

Pierre André Calhau Barroca

Desenvolvimento e caracterização de estruturas microfluídicas em LTCC para remoção de microbolhas

Dissertação de Mestrado em Engenharia Física no ramo da Instrumentação
apresentado no Departamento de Física da Faculdade de Ciências e
Tecnologias da Universidade de Coimbra

Junho 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Desenvolvimento e caracterização de estruturas microfluídicas em LTCC para remoção de microbolhas

Pierre André Calhau Barroca

Dissertação para a obtenção do Grau de **Mestre em Engenharia Física**

Área de Especialização em **Instrumentação**

Júri

Presidente: Prof. Manuela Ramos Marques da Silva

Orientadores: Prof. António Carlos Seabra, Prof. José Paulo Pires Domingues

Vogais: Prof. Graça Maria Henrique Minas

Prof. António Carlos Seabra

Prof. Jorge Afonso Landeck

Data: Junho de 2015

Resumo

Esta dissertação explora o estado de arte do desenvolvimento de geradores de microbolhas e a sua aplicação na caracterização de removedores de microbolhas/*debubblers*. Apesar da extensa utilização de estruturas microfluídicas para remoção de bolhas baseadas em membranas porosas não existe um consenso quanto à caracterização dos mesmos. Determinam-se por isso os parâmetros de performance de removedores de bolhas e propõe-se uma metodologia de caracterização inovadora com apresentação gráfica de resultados. É apresentado neste trabalho o projeto e desenvolvimento de um gerador de bolhas monodispersas com volume mínimo de $2\mu\text{L}$ em LTCC (Low Temperature Confired Ceramics) com base numa junção T de dois canais microfluídicos que permitiu validar com sucesso o funcionamento de um removedor de bolhas passivo baseado numa membrana em PTFE (politetrafluoroetileno), para fluxos entre os $100\mu\text{L}/\text{min}$ e os $2\text{mL}/\text{min}$.

Palavras Chave: Microfluídica. Sistema de remoção de gás. Removedor de bolhas.

Bolhas de ar. Gerador de bolhas. LTCC.

Abstract

This work explores the latest developments in microfluidic bubbles generators and its application in bubbles removal systems characterization. Despite the wide use of microfluidic porous membranes based structures for bubble removal there is no consensus on their specifications. The debubblers performance criteria is defined and a novel methodology of characterization based on graphic visualization is proposed. We report a successful validation of a debubbler PTFE (Polytetrafluoroethylene) membrane-based, for flow rates from $100\mu\text{L}/\text{min}$ up to $2\text{mL}/\text{min}$. It was possible due to the project and development of a bubbler able to produce controlled monodisperse bubbles $2\mu\text{L}$ minimum on a T-junction, based on LTCC (Low Temperature Confired Ceramics) technology.

Keywords: Microfluidics. Gas removing system. Debubbler. Air bubbles. Bub-

bler. LTCC

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Antonio Carlos Seabra da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo o meu especial obrigado por me ter recebido em boa hora, me ter dado todo o suporte necessário e acreditado na minha capacidade de trabalho.

Valtemar e Aymé. Pelo vosso suporte técnico no desenvolvimento dos dispositivos.

Ao meu co-orientador da Universidade de Coimbra Prof. José Paulo Domingues, agradecimento sincero por me ter apoiado desde o dia em que me decidi aventurar neste projeto além-mar.

A todos aqueles com quem vivi a Coimbra dos estudantes e que para sempre serão lembrados com saudade.

Por último, dedico integralmente este trabalho à minha família. Pai António, mãe Anabela, mana Laetitia e a minha Carol. Carol em especial por ter estado sempre a meu lado durante esta cruzada. A todos, por me terem ajudado nas horas difíceis. Sem o vosso amor nada disto teria sido possível. Obrigado.

Conteúdo

1	Introdução	1
1.1	Motivação e Enquadramento	1
1.2	Microlaboratório Autônomo com removedor de bolhas integrado . . .	2
1.3	Objetivo	5
2	Revisão da Literatura	7
2.1	Geradores de bolhas microfluídicos - bubblers	7
2.1.1	Fundamentos da formação de bolhas	7
2.1.2	Métodos passivos	9
2.2	Removedores de bolhas microfluídicos - debubblers	14
2.2.1	Debubblers de interface ar-líquido	14
2.2.2	Debubblers de difusão	15
2.2.3	Caracterização	19
2.3	Tecnologia LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics)	22
2.3.1	Projeto de microdispositivos de multicamadas em LTCC . . .	24
2.3.2	Serigrafia	27
2.3.3	Laminação	27
2.3.4	Sinterização	29
3	Metodologia	33
3.1	Parâmetros de performance	33
3.2	Curvas características de performance	34
3.3	Eficiência	36
4	Desenvolvimento de gerador de microbolhas	39
4.1	Requisitos do removedor de bolhas	39
4.2	Validação da estrutura bubbler	40
4.3	Projeto de gerador de bolhas simples	41
4.4	Projeto de gerador de bolhas triplo	42
4.5	Métodos de fabricação	44
5	Análise de resultados experimentais	47
5.1	Aparato experimental	47
5.2	Resultados - Gerador de microbolhas simples	48
5.2.1	Fabricação	48
5.2.2	Resultados experimentais	51
5.2.3	Análise de resultados	53
5.3	Resultados - Gerador de microbolhas triplo	54
5.3.1	Fabricação	54
5.3.2	Resultados experimentais	55
5.3.3	Análise de resultados	59

