CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capitulo, são apresentados os resultados obtidos e a discussão inerente aos mesmos sobre a obtenção e uso dos filmes finos. A divisão principal deste capítulo 4 está delineada como segue:

1. Misturador passivo (dispositivo simples) com o auxilio de filme para uma provável construção de dispositivos:
   - Simulações do dispositivo;
   - Construção de dispositivo;
   - Testes em fase líquida, comparação com respostas da simulação;
   - Otimização, se necessário, do dispositivo.

2. Obtenção dos filmes finos poliméricos a base de HMDS (puro), HFE (puro) e *intermixing* (compósitos dos dois anteriores) em equipamento PECVD:
   - Caracterização: químicas e físicas;
   - Avaliação das características dos filmes, após irradiação, tanto por UVC quanto por radiação beta, e nova caracterização;
   - Definição de possíveis usos.

3. Obtenção dos filmes finos poliméricos a base de HMDS, com ou sem uso de O_2 auxiliar, em equipamento APCVD:
   - Caracterização: químicas e físicas;
   - Definição de possíveis usos.

Os dados mais importantes são descritos no texto, porém, outras informações sobre amostras significativas, também estão adicionadas em anexo.

4.1 MISTURADOR PASSIVO

Considerando a proposta de Swickrath (2009) para misturadores passivos, observa-se que o autor sugere a existência de regiões próximas às bordas de um longo canal (ver **Figura 4.1**) onde o caráter hidrofílico muda bruscamente; essa mudança, então, provoca mudanças

rápidas no caminho do fluido, o que favorece a mistura. As constrições propostas são semelhantes às chicanas desenhadas por Santos (2006) para remoção de partículas, com a vantagem, no dispositivo de Swickrath (2009), de não ocorrer espaços mortos, isto é, locais onde o fluido apresenta velocidade muito baixa. Por outro lado, Lee (2010) usou o mesmo tipo de desenho de Santos (2006) – composto por um canal com zig-zag a 90º, para promover misturas pelo mesmo princípio do misturador de Dean: variações rápidas na direção do fluido, o que ocorre, em geral, em canais curvos (JIANG, 2004). Observe-se que neste contexto o misturador passivo de Swickrath (2009) assemelha-se ao misturador de Dean.

Outro dispositivo que apresenta problemas de espaços mortos para qual a solução adotada foi o uso de constrições é a cavidade selada. Nestas há também o problema de caminhos preferenciais para espessuras superiores a 125 μm e a **Figura 4.2** apresenta resultados típicos obtidos por Carvalho (2008). Os caminhos preferenciais são melhor compreendidos observando-se a cavidade selada produzida por Nascimento (2005), que é apresentada na **Figura 4.2 C**. Após o fluido ser admitido no dispositivo, a grande região para escoamento diminui rapidamente a velocidade e em toda a região próxima às bordas a velocidade é praticamente nula. Para Carvalho (2008), a solução foi manter a espessura muito estreita, isto é, criar constrição, para aumentar a vorticidade.

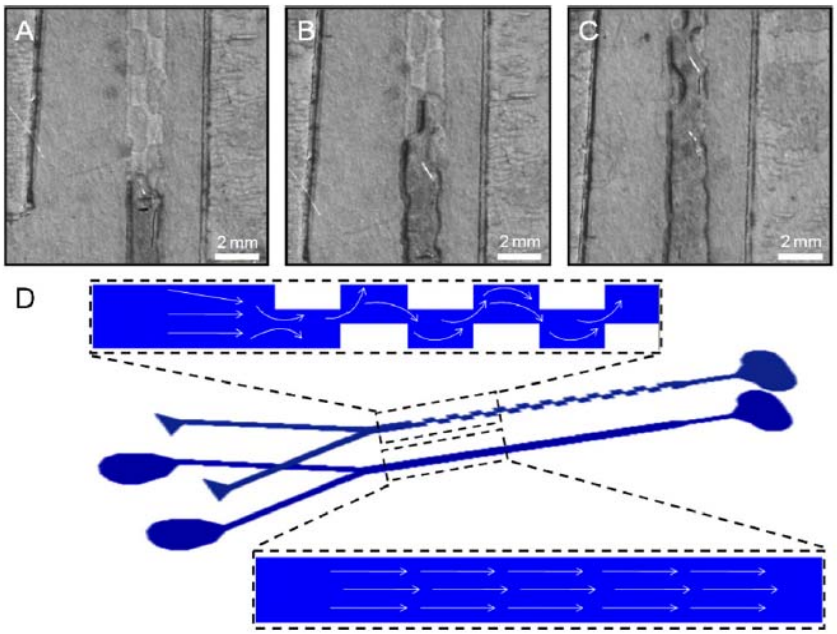
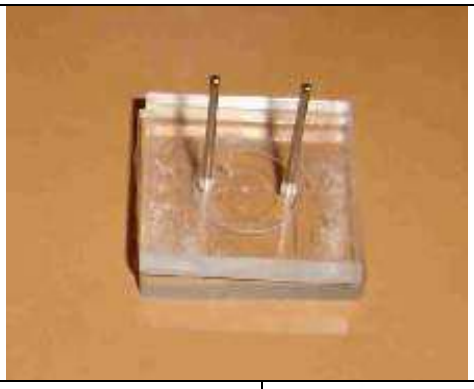
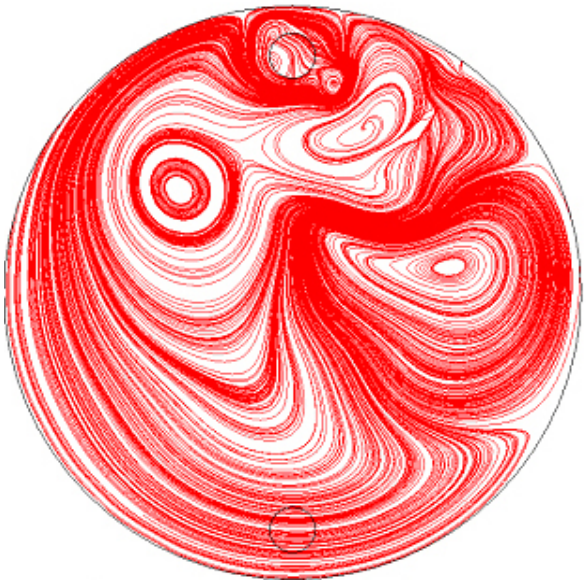


