo de fluxo. No terceiro grupo de *frames*, na região de entrada dos MQRRs (ROI-1), são exibidos os momentos em que a bolha formada pelo fluxo é muito maior que ROI demarcada ($M-T_7$ à $M-T_9$), já para este mesmo conjunto de imagens analisados na ROI-2, é exposto a redução do tamanho de bolhas ($M-T_8$) promovida pelos misturadores do microcircuito – II.

A partir de tais análises mencionadas acima (exemplificadas através dos frames da Figura 65) são justificadas essas diferenças na contagem total das bolhas que passaram em cada região referentes aos números de registros de tamanho de bolhas captadas por elas. Além disto, esta demonstração (Figura 65) serve como base de reafirmação para a eficácia de redução por colapso ou diluição das bolhas em sistema bifásico (gás-líquido) para baixo número de Reynolds.

Seguindo a sequência de ensaios em baixo número de Re , a Figura 66 apresenta o resultado estatístico para a vazão de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ da série 4 para o microcircuito – II.

Figura 66 – Análise da vazão de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ para o microcircuito – II série 4

Q_{Ar} é de 80 mm^3/min , registros de bolhas na Entrada é de 180 e na região de Saída 145

Fonte: Próprio autor, 2020

De acordo com o resultado apresentado na Figura 66, mais uma vez é salientada a diminuição significativa no tamanho das bolhas entre as regiões de entrada e saída. Tal comprovação de redução de tamanho nas bolhas, é exposto por meio das análises estatísticas dos registros de dados feito em cada ROI (quadros à direita da Figura 66), na qual é apresentada uma redução da moda de tamanho de bolhas na saída dos misturadores (ROI-2) para esta vazão, superior a 1 mm. Os dados obtidos a partir de cada ROI são bem representativos, com percentagem de registro de dados na entrada (ROI-1) de 87,8%, e na região da ROI-2, um registro equivalente a 90,6%. Com base nestas porcentagens de

registros, as descrições estatísticas dos quadros à direita da Figura 66 se tornam robustas, permitindo assumir o valor de moda de tamanho de bolha descritos em ambos os quadros como um perfil típico formado em cada região para essa vazão.

Logo, com critério de comparar a vazão de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ (baixo R_e) do microcircuito – I com os resultados do microcircuito – II para baixo número de Reynolds. A Figura 67 apresenta a mesma análise estatística utilizada no circuito MQRR, para dados de registro de tamanho de bolhas em destaque na Figura 58.

Figura 67 – Análise dos dados da vazão de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ no microcircuito – I série 3

Ar comprimido (Q_{Ar}) de 80 mm^3/min , registros de bolhas do círculo pontilhado na Figura 58

Foto: Próprio autor, 2020

A partir do resultado exposto na Figura 67, é perceptível uma descendência do tamanho de bolhas acima da moda. Tal percepção é denotada pela maior representatividade de tamanhos de bolhas maiores que a moda e média aritmética dos dados (quadro à direita da Figura 67). Isto porque, a percentagem de registro dos tamanhos de bolhas feitos por esta ROI (Figura 67) foi de $\sim 54,13\%$ da contagem total de 109 bolhas que passaram nesta região, tornando as análises do quadro verde não representativas. Desta forma é exposto que tanto a moda como a média aritmética são bem maiores que as descritas no quadro à direita da Figura 67, uma vez que, essas bolhas não registradas são superiores a ROI ($\sim 6,4$ mm) de análise. Esta percentagem de registro de bolhas obtido na vazão da Figura 67, é semelhante ao mesmo resultado apresentado na vazão de 40 $\mu\text{L}/\text{min}$ no

microcircuito –II, para esta mesma região após a saída do duplo-T, a qual reforça o predomínio e característica de formação de bolhas maiores que a área demarcada.

Assim, por meio dos resultados expostos para o regime bifásico (gás-líquido) em baixo número de Reynolds, fica comprovada a eficácia de redução no tamanho das bolhas promovidas pelo circuito MQRR, quando comparado com os resultados do circuito Duplo – T em mesmas condições. Tal eficiência do microcircuito – II para a diminuição do tamanho das bolhas, resultaram em uma redução de moda superiores a 1,6 mm (Figuras 66) referente aos dados da Figura 67, os quais ainda apresentaram 45% das bolhas maiores que a ROI. Além disso, o circuito MQRR permitiu resultados com diminuições significativas mesmo em vazões bem menores que as utilizadas no microcircuito – I, o que ressalta a importância do uso e desenvolvimento de misturadores do microcircuito - II para o propósito do presente estudo e outras demais aplicações.

Ademais, para os casos das Figuras 64 e 66, os quais apresentaram porcentagem de registros e perfil de moda representativos nas regiões de saída, é possível estimar por meio da equação 43¹⁶ o tipo de fluxo teoricamente dominante após esta região, como:

$$\frac{L_s}{D_H} \left(\frac{Ca}{Re} \right)^{1/3} = 0,522 \ll 1 \rightarrow \text{vazão } 40 \mu\text{L}/\text{min}$$

$$\frac{L_s}{D_H} \left(\frac{Ca}{Re} \right)^{1/3} = 0,420 \ll 1 \rightarrow \text{vazão } 50 \mu\text{L}/\text{min}$$

Logo, com base no valor encontrado em consonância com a revisão da literatura, é possível estimar que a hipótese mais provável de predominância do tipo de fluxo formado para estas vazões após a saída dos MQRRs é o de Taylor.

Desta forma, com o propósito de avaliar o desempenho do microcircuito – II em número de Reynolds intermediário, as Figuras 68 e 69 apresentam os resultados para as vazões de 90 $\mu\text{L}/\text{min}$ e 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ da série 4.

¹⁶ O tamanho considerado da bolha bujão (L_s) para o cálculo, é o valor do perfil da moda de saída descrito no quando laranja das figuras 68 e 69

Figura 68 – Resultado para a vazão de 90 $\mu\text{L}/\text{min}$ no microcircuito – II

Q_{Ar} fixado em 80 mm^3/min , registro de bolhas: Entrada 145 bolhas e na Saída 119 bolhas

Fonte: Próprio autor, 2020

Figura 69 – Dados para vazão de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ da série 4 circuito MQRR

(Q_{Ar}) fixado em 80 mm^3/min , registro de bolhas: Entrada 170 e na Saída 135

Fonte: Próprio autor, 2020

Como observado nas Figuras 68 e 69, os perfis de bolhas nas regiões de saídas (ROI-2) para ambas as vazões, continuam sendo significativamente menores que as bolhas analisadas na ROI-1 (Entrada). Os tamanhos de bolhas registradas pelas ROI-1(Entrada) e ROI-2(Saída) para as vazões apresentadas nas

Figuras 68 e 69, obtiveram registros acima de 93% da contagem total de bolhas de todas essas regiões, as quais denotando uma representatividade significativa dos dados analisados estatisticamente (quadros à direita das Figuras).

Tais significâncias das análises de registros demonstram assimetrias de distribuição no tamanho de bolhas para as regiões de entradas e saídas bem distintas entre si, as quais também obtiveram um valor do perfil de moda bem representativos. Isto porque, a moda dos dados nas Figuras 68 e 69 apresentam uma variação que quando comparada com a média aritmética e mediana são menores que o valor do desvio padrão de cada região em ambos os casos. Logo, é possível destacar uma diminuição superior a 1,7 mm no tamanho da moda das bolhas registradas pela ROI-2, para a vazão da Figura 69. Já para o caso na Figura 68, o quadro laranja acentua uma diminuição no perfil de moda dos dados entorno de 1,3 mm quando comparado este mesmo perfil no quadro azul.

Relacionado à mesma metodologia de análise estatística dos dados para a vazão de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ da série 3, aplicada ao microcircuito – I. A Figura 70, apresenta este resultado, visando a comparação das análises dos perfis de bolhas em número de Reynolds intermediários, com os já expostos, nas Figuras 68 e 69 para o circuito MQRR.

Figura 70 – Análise de bolhas para a vazão de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ do microcircuito – I

Dados de tamanho das bolhas apresentados na Figura 58 com registros de 101 bolhas, (Q_{Ar}) fixado em 80 mm^3/min

Fonte: Próprio autor, 2020

De acordo com a representação da Figura 70, o comportamento de dispersão do tamanho de bolhas da assimetria apresenta uma inclinação dos dados para valores menores que a média aritmética e moda dos dados para este fluxo. Entretanto, quando se relaciona a percentagem de registros dos dados captados pela ROI (circuito Duplo – T), referentes a contagem total de bolhas que passaram nesta região (135 bolhas), indicam que pouco mais de 25% das bolhas possuem tamanho maiores que a demarcação da ROI, pressupondo que o perfil de tamanho das bolhas é bem superior ao valor da moda e média aritmética.

A partir dos esclarecimentos descritos acima e apresentados na Figura 70, quando contrapostos com os resultados das Figuras 68 e 69, as quais obtiveram percentagens de registros de bolhas nas regiões de análises (ROI-1 e ROI-2) muito mais representativos, são evidenciados a diminuição significativa dos tamanhos de bolhas após a saída dos MQRRs. Tais comprovações são expostas através dos perfis das análises de moda nos quadros laranjas à direita de ambas as Figuras (68 e 69). Logo, o propósito de comparar o desempenho de diminuição de bolhas para microcircuito – I e microcircuito – II, em intermediário número de Re com vazões até 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, fica comprovada eficiência dos MQRRs para a redução do tamanho de bolhas nestas condições.