6	Caracterização do removedor de bolhas	61
6.1	Preparação	61
6.2	Resultados experimentais	62
6.2.1	Gerador de bolhas	62
6.2.2	Removedor de bolhas	63
6.3	Análise de resultados	64
7	Considerações finais	67
8	Bibliografia	71

Lista de Figuras

1.1	Esquemático do microlaboratório. A parte microfluídica é composta por um misturador tridimensional enquanto a parte de instrumentação eletrónica serve para o bombeamento, condicionamento e controlo do sistema de deteção por multifotometria. [2]	3
1.2	A) Visão em corte do removedor de bolhas B) Vista superior do dispositivo [2]	3
1.3	Removedor de bolhas antes de ser integrado no dispositivo[2]	4
1.4	Dispositivo final já um removedor de bolhas integrado após cada canal[2]	5
2.1	Ilustrações das três principais geometrias usadas para a produção de bolhas. (a) Co-flowing streams, (b) cross-flowing streams numa junção em T e (c) geometria de flow-focusing flow. Em cada caso as larguras dos canais são referidas. Assume-se que se trata de um dispositivo planar de profundidade h . Fonte: [5, p. 320]	8
2.2	Formação de uma bolha numa junção em T planar de profundidade h . Fonte: [3, p. 2513]	9
2.3	Ilustrações das três principais geometrias usadas para a produção de bolhas. Fonte: [5, p. 320]	10
2.4	a) Ilustração da junção em T composta por dois canais retangulares planares e de profundidade uniforme, h . (b) interface entre os dois fluídos imiscíveis com formação de uma bolha de comprimento L . Fonte: [4, p. 438]	11
2.5	Tamanho de bolhas produzidos e respetiva relação de fluxos de fase dispersa e contínua de diferentes viscosidades (10mPa se 100mPa s). A linha a negrita representa a relação postulada pelo artigo que representa $L/w_c = 1 + \frac{Q_{water}}{Q_{oil}}$. Gráfico interno representa o mesmo gráfico em escala linear. Fonte: [4, p. 442]	12
2.6	Dependência das expressões $\frac{V_{fill}}{hw^2}$ e α com geometria da junção, $\frac{w_d}{w_c}$ e $\frac{h}{w_c}$ Fonte: [3, p. 2514]	13
2.7	(a) Esquemático do debubbler: rede de canais microfluídicos com três entradas, uma saída e um reservatório microfluídico com séries de perfurações e almofadas hidrofóbicas para formação de uma coluna de ar. (b) Secção do debubbler que ilustra o princípio operacional do dispositivo. Colunas de ar formadas entre as perfurações alinhadas e os discos de SU-8. A imagem ampliada mostra a fina camada de água formada entre a bolha de ar e a coluna de ar. (c) A fina camada de líquido quebra e a bolha agrega-se à coluna de ar sendo assim removida.	15
2.8	Debubbler inline desenvolvido por van Lintel et al.. (a) Esquema do principio de funcionamento (b) Demonstração do debubbler com bolhas de ar vindas da direita.	16