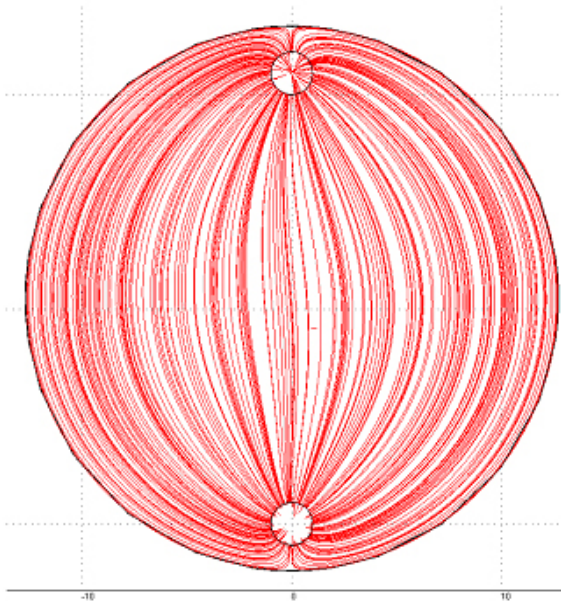
Figura 4.1 - Misturadores passivos obtidos por Swickrath: fotos de fluido atravessando o canal em (A) 0s, (B) 0,5s e (C) 1s e (D) respectiva simulação (SWICKRATH, 2009)



C



A



B

Figura 4.2 - Simulação de uma cavidade usando N_2 e 10 sccm: linhas de velocidade em cavidades com espessura de (A) 125 µm e (B) 300 µm (CARVALHO, 2008) e (C) foto da cavidade selada construída por Nascimento (2005)

O aumento de constrições físicas próximo a um detector apresenta desvantagens, já que estes normalmente encontram-se em sistemas de fluxo contínuo, por exemplo, F. I. A. (*flow injection analysis*), onde a velocidade do fluido costuma ser baixa e o regime de fluxo ser laminar. Assim, pode não se obter reprodutibilidade uma vez que material pode ser aprisionado nessas constrições. Porém, para Carvalho (2008), a questão não foi relevante por tratar-se de um microrreator que não trabalha em fluxo contínuo. A **Figura 4.3** apresenta a simulação 3D de uma cavidade selada com 150 µm de espessura e 12,5 mm de raio usando nitrogênio e 5 sccm de vazão. O fundo da cavidade é suposto adsorvente, ou seja, corresponde à superfície de um detector. Nessa simulação as cores representam a escala de vorticidade e as

linhas são referentes à velocidade. É possível observar (**Figura 4.3 A**) que parte da borda não deve ser atingida pelo fluido, o que cria uma região onde o cálculo de vorticidade não é possível, muito embora as linhas de velocidade apresentem regularidade. Além disso, a visão lateral (**Figura 4.3 B**) da entrada de fluido na estrutura apresenta situação similar, o fluido interage com as paredes, mas ao centro (região branca) não há movimentação.