Por fim, com o objetivo de desenvolver e definir um circuito que possa ser aplicado a um microrreator com volume inferior à 1 mL e, que favoreça um tempo de residência entre 10 e 20 minutos na reação de derivatização para identificação de GLI e MGLI, os quais possam ser futuramente comparados em nível de eficiência com os do trabalho de PANG et al. (2013). O presente estudo, comprova que o microcircuito – II oferece uma maior eficiência na diminuição de tamanho de bolhas nas condições de fluxos já apresentadas, além de permitir um leque maior de aplicabilidade na diminuição de bolhas em regimes com número de Re baixos, quando comparado com o circuito convencional de mistura do microcircuito – I (serpentinhas). Além disso, há um grande interesse da comunidade científica em desenvolver e avaliar novos modelos e propostas de misturadores para baixo número de Reynolds, o que poderia potencializar mais ainda o desempenho do circuito MQRR em sistema bifásico (gás-líquido).

Após as definições objetivadas de comparações de desempenho de ambos os microcircuitos, os quais foram alcançados, o exposto trabalho, apresenta nas

Figuras 71 e 72, sem critérios de comparações, as análises de desempenho do microcircuito – II para as vazões de 140 $\mu\text{L}/\text{min}$ e 160 $\mu\text{L}/\text{min}$ da série 4 (Tabela 7).

Figura 71 – Análise de bolhas para vazão 140 $\mu\text{L}/\text{min}$ microcircuito - II

Q_{Ar} fixado em 80 mm^3/min , registro de bolhas nas regiões: Entrada 141 bolhas e na Saída 71 bolhas

Fonte: Próprio autor, 2020

Figura 72 – Dispersão de bolhas para a vazão de 160 $\mu\text{L}/\text{min}$ no microcircuito – II

Ar comprimido (Q_{Ar}) fixado em 80 mm^3/min , registros de bolhas nas regiões: Entrada 135 e na Saída 86

Fonte: Próprio autor, 2020

As avaliações dos perfis de tamanho das bolhas nas Figuras 71 e 72, tanto para ROI-1(entrada) como a ROI-2(saída), chamam a atenção para as mudanças de inversão dos valores estatísticos em ambas as regiões, as quais para os resultados com vazões inferiores a 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ as regiões de saída evidenciavam perfis com tamanhos de bolhas menores que as registradas na área de entrada (ROI-1). Logo, os resultados para as vazões das Figuras 71 e 72, as médias aritmética e modas das regiões de saída (quadros laranjas) apresentaram um aumento no tamanho das bolhas, quando comparado com estas mesmas ferramentas estatísticas descritas nos quadros azuis em ambas as Figuras, comprovando assim, essa inversão de dispersão de tamanho de bolhas.

Ademais, embora os sinais negativos de assimetria entre os quadros azuis e laranjas das Figuras 71 e 72, indiquem o deslocamento dos dados para tamanhos maiores de bolhas a partir da média aritmética. É salientado que para as vazões das Figuras em questão em suas respectivas regiões de entrada, as ferramentas analíticas destas áreas apresentam uma variação entre si entorno de $\sim 0,1$ mm (Figura 71) e menor que 0,1 mm (Figura 72), expondo um perfil da moda bem definido, uma vez que esta variação entre as diferentes ferramentas da mesma região é inferior a 20% do desvio padrão de ambas.

Tais comprovações quando relacionadas a percentagem de registros de tamanho de bolhas em cada área de análise, no que concerne, a contagem total de bolhas que passaram por elas, expõe-se também esta mudança. Consequentemente para as vazões de 140 $\mu\text{L}/\text{min}$ e 160 $\mu\text{L}/\text{min}$, foram obtidos em ambas as entradas, registros de tamanhos de bolhas acima de 97%, já nas regiões de saídas estas porcentagens foram 81,60% e 84,88% respectivamente. Contudo, quando comparado este comportamento de percentagens de registros com os resultados das vazões de 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ à 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ (Figuras 63,64 e 66), comprova-se esta transição, as quais os registros sempre eram significativamente maiores nas ROI-2 (saída) para estes fluxos.

Assim, na Figura 73 é apresenta a última vazão descrita na série 4 da Tabela 7, para a avaliação de desempenho do microcircuito – II sem o propósito de comparação com o microcircuito – I.

Figura 73 – Perfil de dispersão das bolhas para a vazão de 180 $\mu\text{L}/\text{min}$

Ar comprimido (Q_{Ar}) fixado em 80 mm^3/min , registros de bolhas nas regiões: Entrada 211 e na Saída 119

Fonte: Próprio autor, 2020

Notavelmente a Figura 73 expõe o mesmo comportamento de dispersão apresentados e discutidos nos casos das Figuras 71 e 72. Mais uma vez, a assimetria apresenta um sinal negativo entre as diferentes regiões, entretanto as diferentes ferramentas estatísticas no quadro azul denotam uma variação entre si entorno do desvio padrão de $\sim 8\%$, expondo uma moda de tamanho bem definida com uma distribuição semelhante à uma gaussiana. Já para as diferentes análises do quadro laranja, embora possua uma variação maior entre si, esta variação é inferior ao valor do desvio padrão, ostentando um valor de moda representativo para as bolhas nesta região.

A porcentagem de registro de dados referentes ao número total de bolhas que passaram em cada região foi de 100% para a entrada e 97,54% na saída, o que torna altamente representativo a análise descrita nos quadros a direita da Figura 73. Com isto, quando observado a quantidade de registros de bolhas (exibido no rodapé da Figura 73) realizados nas regiões de entrada e saída, juntamente com a alta representatividade dos dados neste fluxo, é possível constatar que essa diferença no valor de registro é ocasionada pelo predomínio de coalescência das bolhas promovidas pelo MQRR. Tal constatação é apresentada também pelos conjuntos de *frames* das Figuras 74, obtidas via câmera do celular.

Figura 74 – *Frames* captados na vazão de 180 $\mu\text{L}/\text{min}$ no MQRR via celular

Todas as imagens obtidas via câmera do celular são sequenciais e o tempo está em segundos, a seta amarela indica a mesma bolha e o retângulo laranja representa o campo de visão do ESOS

Fonte: Próprio autor, 2020

Através da Figura 74, é visto que a bolha em destaque na imagem M-T₁₀ é a mesma indicada pela seta amarela no *frame* M-T₁₃, a qual sofre coalescência com a bolha anterior como observado ao longo da continuidade dos *frames* desta Figura. Desta forma, as imagens da Figura 74 tornam justificável as diferenças nos números de registros entre as regiões de interesse, uma vez que, há ocorrências de coalescência de bolhas em outras áreas ao longo dos MQRRs. Logo, nem

sempre é possível esta constatação por *frames* no sistema ESOS dada a limitação do seu campo de visão (demarcação retangular M-T₁₆) proveniente do arranjo óptico. Contudo, para este caso da Figuras 73 a Figura 75 apresenta a comprovar por meio de dados captado pelo ESOS dos momentos de coalescência, bem como a estimativa de redução no tamanho das bolhas após os MQRRs.

Figura 75 – *Frames* captados pelo ESOS na vazão de 180 $\mu\text{L}/\text{min}$ do MQRR

M-T é o tempo em segundos, os tamanhos de bolha são os captados pelo ESOS, as cores das setas, linhas de escalas pontilhadas e círculos representam os mesmos conjuntos de bolhas

Fonte: Próprio autor, 2020

Na Figura 75 a bolha registrada na M-T₁₉ é a mesma indicada com a seta verde na M-T₂₁, na qual também é apresentada o tamanho da bolha que sofrerá coalescência com ela. Sequencialmente são registrados os próximos tamanhos de bolhas que coalescerão, sendo que a seta laranja em M-T₂₆ indica a bolha anteriormente presente na M-T₂₅, que devido ao seu tamanho não se torna tão visível como o do caso anterior (M-T₁₉ e M-T₂₁). No *frame* M-T₂₉ é exposto (círculo laranja) essa nova junção, bem como o tamanho da bolha coalescida no primeiro caso, o que evidência uma redução de seu tamanho de aproximadamente ~30% na saída dos MQRRs.

Além disso, a nova bolha formada (círculo laranja M-T₂₉) após a segunda ocorrência de coalescência, também denota uma redução percentual semelhante ao processo anterior, onde essa é exibida no *frame* M-T₃₃. Logo, para a ocorrência em M-T₃₁, é apresentado um registro de tamanho de bolha maior que os exibidos no quadro azul da Figura 73, denotando através do *frame* M-T₃₈ uma redução no tamanho desta mesma bolha, notavelmente próximo de ~30%.

Assim, com base nas comprovações apresentadas nas Figuras 74 e 75, a partir do perfil de dispersão exposto na Figura 73, é possível atestar que sempre que as bolhas são superiores à 3,7 mm na região de análises da entrada a área de saída apresenta somente colapso ou diluição das bolhas. Já para dados inferiores a esses tamanhos registrados na ROI-1 o processo de coalescência é predominante ao longo dos MQRRs, mas mesmo assim há constatação da diminuição das bolhas na análise de saída, próximos a redução percentual apresenta.

Tal evidência, referenda mais uma vez a eficiência dos misturadores MQRR na diminuição por colapso ou diluição em todas as vazões apresentadas. Sendo o maior destaque para o caso da Figura 64, onde os registros de dados realizados na ROI-2 é ~ 50% maior que os realizados na entrada, quando o mais comum esperado, é o inverso.

Desta forma, na Figura 76 é apresentada a consolidação do perfil comportamental do microcircuito – II em regime bifásico (gás-líquido) para os ensaios expostos. Sendo adotado para esta consolidação, o valor de moda descrito em cada quadro das respectivas Figuras, correspondentes às vazões da série 4, aqui expostas.

Figura 76 – Perfil comportamental da moda das bolhas em função das vazões

O dado em vermelho da moda na região de entra para a vazão de 30 µL/min é uma estimativa a partir do limite de registro da ROI, haja visto que 97% das bolhas não fora registrada ocasionado pelo seu tamanho

Fonte: Próprio autor, 2020

Os resultados de moda apresentados na Figura 76, decorrentes de todas as análises para as vazões em questão, denotam que à moda de bolhas com valores superiores a 4 mm na região de entrada, os MQRRs têm a característica de colapsar e diluir as bolhas. Já quando a moda é inferior a 4 mm nesta região, os MQRRs promovem predominantemente coalescência, consolidam assim, o perfil comportamental do circuito MQRR.

Tal constatação é altamente sustentada, não somente pelos resultados apresentados nas análises das Figuras (71, 72 e 73), como também comprovadas pelos conjuntos de *frames* nas Figuras 74 e 75 obtidos pela vazão de 180 µL/min. Sendo estas um pressuposto para o entendimento das diferenças de registros de bolhas realizadas em cada ROI, a partir do mesmo conjunto de dados de imagens, obtidos em cada vazão.

A seguir são apresentados resultados, referentes à proposta de acoplar um dispositivo óptico ao circuito microfluídico. Tal interesse de proposta, consiste em apresentar um laser randômico como um candidato para analisar o espectro de absorção do composto derivatizado com GLI na saída do microrreator a ser desenvolvido em um passo futuro.

5.5 Desenvolvimento de um laser randômico em plataforma microfluídica

A partir do meio ativo laser descrito no trabalho de JORGE et al. (2016), foi possível acrescentar uma nova aplicação no seguimento de desenvolvimento de lasers randômicos ou aleatório (LR), através de sua produção em uma superfície translúcida. Assim, utilizando a estação de trabalho de laser de pulsos ultracurtos, o circuito do LR foi usinado em BK7. A Figura 77 apresenta as características dimensionais do LR desenvolvido, o qual possui um volume entre os canais e reservatório de 3,56 μL . Foram produzidos dois canais para emissão laser: um de 0,3 mm e outro 1,0 mm. Com isto, pode-se avaliar qual destas é a melhor condição para colimação e potência da emissão laser.

Figura 77 – *Design* do laser randômico e suas dimensões¹⁷

Fonte: Próprio autor, 2020

Para aumentar a eficiência do laser de bombeio e, conseqüentemente gerar uma melhor colimação do feixe produzido pelo meio espalhador do LR, foi realizado um recobrimento de espessura 170 nm, em ouro, das paredes e superfícies dos canais e do reservatório. Uma máscara com fitas adesivas foi posta sobre o LR após o término da microusinagem e, este foi posteriormente colocado no *sputtering* LEICA, de maneira que somente as partes e fundos dos canais e reservatório de interesse sofressem a deposição. Na Figura 78 são apresentados esses

¹⁷ Os canais e reservatório do LR têm profundidade total projetada é de 120 μm . A lateral de saída de cada canal possui um rebaixamento (círculo vermelho), para minimizar possíveis espalhamentos e divergências do feixe, devido ao nível de acabamento nas laterais do BK7

procedimentos, os quais foram submetidos dentro do *sputtering* a uma atmosfera inerte de gás argônio com 99,99% e pressão de vácuo de 2.10^{-2} mbar.

Figura 78 – Processo de deposição do filme de ouro no laser randômico

a) máscara com fita adesiva, **b)** deposição do filme de ouro no Sputtering, **c)** fim do processo de recobrimento nos canais e reservatório

Fonte: Próprio autor, 2020

A Figura 79 apresenta uma perfilometria do LR para avaliar a profundidade e largura final do canal-1 após o processo de deposição, uma vez que este é o que possui a menor largura.

Figura 79 – Perfilometria do canal-1 após a deposição de ouro no LR

A profundidade, largura e ângulo de inclinação no canal -1 foi de: $\sim 120 \mu\text{m}$, $295 \mu\text{m}$ e 75° graus respectivamente.

Fonte: Próprio autor, 2020

As demais estruturas como canal-2 e reservatório apresentaram larguras com variação de $\pm 6 \mu\text{m}$ das projetadas na Figura 77 e obtiveram a mesma profundidade demonstrada na perfilometria do canal-1 (Figura 79). Após essas descrições, o LR foi selado por uma lâmina flexível de 300 μm de espessura do polímero PDMS e pressionada por outra placa de vidro BK7. Através de uma base em alumínio e uma placa de PMMA o sistema foi montado, de modo que, posteriormente foi injetado o meio ativo laser (por meio de seringa) até o total preenchimento do sistema.

Utilizando o arranjo experimental descrito anteriormente na metodologia, o LR foi devidamente posicionado de maneira que a faixa gerada pelo laser de bombeio foi posicionada entre o centro do canal laser de interesse e o reservatório, conforme apresentado na Figura 80.

Figura 80 – Metodologia experimental e montagem do LR

a) Montagem do laser randômico e o processo de focalizado do bombeio para cada canal, **b)** ajuste da faixa do laser de bombeio no LR com baixa energia

Fonte: Próprio autor, 2020

Dessa maneira, a emissão direcional do LR, que é preferencialmente ao longo da direção da faixa de bombeio, foi efetivamente direcionada pelos canais que atuam como guias de ondas colimando a emissão do feixe de laser. Para uma potência de saída ideal, a faixa de bombeio foi parcialmente sobreposta entre o canal de saída e o reservatório de uma maneira que cerca da metade dela esteja dentro do reservatório e a outra metade no canal.

A quantidade de sobreposição da faixa de bombeio com os canais depende da concentração de dispersores na solução. Quanto mais dispersores, mais distante a faixa de bombeio deve ficar do reservatório. Isso é necessário para o feixe laser não sofrer espalhamento e diminuir seu ganho. Entretanto, quanto mais dentro do canal a faixa estiver, mais rápido é o aquecimento da solução do meio ativo, a qual, conseqüentemente, é degradada rapidamente.

Assim na Figura 81, é observável a emissão do feixe laser pelo dispositivo optofluídico, bem como o posicionamento da fibra óptica conectada ao espectrômetro, o qual caracterizará a largura espectral de emissão do LR.

Figura 81 – Emissão e caracterização do feixe produzido pelo LR

a) feixe gerado pelo laser randômico focalizado após a saída do canal-2, **b)** imagem gerada com filtro de absorção do 532 nm, indicando o posicionamento da fibra para caracterização do LR emitido em ambos os canais

Fonte: Próprio autor, 2020

Na Figura 81-a, é perceptível que mesmo com a alta eliminação decorrente do feixe de bombeio (verde), é possível constatar um ponto alaranjado (círculo vermelho) bem definido gerado pelo LR à uma distância de 8 cm a partir da saída do canal-2. Já na Figura 81-b é demonstrado o posicionamento da fibra óptica ligada em um espectrômetro utilizado na caracterização do feixe emitido pelo LR, a qual foi posicionada a partir da distância indicado na Figura 81-a.

A caracterização de emissão de saída em cada canal do LR foi analisada em termos da largura espectral em FWHM (*Full Width at Half Maximum*). Tal método de análise a meia altura é referente a uma distribuição de energia gaussiana do feixe, onde a largura é dada entre dois valores extremos da curva a partir da metade do seu valor máximo.

Após todas essas descrições, foi dada sequência ao ensaio de caracterização do LR no canal-2 (1 mm), sendo aplicada uma energia inicial do laser de bombeio de 0,15 mJ até 1 J, com variação crescente de 0,05 mJ para cada nova medida de largura espectral do feixe realizada pelo espectrômetro. O tempo de emissão do feixe LR entre as varrições de energia do laser de bombeio, é entorno de 1 minuto e, a análise do perfil do feixe no espectrômetro tem escala de integração de 200 milissegundos. Na Figura 82 é apresentado um perfil com a menor largura espectral gerada na emissão do LR no canal-2.