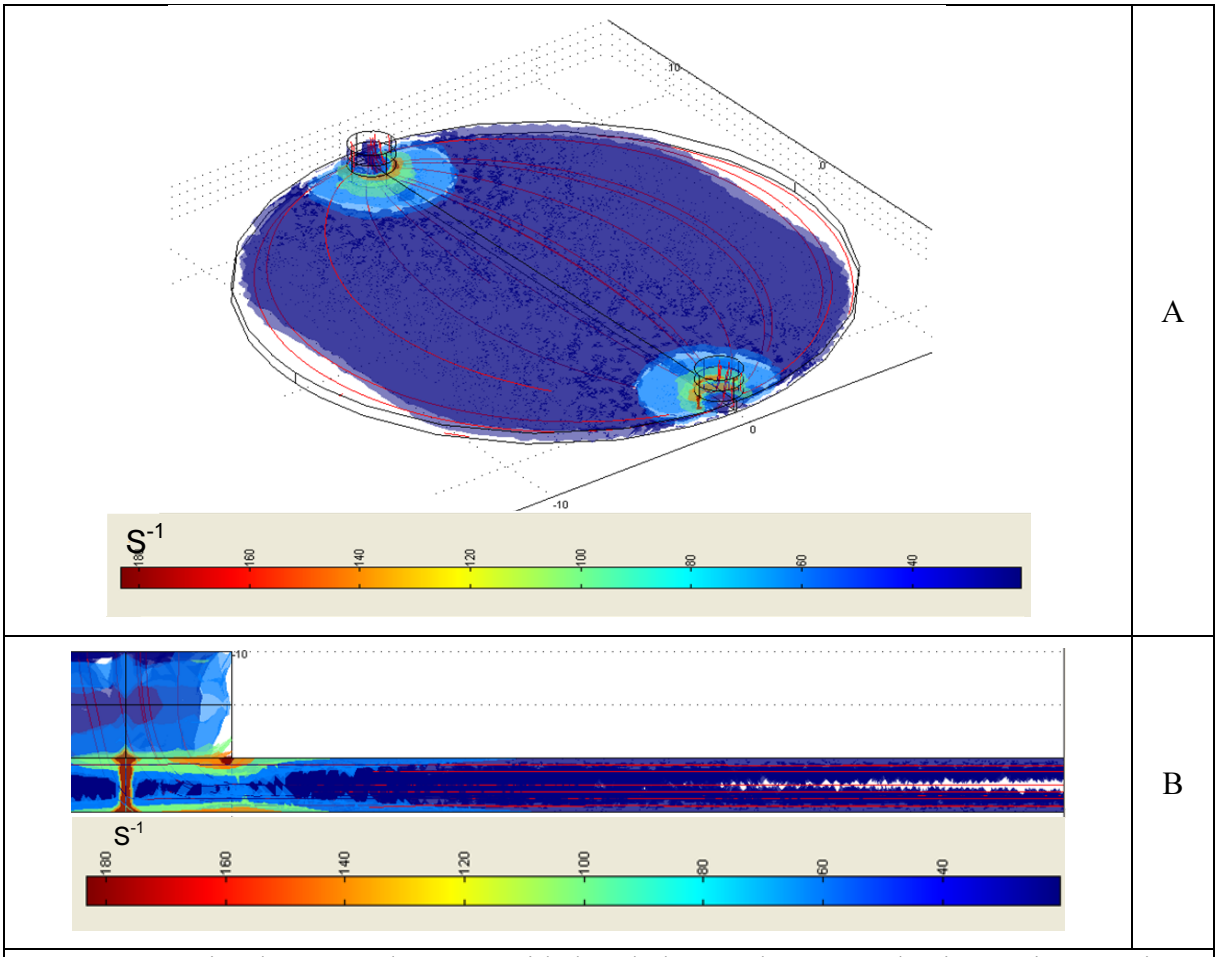


Figura 4.3 - Simulação 3D de uma cavidade selada usando 5 sccm de nitrogênio: (A) visão frontal (B) visão lateral. Escala - vorticidade; linhas - velocidade

Se apenas metade do fundo da cavidade é adsorvente (**Figura 4.4 A**) não há variação significativa no perfil de velocidade, porém, devido às diferenças de propriedades da superfície, o fluido já atinge as bordas, e, interessantemente, cada região possui valores de vorticidades distintos, apesar de próximos. A visão lateral (**Figura 4.4 B**), contudo, apresenta resultado bem distinto do anterior, porque há uma região maior com vorticidade e ausência da "região branca", onde não parece haver interação. Considerando que não há variação significativa no perfil de velocidade não deve ocorrer dificuldades de deslocamento no fluido,

ou seja, é mais provável que ocorra a mistura das camadas que compõem o fluido durante o deslocamento deste.