Figura 82 – Espectro de emissão do LR no canal de 1 mm de largura

Círculo azul indica a largura espectral a meia altura (nanômetro) e o retângulo preto uma potência arbitrária, a linha verde expõem onde está centrado o comprimento de onda

Fonte: Próprio autor, 2020

Como visto na Figura 82 a emissão gerada no canal-2 do LR está centrada em um comprimento de onda de ~ 616 nm, com largura espectral a meia altura de 4,36 nm. Tal emissão do feixe, é obtido com uma energia do laser de bombeio de 0,95 mJ, sendo este, o melhor resultado alcançado. Na Figura 83 é apresentada uma amostra do ponto formado pelo feixe nestas condições.

Figura 83 – Formação do feixe do LR no canal-2 na melhor condição de energia do laser de bombeio

Todas as imagens são sequenciais e foram geradas com um filtro de absorção para 532 nm do laser de bombeio com 0,95 mJ

Fonte: Próprio autor, 2020

Os resultados na Figura 83, denotam o quão visível é o feixe gerado pelo LR em sua melhor condição de emissão. Um destaque na Figura 83-c apresenta um ponto retangular bem nítido. Tal indicação da forma do ponto, tem evidência em como o feixe é colimado dada a geometria do canal e o rebaixamento feito na lateral da placa de vidro, centrado na direção da saída de cada canal do LR (detalhes na Figura 77).

Dando continuidade na caracterização do LR o próximo ensaio é no canal-1 (0,3 mm), no qual foi regenerado todo o meio ativo antes de dar sequência no experimento. Após este procedimento realizado, com a mesma metodologia de análise de largura espectral em função da variação de energia do laser de bombeio, a Figura 84 apresenta o perfil do melhor espectro registrado no LR nesse canal.

Figura 84 – Espectro de emissão do LR no canal de 0,3 mm de largura

Círculo azul indica a largura espectral a meia altura (nanômetro) e o retângulo preto uma potência arbitrária, a linha verde expõem onde está centrado o comprimento de onda

Fonte: Próprio autor, 2020

Na Figura 84, é apresentada uma emissão do feixe no canal-1 centrada em um comprimento de onda próximo de ~ 617 nm, com largura espectral a meia altura de 3,99 nm. Esta largura espectral é obtida com uma energia do laser de bombeio a 0,9 mJ, sendo este resultado melhor que o apresentado no caso da Figura 82. Além disso, quando aplicada a mesma energia do resultado final do canal-2 (Figura 82) é atingido um espectro a meia altura de 3,97 nm com uma potência arbitrária superior a $14 \cdot 10^3$.

A emissão laser com bombeio acima de 0,95 mJ não foi caracterizada porque, neste caso, houve saturação no sinal do espectrômetro. Com isto, a Figura 85 apresenta as imagens do ponto formado pelo feixe gerado no canal-1 com 0,9 mJ no laser de bombeio.

Figura 85 – Formação do feixe do LR no canal-1 para a energia de 0,90 mJ do laser de bombeio

Todas as imagens foram geradas com um filtro de absorção para 532 nm do laser de bombeio, **a)** o ponto formado pelo feixe a 0,55 mJ, **b)** e **c)** são com a mesma energia de bombeio (0,90 mJ)

Fonte: Próprio autor, 2020

Como demonstrado na Figura 85-a, já é perceptível a formação de um ponto do feixe gerando no canal-1, após 0,55 mJ fornecido pelo laser de bombeio. Logo,

quando esta energia é elevada a 0,90 mJ (Figura 85-b) e o feixe atinge uma largura espectral de 4 nm, o ponto formado pelo feixe se torna mais intenso. Tal intensidade, torna possível observar no destaque da Figura 85-c, uma pequena grade de difração formada. Esta formação é provocada por algum espalhamento do feixe laser, além da contribuição do corte lateral (Figura 77) feito nas direções das saídas do LR no BK7. Ademais, o fato da ausência desta grade de difração no resultado do canal- 2 (Figura 83-c), demonstra que a largura menor do canal-1 favorece uma melhor eficiência na colimação do feixe laser formado nesta região.

A Figura 86 apresenta o resultado de toda caracterização do LR com limiar do feixe laser pode ser observado a 0,45 mJ de energia fornecida pelo laser de bombeio.

Figura 86 – Gráfico perfilar das emissões do feixe RL

Largura espectral do laser (eixo esquerdo) estreitando com aumento da energia de bombeio (marcadores preenchidos), potência arbitraria (eixo à direita) em função da potência de saída (marcadores abertos) são mostradas para o caso de rodamina empobrecida e não esgotada. Triângulos: saída do canal de 0,3 mm e esferas: saída de canal de 1 mm

Fonte: Próprio autor, 2020

Os resultados apresentados na Figura acima demonstram a utilidade do LR ao longo de vários minutos (10 - 15 min) de operação. O consumo da rodamina se

esgota a altas potências de bombeio, resultando na diminuição da potência de saída. Ao mesmo tempo, a largura da linha se torna maior. Isso é facilmente compensado por um pequeno fluxo de rodamina nova, o qual para o caso do canal 0,3 mm foi rapidamente reparada com uma pinçada na mangueira (retângulo pontilhado da Figura 85-b) de modo que rapidamente a potência de saída é aumentada (triângulos abertos). Em um sistema microfluídico contínuo de meio de ganho, todos estes problemas estarão automaticamente eliminados.

Ao comparar o canal-1 com o canal-2 foi observada uma potência arbitraria de saída mais alta para o canal 0,3 mm, enquanto o estreitamento da largura de linha permanece similar, diminuindo de 45 nm com baixa energia de bombeio para 4 nm com maior energia de bombeio. A maior potência arbitraria de saída no canal menor pode ser explicada como já mencionado pela sua melhor colimação, além de denotar uma largura menor que a do canal-2.

A Figura 87 apresenta os espectros de emissão abaixo do limiar (0,3 mJ da energia de bombeio) e o estreitamento de largura acima do limiar (0,9 mJ da energia de bombeio) para o canal-1.

Figura 87 – perfil dos espectros de emissão do RL abaixo (vermelho) e acima (azul) do limiar de energia

A demonstração da Figura 87 comprova a eficiência do laser aleatório desenvolvido neste trabalho, o qual quando comparadas as larguras espectrais abaixo e acima do limiar, é perceptível uma redução maior que dez vezes (linha pontilhada azul). Com isto, o LR valida as características tradicionais do estreitamento da largura da linha e do limiar de um laser deste tipo, indicando uma alta participação de fótons estimulados ($\sim 50\%$) e um bom grau de coerência do feixe de saída.

Por fim, os resultados expostos para o LR aqui desenvolvido o consolidam como um candidato para as futuras análises do reagente derivatizado com GLI ou qualquer outra aplicação. Haja visto que este tipo de dispositivo desenvolvido em superfície translúcida permite análises de propriedade físicas ou químicas de um fluido (estático ou móvel), através da abertura de um canal perpendicular entre o feixe de emissão do LR e um detector de análise espectral.

6 CONCLUSÕES

Os resultados nas melhorias da proposta de obtenção do GLI em estado gasoso, evidenciam que a acurácia na reprodutibilidade do método foi alcançada, uma vez que em todos os ensaios realizados utilizando o sistema passivo de resfriamento as aquisições foram exitosas. Além disso, as demais melhorias contribuíram para um balaço mássico do processo, o qual em condições de análise ideal resultou em ~ 35% de rendimento na obtenção de GLI.

Dada as condições de validação de forma qualitativa através da literatura, se constatou que as propriedades físicas e químicas dos cristais amarelados, formados pelo processo de sublimação resultantes da reação de destilação, são de glioxal. Contudo, uma análise quantitativa da solução aquosa de GLI 40%, nos daria um resultado mais robusto tanto no rendimento da proposta como na pureza do GLI obtido.

Para a técnica de ablação em BK7 aplicadas à microusinagem de geometrias complexas, nas quais, os problemas de aprofundamento provenientes da aceleração e desaceleração da mesa, podem comprometer a forma das estruturas projetadas. As decorrentes melhorias desenvolvidas nessa técnica demonstraram excelentes resultados na construção dos elementos do microcircuito – II formados pelos MQRR.

Tais aperfeiçoamentos propostos, apresentaram uma redução de aprofundamento nas extremidades das geometrias projetadas altamente significativas, sendo demonstradas na região mais críticas do MQRR uma inclinação das paredes superiores à 84º graus. Além disso, esses parâmetros de melhorias servirão como base para futuros desenvolvimentos feitos pelo presente grupo de trabalho.

A plataforma ESOS, implementada para aquisição e análise de: velocidade, tamanho e número de bolhas nos microcircuitos, mostrou uma acurácia acima de 99% em suas avaliações. Os desenvolvimentos e implementações realizados no sistema ESOS apresentou uma alta sensibilidade nestes parâmetros de análises, obtendo para os casos de maior vazão das séries 2 e 3 (Tabela 7) utilizadas no microcircuito – I, registros de bolhas com velocidade acima de 290 mm.s⁻¹ e tamanho inferior a 600 µm nas respectivas condições. Logo, os resultados referentes à proposta de implementação e validação de um sistema de captura e

análise de imagem, tornam esse sistema uma ferramenta eficiente na caracterização e análises dos microcircuitos propostos neste estudo.

A análise de comparação dos tamanhos de bolhas geradas em ambos os microcircuitos é aplicável a um microrreator que atenda à condição de volume de até 1 mL e tempo de residência entre 10 e 20 minutos (tempo este determinante para eficiência da técnica de derivatização) na reação com GLI na fase gasosa. Tais características de avaliações entre os microcircuitos se restringem a uma vazão da fase líquida de até 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ e, dada as propriedades da acetonitrila, a qual será o solvente do reagente de derivatização, essas verificações foram realizadas em dois regimes, com baixo número Re ($\leq 50 \mu\text{L}/\text{min}$) e intermediário número de Re ($> 50 \mu\text{L}/\text{min}$).

Assim, o presente trabalho, conclui que o circuito MQRR é o que oferece a maior eficiência na diminuição dos perfis de bolhas formados em ambas as classificações de regimes. Foi constatado que a maior eficácia no colapso e diluição da bolha bujão formadas no MQRR, ocorreu com vazão de 40 $\mu\text{L}/\text{min}$, resultando em um valor aproximado de 4,1 mm tanto para a moda quanto para a média aritmética. Pelos resultados obtidos sem o critério de comparação entre os microcircuitos, verificou-se que o circuito MQRR tem a característica preferencialmente de colapsar e diluir as bolhas com moda de tamanho superior a 4 mm na região de entrada. Já quando a moda é inferior a este valor na mesma região, os MQRRs promovem predominantemente coalescência, consolidam assim, o perfil comportamental do microcircuito – II.

Por meio do mesmo estudo notabilizou-se que todas as bolhas formadas antes da entrada dos MQRR com tamanhos superiores a 3,7 mm apresentaram uma redução considerável (de aproximadamente 30%) no seu tamanho de saída. Também, ressalta-se que mesmo nos casos de coalescência de bolhas ao longo do MQRR, é denotado este mesmo percentual de redução no tamanho da nova bolha após a saída dos MQRRs.

Para as observações no microcircuito – I, embora os critérios de avaliação não se destacaram, foi possível atestar com base no trabalho que seu perfil comportamental é semelhante aos encontrados na literatura, em fluxo bifásico (gás-líquido). Ademais, é ressaltado que essa constatação foi obtida sem o uso de nenhum tipo de emulsificante.

O desenvolvimento do LR em plataforma microfluídica usinado com laser de femtosegundo em BK7 foi capaz de gerar em dois canais com larguras diferentes, um feixe de saída colimado. Os ensaios do LR apresentaram um limiar de emissão acima de 0,45 mJ de energia do laser de bombeio e, uma largura espectral de 4 nm a partir de 0,90 mJ de energia do bombeio.

A resposta do LR ao longo do experimento demonstrou as características tradicionais do estreitamento da largura espectral e do limiar de um laser deste tipo, indicando uma alta participação de fótons estimulados (~ 50%) e um bom grau de coerência do feixe de saída. Ficou evidenciado, que o feixe colimado pelo canal mais estreito, de 0,3 mm, foi o mais eficiente, além de registrar maior intensidade e menor largura espectral em condições de potência de bombeio mais baixa.

Assim, com base nos resultados do trabalho, o LR aqui desenvolvido, foi consolidado como um candidato para as futuras análises do líquido derivatizado com GLI na saída do microrreator.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em trabalhos futuros, uma análise quantitativa da solução aquosa de GLI 40%, via HPLC (*High performance liquid chromatography*) com detector específico para identificação do espectro de emissão desta espécie, poderá ser utilizado para uma maior robustez dos resultados da proposta de GLI em estado gasoso.

Entre estes estudos, novos ensaios no microcircuito – II, com o propósito de avaliar o tamanho das bolhas formadas entre os dois conjuntos de MQRR para os casos de vazões apresentados. Tal avaliação possibilitará definir a quantidade de elementos de MQRR necessários, para uma melhor eficiência na diminuição das bolhas, sendo utilizado como ferramenta de suporte a simulação por CFD (*Computational Fluid Dynamics*).

Por fim, dentre esses trabalhos, pode-se realizar a análise espectrométrica com a emissão do feixe LR desenvolvido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIEV, R. S. Bubbles velocity, Taylor circulation rate and mass transfer model for slug flow in milli- and microchannels. **Chemical Engineering Journal**, v. 227, p. 66–79, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.009>>.

AKAGI, S. K.; YOKELSON, R. J.; WIEDINMYER, C.; ALVARADO, M. J.; REID, J. S.; KARL, T.; CROUNSE, J. D.; WENNBORG, P. O. Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, n. 9, p. 4039–4072, 2011.

ANSARI, M. A.; KIM, K. Y. Mixing performance of unbalanced split and recombine micromixers with circular and rhombic sub-channels. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 760–767, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.068>>.

ANSARI, M. A.; KIM, K. Y.; ANWAR, K.; KIM, S. M. A novel passive micromixer based on unbalanced splits and collisions of fluid streams. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 20, n. 5, 2010.

ASHKENASI, D.; LORENZ, M.; STOIAN, R.; ROSENFELD, A. Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses: the role of incubation. **Applied Surface Science**, v. 150, n. 1, p. 101–106, 1999.

BARNARD, J. C.; VOLKAMER, R.; KASSIANOV, E. I. Estimation of the mass absorption cross section of the organic carbon component of aerosols in the Mexico City Metropolitan Area. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 8, n. 22, p. 6665–6679, 19 nov. 2008. Disponível em: <<https://www.atmos-chem-phys.net/8/6665/2008/>>.

BIKKINA, S.; KAWAMURA, K.; MIYAZAKI, Y.; FU, P. High abundances of oxalic, azelaic, and glyoxylic acids and methylglyoxal in the open ocean with high biological activity: Implication for secondary OA formation from isoprene. **Geophysical**

Research Letters, v. 41, n. 10, p. 3649–3657, 28 maio 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/2014GL059913>>.

BOSMA, R.; DEVASAGAYAM, J.; SINGH, A.; COLLIER, C. M. A fluorescence spectroscopy biosensor for lab-on-a-chip detection of antibiotics in milk. (S. M. García-Blanco, P. Cheben, Eds.) In: Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XXIV, February, **Anais...SPIE**, 25 fev. 2020. Disponível em: <<https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/11283/2539540/A-fluorescence-spectroscopy-biosensor-for-lab-on-a-chip-detection/10.1117/12.2539540.full>>.

BRUUS, H. **Theoretical Microfluidics**. United State: Oxford University Press, 2008. v. 1

CAMPOS, E.; FERNANDES, T. J.; RODRIGUES, N. A. S. O princípio de Huyghens, a óptica de Fourier e a propagação de feixes de laser. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 32, n. 3, 2010.

CHAN MILLER, C.; J JACOB, D.; GONZÁLEZ ABAD, G.; CHANCE, K. Hotspot of glyoxal over the Pearl River delta seen from the OMI satellite instrument: Implications for emissions of aromatic hydrocarbons. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 7, p. 4631–4639, 2016.

CHENG, J.; LIU, C.; SHANG, S.; LIU, D.; PERRIE, W.; DEARDEN, G.; WATKINS, K. Optics & Laser Technology A review of ultrafast laser materials micromachining. **Optics and Laser Technology**, v. 46, p. 88–102, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.optlastec.2012.06.037>>.

CONAMA, 1990. **CONAMA nº 003/1990 - Qualidade do Ar**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>>. Acesso em: 13 mar. 2016.

CORTES-QUIROZ, C. A.; AZARBADEGAN, A.; ZANGENEH, M.; GOTO, A. Analysis and multi-criteria design optimization of geometric characteristics of

grooved micromixer. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 3, p. 852–864, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.02.029>>.

CURRY, L. A.; TSUI, W. G.; MCNEILL, V. F. Technical note: Updated parameterization of the reactive uptake of glyoxal and methylglyoxal by atmospheric aerosols and cloud droplets. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 13, p. 9823–9830, 2018.

DUFFY, D. C.; MCDONALD, J. C.; SCHUELLER, O. J. A.; WHITESIDES, G. M. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 23, p. 4974–4984, 1998.

FAN, L. L.; ZHU, X. L.; ZHAO, H.; ZHE, J.; ZHAO, L. Rapid microfluidic mixer utilizing sharp corner structures. **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 21, n. 3, p. 1–12, 2017.

FAUSTINO, V.; CATARINO, S. O.; LIMA, R.; MINAS, G. Biomedical microfluidic devices by using low-cost fabrication techniques: A review. **Journal of Biomechanics**, v. 49, n. 11, p. 2280–2292, 2016.

FEIERABEND, K. J.; ZHU, L.; TALUKDAR, R. K.; BURKHOLDER, J. B. Rate coefficients for the OH + HC(O)C(O)H (glyoxal) reaction between 210 and 390 K. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 1, p. 73–82, 2008.

FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 1, n. 1, p. 60–66, mar. 1992. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/128057/>>.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. **Science**, v. 276, n. 5315, p. 1045–1052, 1997.

FRIES, D. M.; VON ROHR, P. R. Liquid mixing in gas-liquid two-phase flow by meandering microchannels. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 6, p. 1326–1335, 2009.