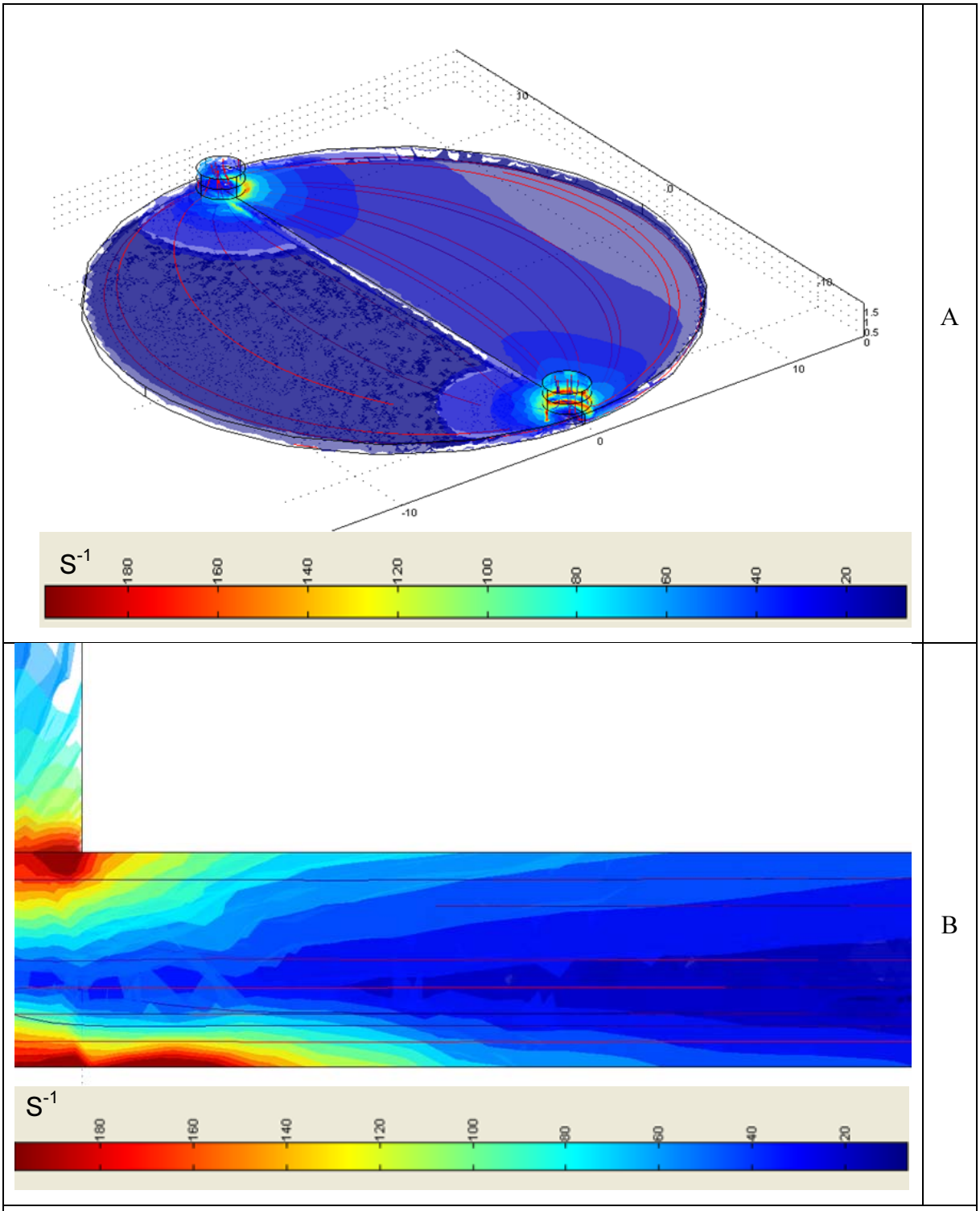


Figura 4.4 - Simulação 3D de uma cavidade selada usando 5 sccm de nitrogênio e com diferenças de propriedades na base da estrutura: (A) visão frontal (B) visão lateral. Escala – vorticidade; linhas – velocidade

Como comentado anteriormente, o misturador de Dean é obtido com mudanças rápidas na direção do fluido e uma forma de imitar tal condição na cavidade selada é criando variações periódicas nas áreas de adsorção, de modo similar ao exposto por Swickrath (2009) para canais longos. A **Figura 4.5** apresenta o resultado de se inserir tais variações na cavidade selada. A visão frontal indica uma região onde parece não haver interação de qualquer tipo, portanto praticamente sem fluido, que se estende agora por toda a área central, permitindo existir apenas um "caminho" - formado por uma linha reta entre a entrada e a saída da estrutura – com aparente continuidade. A visão lateral corrobora esse resultado além de que a vorticidade aumenta. Assim, provavelmente esse desenho é adequado para mistura.