FU, T. M.; JACOB, D. J.; WITTROCK, F.; BURROWS, J. P.; VREKOUSSIS, M.; HENZE, D. K. Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 113, n. 15, 2008.

FU, T.; MA, Y.; FUNFSCHILLING, D.; LI, H. Z. Bubble formation and breakup mechanism in a microfluidic flow-focusing device. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 10, p. 2392–2400, 2009.

FU, T.; MA, Y.; FUNFSCHILLING, D.; LI, H. Z. Gas-liquid flow stability and bubble formation in non-Newtonian fluids in microfluidic flow-focusing devices. **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 10, n. 5, p. 1135–1140, 2011.

FUJII, T. PDMS-based microfluidic devices for biomedical applications. **Microelectronic Engineering**, v. 61–62, p. 907–914, 2002.

GALLOWAY, M. M.; CHHABRA, P. S.; CHAN, A. W. H.; SURRATT, J. D.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H.; KEUTSCH, F. N. Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol: Reaction products and reversibility of uptake under dark and irradiated conditions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, n. 10, p. 3331–3345, 2009a.

GALLOWAY, M. M.; CHHABRA, P. S.; CHAN, A. W. H.; SURRATT, J. D.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H.; KEUTSCH, F. N. Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol: reaction products and reversibility of uptake under dark and irradiated conditions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, n. 10, p. 3331–3345, 25 maio 2009b. Disponível em: <<https://www.atmos-chem-phys-discuss.net/8/20799/2008/>>.

GOMES, A. A. **DESENVOLVIMENTO DE PROPOSTA PARA A OBTENÇÃO DE GLIOXAL (GLI) E METILGLIOXAL (MGLI) NO ESTADO GASOSO EM ESCALA LABORATORIAL**. 2016. Faculdade de Tecnologia de Praia Grande, Brasil, 2016. Disponível em: <<http://arquivos.biblioceeteps.com.br/a/96688.pdf?v=201625080644>>.

GOSS, N. R.; WAXMAN, E. M.; COBURN, S. C.; KOENIG, T. K.; THALMAN, R.; DOMMEN, J.; HANNIGAN, J. W.; TYNDALL, G. S.; VOLKAMER, R. Measurements of the absorption cross section of $^{13}\text{CHO}^{13}\text{CHO}$ at visible wavelengths and application to DOAS retrievals. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 19, p. 4651–4657, 2015.

GRACE, D. N.; SHARP, J. R.; HOLAPPA, R. E.; LUGOS, E. N.; SEBOLD, M. B.; GRIFFITH, D. R.; HENDRICKSON, H. P.; GALLOWAY, M. M. Heterocyclic Product Formation in Aqueous Brown Carbon Systems. **ACS Earth and Space Chemistry**, v. 3, n. 11, p. 2472–2481, 21 nov. 2019. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsearthspacechem.9b00235>>.

GUENTHER, A.; HEWITT, C. N.; ERICKSON, D.; FALL, R.; GERON, C.; GRAEDEL, T.; HARLEY, P.; KLINGER, L.; LERDAU, M.; MCKAY, W. A.; PIERCE, T.; SCHOLLES, B.; STEINBRECHER, R.; TALLAMRAJU, R.; TAYLOR, J.; ZIMMERMAN, P. A global model of natural volatile organic compound emissions. **Journal of Geophysical Research**, v. 100, n. D5, p. 8873, 1995. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/94JD02950>>.

GUENTHER, A.; KARL, T.; HARLEY, P.; WIEDINMYER, C.; PALMER, P. I.; GERON, C. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 6, n. 1, p. 107–173, 2006.

GUPTA, R.; FLETCHER, D.; HAYNES, B. Taylor flow in microchannels: A review of experimental and computational work. **Journal of Computational Multiphase Flows**, v. 2, n. 1, p. 1–31, 2010.

GURNICK, M.; CHAIKEN, J.; BENSON, T.; MCDONALD, J. D. Vibrational and rotational spectroscopy of the first electronically allowed transition of α -dicarbonyls. **The Journal of Chemical Physics**, v. 74, n. 1, p. 99–105, jan. 1981.

HALLQUIST, M.; WENGER, J. C.; BALTENSPERGER, U.; RUDICH, Y.; SIMPSON, D.; CLAEYS, M.; DOMMEN, J.; DONAHUE, N. M.; GEORGE, C.; GOLDSTEIN, a. H.; HAMILTON, J. F.; HERRMANN, H.; HOFFMANN, T.; IINUMA, Y.; JANG, M.; JENKIN, M. E.; JIMENEZ, J. L.; KIENDLER-SCHARR, a.; MAENHAUT, W.; MCFIGGANS, G.; MENTEL, T. F.; MONOD, a.; PRÉVÔT, a. S. H.; SEINFELD, J. H.; SURRATT, J. D.; SZMIGIELSKI, R.; WILDT, J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 9, n. 14, p. 5155–5236, 2009. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/9/5155/2009/%5Cnhttp://www.atmos-chem-phys.net/9/5155/2009/acp-9-5155-2009.pdf>>.

HAMAD, A. H. Effects of Different Laser Pulse Regimes (Nanosecond, Picosecond and Femtosecond) on the Ablation of Materials for Production of Nanoparticles in Liquid Solution. In: **High Energy and Short Pulse Lasers**. [s.l.] InTech, 2016.

HERMANN, P.; TIMMERMANN, J.; HOFFMANN, M.; SCHLÜTER, M.; HOFMANN, C.; LÖB, P.; ZIEGENBALG, D. Optimization of a split and recombine micromixer by improved exploitation of secondary flows. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. November 2017, p. 1996–2003, 2018.

HERRERA, C. da C. **Desenvolvimento e controle de circuitos microfluídicos**. 2018. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-29012019-084425/>>.

HOQUE, H. M. S.; IRIE, H.; DAMIANI, A. First MAX-DOAS Observations of Formaldehyde and Glyoxal in Phimai, Thailand. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 123, n. 17, p. 9957–9975, 2018.

HUSSAIN, M.; PÖSCHEL, T.; MÜLLER, P. Mixing of rarefied gases in T-shape micromixers. **Applied Thermal Engineering**, v. 146, n. June 2018, p. 39–44, 2019.

IARC WORKING GROUP ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS. Tobacco smoke and involuntary smoking. **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**, v. 83, p. 1–1438, 2004. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15285078>>.

IPCC. Impacts of 1.5°C of Global Warming on Natural and Human Systems. **Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change**, p. 175–311, 2018. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/06/SR15_Chapter3_Low_Res.pdf>.

JACOBSON, M. Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. **Nature**, v. 409, n. 6821, p. 695–697, 8 fev. 2001. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/35055518>>.

JORGE, K. C.; ALVARADO, M. A.; MELO, E. G.; CARREÑO, M. N. P.; ALAYO, M. I.; WETTER, N. U. Directional random laser source consisting of a HC-ARROW reservoir connected to channels for spectroscopic analysis in microfluidic devices. **Applied Optics**, v. 55, n. 20, p. 5393, 2016.

JUODENAS, M.; TAMULEVIČIUS, T.; ULČINAS, O.; TAMULEVIČIUS, S. Implementation of an optimized microfluidic mixer in alumina employing femtosecond laser ablation. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 28, n. 1, 2018.

KAMPF, C. J.; WAXMAN, E. M.; SLOWIK, J. G.; DOMMEN, J.; PFAFFENBERGER, L.; PRAPLAN, A. P.; PRÉVOÎT, A. S. H.; BALTENSPERGER, U.; HOFFMANN, T.; VOLKAMER, R. Effective Henry's law partitioning and the salting constant of glyoxal in aerosols containing sulfate. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 9, p. 4236–4244, 2013a.

KAMPF, C. J.; WAXMAN, E. M.; SLOWIK, J. G.; DOMMEN, J.; PRAPLAN, A. P.; PRÉVÔT, A. S. H.; BALTENSPERGER, U. Supporting Information Effective Henry's law partitioning and the salting constant for glyoxal in aerosols containing sulfate. *v. 4236, n. 2, 2013b.*

LAHAYE, N. L.; HARILAL, S. S.; DIWAKAR, P. K.; HASSANEIN, A. The effect of laser pulse duration on ICP-MS signal intensity, elemental fractionation, and detection limits in fs-LA-ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, *v. 28, n. 11, p. 1781–1787, 2013.*

LANDRIGAN, P. J.; FULLER, R.; ACOSTA, N. J. R.; ADEYI, O.; ARNOLD, R.; BASU, N.; BALDÉ, A. B.; BERTOLLINI, R.; BOSE-O'REILLY, S.; BOUFFORD, J. I.; BREYSSE, P. N.; CHILES, T.; MAHIDOL, C.; COLL-SECK, A. M.; CROPPER, M. L.; FOBIL, J.; FUSTER, V.; GREENSTONE, M.; HAINES, A.; HANRAHAN, D.; HUNTER, D.; KHARE, M.; KRUPNICK, A.; LANPHEAR, B.; LOHANI, B.; MARTIN, K.; MATHIASSEN, K. V.; MCTEER, M. A.; MURRAY, C. J. L.; NDAHIMANANJARA, J. D.; PERERA, F.; POTOČNIK, J.; PREKER, A. S.; RAMESH, J.; ROCKSTRÖM, J.; SALINAS, C.; SAMSON, L. D.; SANDILYA, K.; SLY, P. D.; SMITH, K. R.; STEINER, A.; STEWART, R. B.; SUK, W. A.; VAN SCHAYCK, O. C. P.; YADAMA, G. N.; YUMKELLA, K.; ZHONG, M. The Lancet Commission on pollution and health. **The Lancet**, *v. 6736, n. 17, 2017.*

LEE, A. K. Y.; ZHAO, R.; LI, R.; LIGGIO, J.; LI, S. M.; ABBATT, J. P. D. Formation of light absorbing organo-nitrogen species from evaporation of droplets containing glyoxal and ammonium sulfate. **Environmental Science and Technology**, *v. 47, n. 22, p. 12819–12826, 2013.*

LEE, C. Y.; CHANG, C. L.; WANG, Y. N.; FU, L. M. Microfluidic mixing: A review. **International Journal of Molecular Sciences**, *v. 12, n. 5, p. 3263–3287, 2011.*

LEE, C. Y.; WANG, W. T.; LIU, C. C.; FU, L. M. Passive mixers in microfluidic systems: A review. **Chemical Engineering Journal**, *v. 288, p. 146–160, 2016.* Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.122>>.