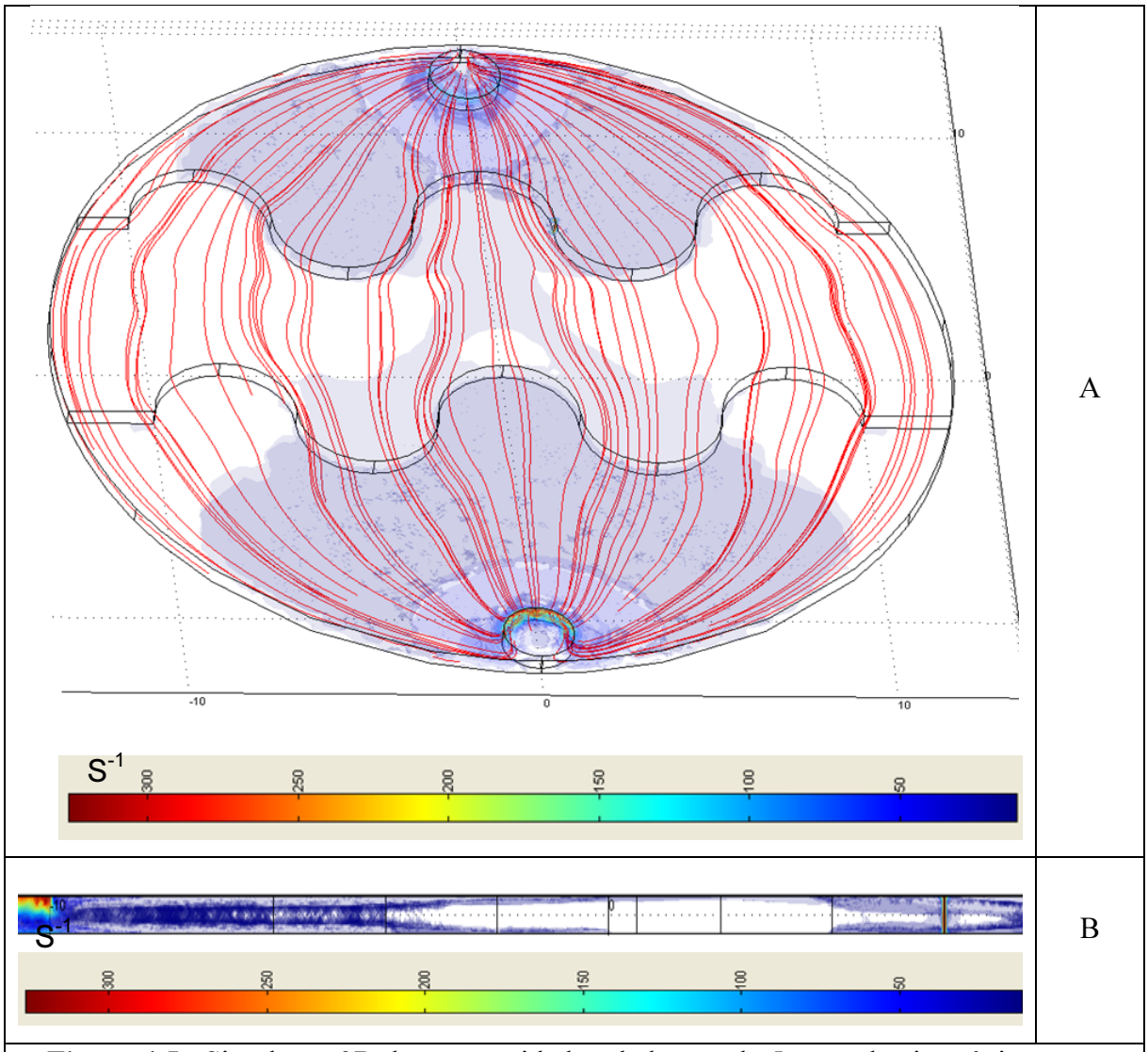
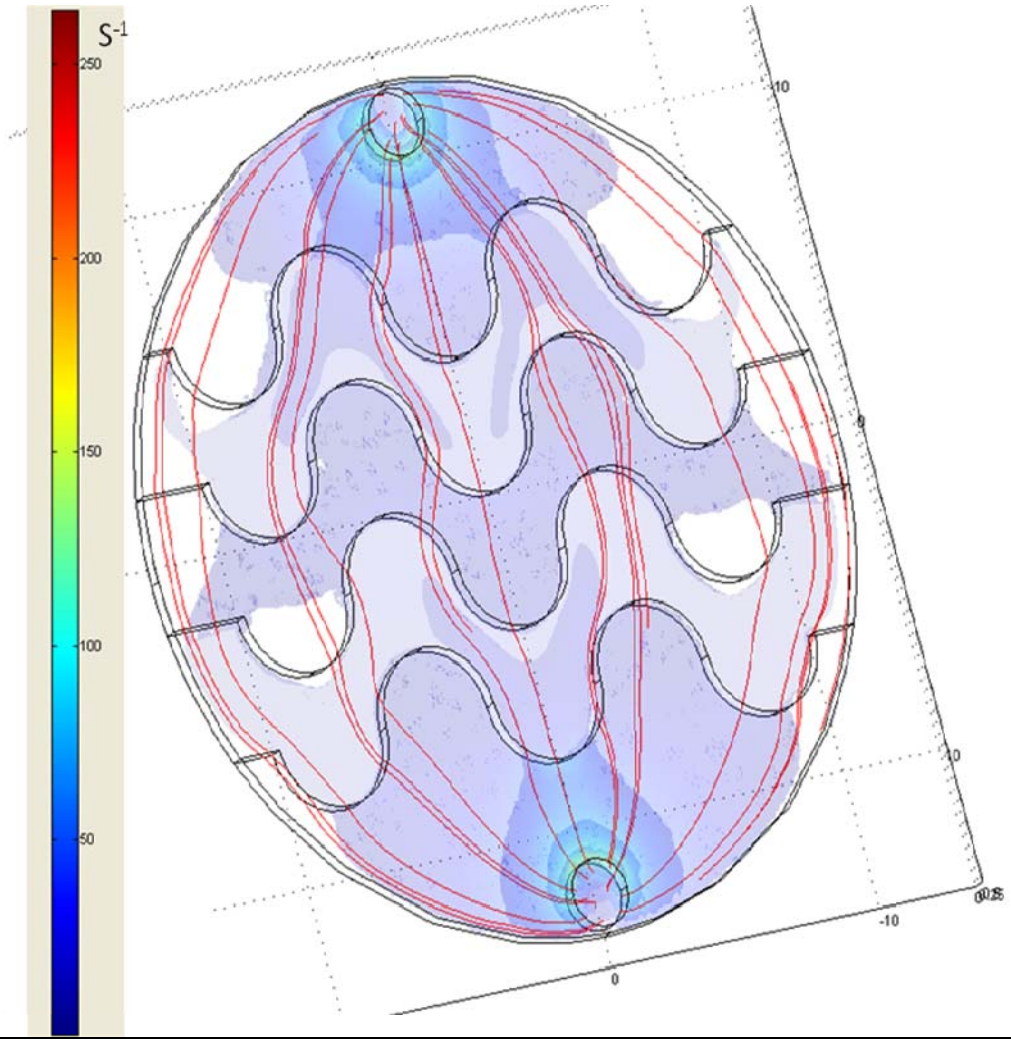


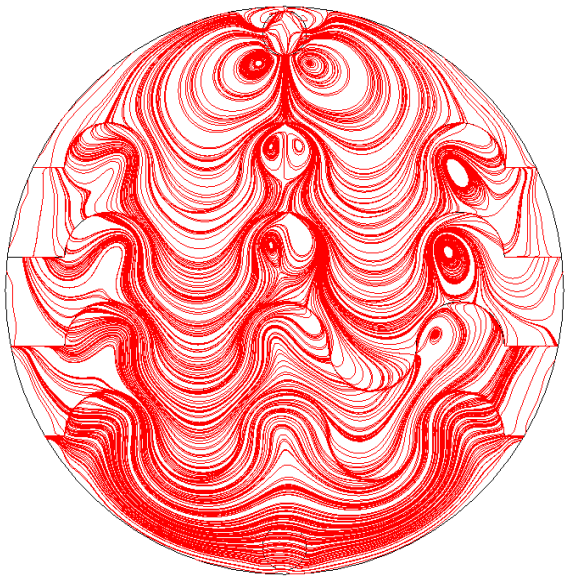
Figura 4.5 - Simulação 3D de uma cavidade selada usando 5 sccm de nitrogênio e com diferenças de propriedades na base da estrutura: (A) visão frontal (B) visão lateral. Escala – vorticidade; linhas – velocidade

A adição de maiores zonas com diferenças nas propriedades de superfície (**Figura 4.6**) diminuem a prevalência das "regiões brancas", mas aumentam a perturbação nas linhas de velocidade. Resultados semelhantes são obtidos para líquidos ou gases, mesmo que a cavidade tenha espessura de 500 µm. Por limitação no equipamento utilizado para simulação, não foi possível aumentar o numero de regiões com diferenças nas propriedades. Contudo, simulação em 2D (**Figura 4.6 B**) apresenta regiões com mudança brusca quando existem várias dessas regiões distintas. O ANEXO 1 apresenta outras soluções possíveis; em todos os casos tem-se um aumento da vorticidade e variação abrupta nas linhas de velocidade.