LI, J.; MAO, J.; MIN, K. E.; WASHENFELDER, R. A.; BROWN, S. S.; KAISER, J.; KEUTSCH, F. N.; VOLKAMER, R.; WOLFE, G. M.; HANISCO, T. F.; POLLACK, I. B.; RYERSON, T. B.; GRAUS, M.; GILMAN, J. B.; LERNER, B. M.; WARNEKE, C.; DE GOUW, J. A.; MIDDLEBROOK, A. M.; LIAO, J.; WELTI, A.; HENDERSON, B. H.; FAYE MCNEILL, V.; HALL, S. R.; ULLMANN, K.; DONNER, L. J.; PAULOT, F.; HOROWITZ, L. W. Observational constraints on glyoxal production from isoprene oxidation and its contribution to organic aerosol over the Southeast United States. **Journal of Geophysical Research**, v. 121, n. 16, p. 9849–9861, 27 ago. 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/2016JD025331>>.

LI, J.; XIA, G.; LI, Y. Numerical and experimental analyses of planar asymmetric split-and-recombine micromixer with dislocation sub-channels. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 88, n. 9, p. 1757–1765, set. 2013. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.4044>>.

LI, Y.; LIU, C.; FENG, X.; XU, Y.; LIU, B. F. Ultrafast microfluidic mixer for tracking the early folding kinetics of human telomere G-quadruplex. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 9, p. 4333–4339, 2014.

LIU, C.; LI, Y.; LI, Y.; CHEN, P.; FENG, X.; DU, W.; LIU, B. F. Rapid three-dimensional microfluidic mixer for high viscosity solutions to unravel earlier folding kinetics of G-quadruplex under molecular crowding conditions. **Talanta**, v. 149, p. 237–243, 2016a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.11.036>>.

LIU, D.; WANG, S. Flow pattern and pressure drop of upward two-phase flow in vertical capillaries. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 1, p. 243–255, 2008.

LIU, J. M. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. **Optics Letters**, v. 7, n. 5, p. 196, 1982.

LIU, X.; ZHANG, Y.; HUEY, L. G.; YOKELSON, R. J.; WANG, Y.; JIMENEZ, J. L.; CAMPUZANO-JOST, P.; BEYERSDORF, A. J.; BLAKE, D. R.; CHOI, Y.; ST. CLAIR, J. M.; CROUNSE, J. D.; DAY, D. A.; DISKIN, G. S.; RIED, A.; HALL, S. R.;

HANISCO, T. F.; KING, L. E.; MEINARDI, S.; MIKOVINY, T.; PALM, B. B.; PEISCHL, J.; PERRING, A. E.; POLLACK, I. B.; RYERSON, T. B.; SACHSE, G.; SCHWARZ, J. P.; SIMPSON, I. J.; TANNER, D. J.; THORNHIL, K. L.; ULLMANN, K.; WEBER, R. J.; WENNBERG, P. O.; WISTHALER, A.; WOLFE, G. M.; ZIEMBA, L. D. Agricultural fires in the southeastern U.S. during SEAC4RS: Emissions of trace gases and particles and evolution of ozone, reactive nitrogen, and organic aerosol. **Journal of Geophysical Research**, v. 121, n. 12, p. 7383–7414, 2016b.

MA, L.; PETERSEN, M.; LU, X. Identification and Antimicrobial Susceptibility Testing of *Campylobacter* Using A Microfluidic Lab-on-a-chip Device. **Applied and Environmental Microbiology**, n. February, 28 fev. 2020. Disponível em: <<http://aem.asm.org/lookup/doi/10.1128/AEM.00096-20>>.

MABATO, B. R. G.; GEN, M.; CHU, Y.; CHAN, C. K. Reactive Uptake of Glyoxal by Methylaminium-Containing Salts as a Function of Relative Humidity. **ACS Earth and Space Chemistry**, v. 3, n. 2, p. 150–157, 21 fev. 2019. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsearthspacechem.8b00154>>.

MACHADO, L. M.; SAMAD, R. E.; FREITAS, A. Z.; VIEIRA, N. D.; DE ROSSI, W. Microchannels direct machining using the femtosecond smooth ablation method. **Physics Procedia**, v. 12, n. PART 2, p. 67–75, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2011.03.107>>.

MAHAJAN, A. S.; PRADOS-ROMAN, C.; HAY, T. D.; LAMPEL, J.; PÖHLER, D.; GROBMANN, K.; TSCHRITTER, J.; FRIESS, U.; PLATT, U.; JOHNSTON, P.; KREHER, K.; WITTROCK, F.; BURROWS, J. P.; PLANE, J. M. C.; SAIZ-LOPEZ, A. Glyoxal observations in the global marine boundary layer. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 119, n. 10, p. 6160–6169, 27 maio 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/2013JD020987>>.

MALSCH, D.; KIELPINSKI, M.; MERTHAN, R.; ALBERT, J.; MAYER, G.; KÖHLER, J. M.; SÜSSE, H.; STAHL, M.; HENKEL, T. μ PIV-Analysis of Taylor flow in micro channels. **Chemical Engineering Journal**, v. 135, n. SUPPL. 1, 2008.

MAUDERLY, J. L.; CHOW, J. C. Health Effects of Organic Aerosols. **Inhalation Toxicology**, v. 20, n. 3, p. 257–288, 6 jan. 2008. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/08958370701866008>>.

MOMMA, C.; CHICHKOV, B. N.; NOLTE, S.; VON ALVENSLEBEN, F.; TÜNNERMANN, A.; WELLING, H.; WELLEGEHAUSEN, B. Short-pulse laser ablation of solid targets. **Optics Communications**, v. 129, n. 1–2, p. 134–142, 1996.

MONDAL, B.; MEHTA, S. K.; PATOWARI, P. K.; PATI, S. Numerical study of mixing in wavy micromixers: comparison between raccoon and serpentine mixer. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 136, n. September 2018, p. 44–61, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.12.011>>.

MOZETO, A. A. **Química Atmosférica: a química sobre nossas cabeças**. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/01/atmosfera.pdf>>. Acesso em: 23 abr. 2016.

NAM-TRUNG NGUYEN, S. T. W. **Fundamentals and Applications of Microfluidics**. 2. ed. [s.l.] Artech Print on Demand, 2006.

NGUYEN, N. T.; WU, Z. Micromixers - A review. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 15, n. 2, 2005.

NOLTE, S.; SCHREMPEL, F.; DAUSINGER, F. **Ultrashort Pulse Laser Technology. Laser Sources and Applications**. [s.l.: s.n.]

NOZIÈRE, B.; DZIEDZIC, P.; CÓRDOVA, A. Products and kinetics of the liquid-phase reaction of glyoxal catalyzed by ammonium ions (NH₄⁺). **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 1, p. 231–237, 2009.

ORATA, F. Derivatization Reactions and Reagents for Gas Chromatography Analysis. In: **Advanced Gas Chromatography - Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications**. Kenya: InTech, 2012. p. 83–156.

PANG, X.; LEWIS, A. C.; RICKARD, A. R.; BAEZA-ROMERO, M. T.; ADAMS, T. J.; BALL, S. M.; DANIELS, M. J. S.; GOODALL, I. C. A.; MONKS, P. S.; PEPPE, S.; RÓDENAS GARCÍA, M.; SÁNCHEZ, P.; MUÑOZ, A. A smog chamber comparison of a microfluidic derivatisation measurement of gas-phase glyoxal and methylglyoxal with other analytical techniques. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 7, n. 2, p. 373–389, 3 fev. 2014. Disponível em: <<https://amt.copernicus.org/articles/7/373/2014/>>.

PANG, X.; LEWIS, A. C.; RÓDENAS-GARCÍA, M. Microfluidic lab-on-a-chip derivatization for gaseous carbonyl analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1296, p. 93–103, jun. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2013.04.066>>.

PANIGRAHI, P. K. **Transport Phenomena in Microfluidic Systems**. Singapore: John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd, 2016.