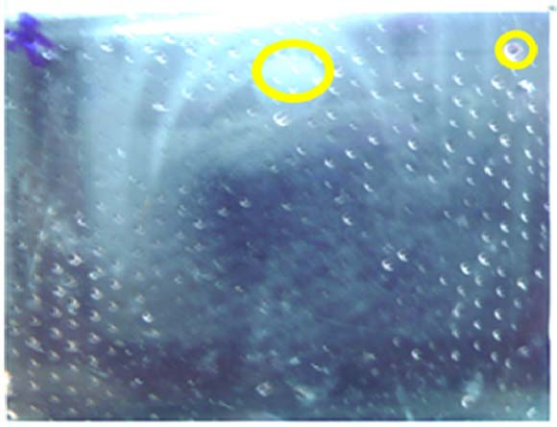


A

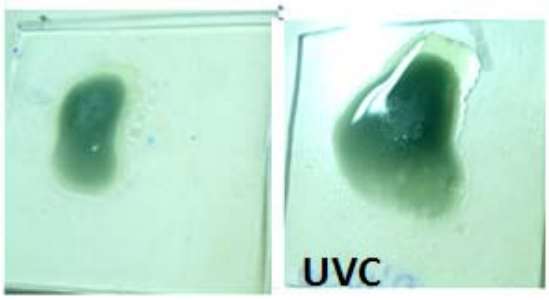
Figura 4.6 - Simulação de uma cavidade selada usando 5 sccm de nitrogênio e com diferenças de propriedades na base da estrutura: (A) 3D; (B) 2D. Escala – vorticidade; linhas – velocidade. (C) Placa (50 mm X 50 mm) exposta a UVC, círculos – gotas de água. (D) Formato da amostra de vaselina inserida em cavidade com ou sem tratamento de UVC



B



C



D

Figura 4.6 - Simulação de uma cavidade selada usando 5 sccm de nitrogênio e com diferenças de propriedades na base da estrutura: (A) 3D; (B) 2D. Escala – vorticidade; linhas – velocidade. (C) Placa (50 mm X 50 mm) exposta a UVC, círculos – gotas de água. (D) Formato da amostra de vaselina inserida em cavidade com ou sem tratamento de UVC

Uma máscara mecânica que reproduza essas regiões desenhadas na Figura 4.6 pode ser obtida pelo uso de uma malha metálica. Testes foram efetuados utilizando-se uma malha metálica com fios de cerca de 1 mm de espessura e distanciados igualmente de 1 mm. A escolha dessa dimensão considerou não só os resultados de simulação como também a facilidade de manipulação\caracterização dos resultados e as dimensões usadas por Swickrath (2009) e YAMASAKI (2010) em seus dispositivos. A tela metálica foi avaliada usando-se o aparato de exposição à luz ultravioleta e substrato de PVC, 0,9 mm de espessura. A superfície do PVC é hidrofóbica, mas, como abordado na introdução teórica, exposição do material à radiação permite e reação com o oxigênio; portanto, a superfície pode se tornar hidrofílica. Após exposição por 4 dias a superfície foi testada por mergulho em água (**Figura 4.6 C**) e gotas aderiram na região exposta, dado o caráter hidrofílico da superfície, inclusive com uma

área maior delimitada claramente, devido à região onde o capilar (entrada de uma estrutura) deveria ser adicionado. Assim, a máscara reproduz o desenho simulado com precisão adequada.

A cavidade simulada foi construída usando PVC e espessura de 500 µm, valor que Carvalho (2008) demonstrou ter formação de caminhos preferenciais, tanto em fase gasosa quanto em fase líquida. Essa cavidade foi então testada com o uso de vaselina tingida com o corante negro de Sião (0,1 ml) e fluxo de 10 ml\min de água. Resultados típicos podem ser vistos na **Figura 4.6 D**, onde a gota formada pela vaselina é muito mais dispersa após exposição à UVC, provavelmente, porque a água flui no dispositivo de modo bem distinto da cavidade sem tratamento, onde a gota tende a permanecer próximo ao local de inserção (entrada da estrutura), ou seja, favorecesse a mistura.

Um modo rápido de verificar se a mistura está ocorrendo devido a essas interfaces hidrofílico\hidrofóbico no dispositivo é expor apenas metade da cavidade. A **Figura 4.7** resultado típico, obtido com a filmagem da inserção de 0,1 ml glicerina tingida com azul de metileno em 10 ml\min de água. É possível verificar a facilidade da glicerina em migrar para um dos lados da cavidade. Como consequência há provável formação de vórtices, revelados pelas formas em "arabescos" dentro da estrutura, o que favorece a mistura.

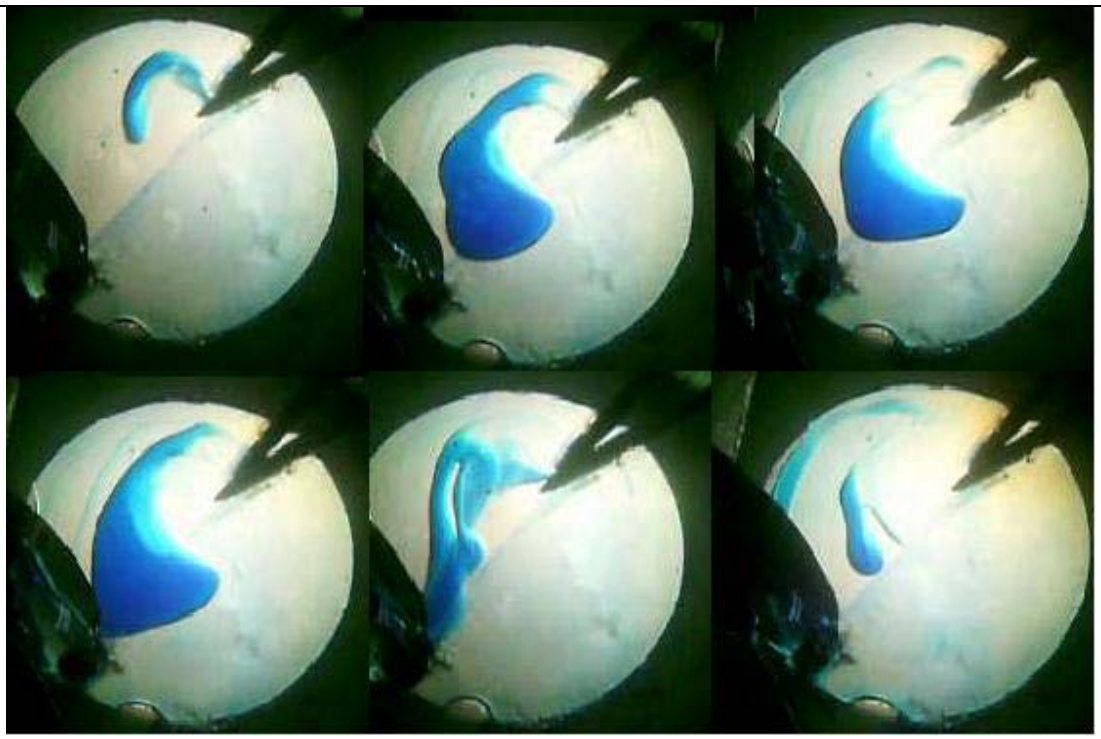


Figura 4.7 - Figuras obtidas da imagem de amostra de glicerina inserida em cavidade com tratamento de UVC em metade de seu fundo (tempo total nas fotos - 2 s)

Assim, a construção de uma cavidade selada, onde algumas regiões tivessem a superfície alterada para se tornar hidrofílica, é adequada para favorecer a mistura. Observe-se que esse dispositivo corresponde ao um *upgrade* no microrreator testado por Carvalho (2008), já que pode trabalhar em fluxo contínuo, pois os reagentes misturam-se rapidamente (aproximadamente 1 s), e possui dimensões (500 μm) consideradas inadequadas, por favorecerem caminhos preferenciais, pelo mesmo autor.

4.2 OBTENÇÃO DOS FILMES FINOS

Este item descreve a obtenção de filmes finos, a base de HMDS, e/ou HFE, para produção de microrreatores e/ou detectores mais eficientes.

4.2.1 PECVD

Para produção das cavidades seladas e respectivos testes, os seguintes passos foram executados, como delineados na **Figura 4.8**. Filmes foram produzidos e um grupo de amostras que mostrou boas propriedades, tais como espessura adequada, reprodutibilidade, etc. – foi exposta a UVC e teve suas propriedades novamente analisadas. Neste particular aspecto é importante o ângulo de contato, com água e com compostos orgânicos em larga faixa de polaridade - porque a mudança destes é um indicativo de mudança nas características de adsorção e o Carter hidrofílico é importante no caso de uso de água como fase liquida. Caso não ocorra modificação trata-se de uma camada protetora (provavelmente passivadora) e ainda poderia ser testada para uso com outro reagente (*intermixing*). Se a modificação ocorreu são precisos testes preliminares para ver se a mistura é favorecida. Caso isso ocorra é preciso ver como seria o comportamento de um microrreator e de um detector recoberto por tal filme e exposto nas mesmas condições. Caso a modificação não ocorra, ainda é possível verificar se as propriedades mudam com um filme compósito, obtido por *intermixing*.