PATRICK TABELING; SUELIN CHENG. **Introduction to microfluidics**. [s.l.] Oxford University Press, 2006.

POWELSON, M. H.; ESPELIEN, B. M.; HAWKINS, L. N.; GALLOWAY, M. M.; DE HAAN, D. O. Brown carbon formation by aqueous-phase carbonyl compound reactions with amines and ammonium sulfate. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 2, p. 985–993, 2014.

PRADHAN, T. K.; PANIGRAHI, P. K. Hydrodynamics of Two Interacting Liquid Droplets of Aqueous Solution inside a Microchannel. **Langmuir**, v. 34, n. 15, p. 4626–4633, 2018.

PRICHARD, PHILIP; LEYLEGIAN, J. c. **Fox and McDonald's Fluid Mechanics**. 8^o ed. United States of America: Copyright r 2011 John Wiley & Sons, Inc., 2011. v. 91

RAFATI, A. A.; BAGHERI, A.; NAJAFI, M. Experimental data and correlation of surface tensions of the binary and ternary systems of water + acetonitrile + 2-propanol at 298.15 K and atmospheric pressure. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 9, p. 4039–4043, 2010.

ROSSI, W. De; MACHADO, L. M.; SAMAD, R. E.; FREITAS, A. Z. De; ITAPETININGA, C. USINAGEM DE CIRCUITOS MICROFLUÍDICOS COM LASER DE PULSOS ULTRACURTOS. In: 7^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, Penedo, Itatiaia – RJ - Brasil. **Anais...** Penedo, Itatiaia – RJ - Brasil: Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas, 2013.

ROYON, A.; PETIT, Y.; PAPON, G.; RICHARDSON, M.; CANIONI, L. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [Invited]. **Optical Materials Express**, v. 1, n. 5, p. 866, 2011.

SAMAD, R.; MATIOLLI, L.; VIEIRA JUNIOR, N. D.; DE, W. Ultrashort Laser Pulses Machining. In: **Laser Pulses - Theory, Technology, and Applications**. [s.l.] InTech, 2012.

SAQIB, M.; ŞAHINOĞLU, O. B.; ERDEM, E. Y. Alternating Droplet Formation by using Tapered Channel Geometry. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–9, 2018.

SAREEN, N.; WAXMAN, E. M.; TURPIN, B. J.; VOLKAMER, R.; CARLTON, A. G. Potential of Aerosol Liquid Water to Facilitate Organic Aerosol Formation: Assessing Knowledge Gaps about Precursors and Partitioning. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 6, p. 3327–3335, 2017.

SCHIRMER, W. N.; ; LISBOA, H. D. M. Química da atmosfera: constituintes naturais, poluentes e suas reações. **Tecno-Lógica**, v. 12, n. 2, p. 37–46, 2008.

Disponível

em:

<<https://online.unisc.br/seer/index.php/tecnologica/article/view/563/447>>.

SEDEHI, N.; TAKANO, H.; BLASIC, V. A.; SULLIVAN, K. A.; DE HAAN, D. O. Temperature- and pH-dependent aqueous-phase kinetics of the reactions of glyoxal and methylglyoxal with atmospheric amines and ammonium sulfate. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 656–663, out. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.070>>.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS: From Air Pollution to Climate Change**. 2. ed. Canada: Wiley-Interscience, 2006.

SPOTTS, I.; LECLERC, C. A.; ISMAIL, D.; JAFFAR, N.; COLLIER, C. M. A scalable fibre optic sensing architecture for lab-on-a-chip devices. (S. M. García-Blanco, P. Cheben, Eds.) In: Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XXIV, February, **Anais...SPIE**, 25 fev. 2020. Disponível em: <<https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/11283/2544379/A-scalable-fibre-optic-sensing-architecture-for-lab-on-a/10.1117/12.2544379.full>>.

STEEN, W. M.; MAZUMDER, J. **Laser Material Processing**. 4th Editio ed. London: Springer London, 2010. v. 91

SUDARSAN, A. P.; UGAZ, V. M. Multivortex micromixing. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, n. 19, p. 7228–7233, 2006.

SUSHANTA K. MITRA, S. C. **Microfluidics and Nanofluidics Handbook**. [s.l.] CRC Press, 2012. v. 4

TADIĆ, J.; MOORTGAT, G. K.; WIRTZ, K. Photolysis of glyoxal in air. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 177, n. 2–3, p. 116–124, 2006a.

TADIĆ, J.; MOORTGAT, G. K.; WIRTZ, K. Photolysis of glyoxal in air. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 177, n. 2–3, p. 116–124, 2006b.

TOFTEBERG, T.; SKOLIMOWSKI, M.; ANDREASSEN, E.; GESCHKE, O. A novel passive micromixer: Lamination in a planar channel system. **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 8, n. 2, p. 209–215, 2010.

VAREJÃO-SILVA, M. **Meteorologia e climatologia**. V. 2º ed. Recife, Pernambuco: Março de 2006, 2006.

VOLKAMER, R.; SAN MARTINI, F.; MOLINA, L. T.; SALCEDO, D.; JIMENEZ, J. L.; MOLINA, M. J. A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol. **Geophysical Research Letters**, v. 34, n. 19, p. L19807, 9 out. 2007. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2007GL030752>>.

VOLKAMER, R.; SPIETZ, P.; BURROWS, J.; PLATT, U. High-resolution absorption cross-section of glyoxal in the UV-vis and IR spectral ranges. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 172, n. 1, p. 35–46, 2005.

VREKOUSSIS, M.; WITTROCK, F.; RICHTER, A.; BURROWS, J. P. GOME-2 observations of oxygenated VOCs: What can we learn from the ratio glyoxal to formaldehyde on a global scale? **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 21, p. 10145–10160, 2010.

WALSH, E.; MUZYCHKA, Y.; WALSH, P.; EGAN, V.; PUNCH, J. Pressure drop in two phase slug/bubble flows in mini scale capillaries. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 35, n. 10, p. 879–884, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2009.06.007>>.

WANG, H.; SHI, L.; ZHOU, T.; XU, C.; DENG, Y. A novel passive micromixer with modified asymmetric lateral wall structures. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 13, n. 3, p. 1–11, 2018.

WANG, Q.; HAN, Y.; YE, J.; LIU, S.; PONGPIACHAN, S.; ZHANG, N.; HAN, Y.; TIAN, J.; WU, C.; LONG, X.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHAO, Z.; CAO, J. High Contribution of Secondary Brown Carbon to Aerosol Light Absorption in the Southeastern Margin of Tibetan Plateau. **Geophysical Research Letters**, v. 46, n. 9, p. 4962–4970, 16 maio 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2019GL082731>>.

WAXMAN, E. M.; DZEPINA, K.; ERVENS, B.; LEE-TAYLOR, J.; AUMONT, B.; JIMENEZ, J. L.; MADRONICH, S.; VOLKAMER, R. Secondary organic aerosol formation from semi- and intermediate- volatility organic compounds and glyoxal: Relevance of O / C as a tracer for aqueous multiphase chemistry. **American Geophysical Union**, v. 40, n. 5, p. 978–982, 2013. Disponível em: <<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/grl.50203>>.

WAXMAN, E. M.; ELM, J.; KURTÉN, T.; MIKKELSEN, K. V.; ZIEMANN, P. J.; VOLKAMER, R. Glyoxal and Methylglyoxal Setschenow Salting Constants in Sulfate, Nitrate, and Chloride Solutions: Measurements and Gibbs Energies. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 19, p. 11500–11508, 2015.

WHITESIDES, G. M. The origins and the future of microfluidics. **Nature**, v. 442, n. 7101, p. 368–373, 2006.

WONG, S. H.; BRYANT, P.; WARD, M.; WHARTON, C. Investigation of mixing in a cross-shaped micromixer with static mixing elements for reaction kinetics studies. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 95, n. 1–3, p. 414–424, 2003.

YOU, J. B.; CHOI, Y.; IM, S. G. Influence of adjusting the inlet channel confluence angle on mixing behaviour in inertial microfluidic mixers. **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 21, n. 7, p. 121, 29 jul. 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10404-017-1958-8>>.

ZARZANA, K. J.; MIN, K. E.; WASHENFELDER, R. A.; KAISER, J.; KRAWIEC-THAYER, M.; PEISCHL, J.; NEUMAN, J. A.; NOWAK, J. B.; WAGNER, N. L.; DUBÈ, W. P.; CLAIR, J. M. S.; WOLFE, G. M.; HANISCO, T. F.; KEUTSCH, F. N.;

RYERSON, T. B.; BROWN, S. S. Emissions of Glyoxal and Other Carbonyl Compounds from Agricultural Biomass Burning Plumes Sampled by Aircraft. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 20, p. 11761–11770, 2017.

ZHANG, A.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; WEBER, R. J.; SONG, Y.; KE, Z.; ZOU, Y. Modeling global radiative effect of brown carbon: A larger heating source in the tropical free troposphere than black carbon. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, n. July, p. 1–36, 2 jul. 2019. Disponível em: <<https://www.atmos-chem-phys-discuss.net/acp-2019-594/>>.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**