2.9	Esquemático do debubbler nozzle-type e seu princípio de funcionamento. (a) Inicialmente está fechado, antes de o líquido entrar no debubbler. (b) Válvula aberta quando o líquido está no debubbler. Em pormenor o menisco ar-líquido criado nas entradas dos poros da membrana; a tensão superficial é mantida e previne a saída de líquido pelo poro (c) Válvula permanece fechada enquanto a bolha está em contacto com a membrana. A bolha é forçada a sair do dispositivo através dos poros da membrana hidrofóbica de PTFE.	17
2.10	Após a entrada de líquido na câmara de aprisionamento (trap chamber) a bolha fica aprisionada e entra em contacto com a as paredes da câmara(Inter-channel walls) mais perto da região de vácuo. O vácuo promove a difusão do ar através da membrana de PDMS enquanto que os pilares existentes na saída da câmara de aprisionamento dificultam a saída de bolhas sem obstruir a passagem do líquido. Dispositivo proposto por Lochovsky et al.	18
2.11	Esquemático dos dois dispositivos propostos por Kang et al. para remoção de bolhas. Dispositivo desenvolvidos em PDMS com a introdução de uma região de aprisionamento de bolhas cilíndrica (à esquerda) e hemisférica(à direita)	18
2.12	Secção do sistema microfluídico apresentado por Hofman et al. . . .	19
2.13	Esquemático do debubbler desenvolvido por Cheng and Lu	19
2.14	Etapas LTCC [2].	23
2.15	Projeto Auto CAD com linhas de corte que definem 4 áreas de trabalho em uma folha de LTCC(154mmx154mm).	25
2.16	Diferentes camadas necessárias para a construção de um dispositivo básico. A fita 1 apresenta as entradas e saídas enquanto a fita 2 apresenta os canais fluídicos com misturador bidimensionais. A fita 3 é a base do dispositivo [2].	26
2.17	Foto do equipamento de corte a laser, ProtoLaser 200 da LPKF utilizada neste trabalho para processamento de folhas de LTCC.	26
2.18	Fitas de LTCC processadas neste trabalho para produção de um gerador de bolhas	27
2.19	Circuito eletrônico implementado sobre a superfície cerâmica LTCC, utilizando processo de serigrafia. [2]	28
2.20	Dois fitas LTCC sobrepostas antes da laminação (à esquerda) e após a laminação (à direita) [2]	29
2.21	Perfil de sinterização das fitas cerâmicas LTCC composto por um primeiro patamar a 350°C (≈30min) e um segundo 850°C (≈30min) [2]	30
2.22	Foto de uma estrutura de LTCC mal posicionada sobre a lâmina de alumina durante o processo de sinterização	30
2.23	Modelo de sinterização da cerâmica LTCC. As esferas azuis representam grãos de alumina e as esferas amarelos o componente vítreo. Durante a sinterização ocorre a queima dos componentes orgânicos (à esquerda) seguida da fusão dos grãos de vidro que passam a envolver os grãos de alumina (à direita). [2]	31
3.1	Representação de três fluxos contínuos de bolhas monodispersas (fluxos 1, 2 e 3) com igual fluxo de fase contínua ($Q_{c1} = Q_{c2} = Q_{c3}$), diferentes fluxos de fase dispersa ($Q_{d1} < Q_{d2} < Q_{d3}$) e, conseqüentemente, diferentes volumes de bolhas ($V_1 < V_2 < V_3$, volumes respetivos de bolhas).	35

4.1	Projeto Auto CAD das linhas de corte do gerador de bolhas simples.	42
4.2	Projeto Auto CAD das linhas de corte do gerador de bolhas simples com janela de visualização.	43
4.3	Projeto Auto CAD das linhas de corte do gerador de bolhas triplo com janela de visualização de bolhas	43
4.4	Estrutura com multicamadas de LTCC e placas de metal antes de serem sobrepostas e colocadas no saco de vácuo	44
4.5	(a) Bloco multicamada de LTCC colocado dentro da Moisture Bag. (b) Máquina de vácuo Henkelman Jumbo Plus.	45
5.1	Bomba peristáltica e bomba de infusão conectadas ao gerador de bolhas	47
5.2	Mangueira de saída acoplada a régua para medição de bolhas	48
5.3	Resultados da tentativa de remoção de cola com álcool isopropílico. Ambos os canais com largura de 2mm e 648 μ m de profundidade. . .	49
5.4	Formação de bolhas após tentativa de remoção de cola com acetona	50
5.5	Vidro colado sobre janela de visualização seguida de limpeza de canal canal com álcool isopropílico	50
5.6	Visualização do momento antes, (a), e momento logo após formação de uma bolha, (b), sem qualquer perturbação visível ou fuga de líquido.	51
5.7	Gráfico de 3 curvas obtidas após testes para três condições diferentes de Q_d . Azul: $Q_d = 83.33\mu\text{L}/\text{min}$; Vermelho: $Q_d = 166.67\mu\text{L}/\text{min}$; Verde: $Q_d = 250\mu\text{L}/\text{min}$	51
5.8	Foto do conector de ligação do dispositivo à mangueira	54
5.9	Foto do gerador de bolhas triplo fabricado com janela de visualização de formação de bolhas antes de ser limpo com álcool	55
5.10	Entradas de ar no gerador triplo com duas entradas fechadas com mangueiras dobradas.	55
5.11	Fotografia de bolhas sucessivas na mangueira de saída do gerador de bolhas triplo com utilização de álcool isopropílico	56
5.12	Fotografia de uma bolha a formar-se antes da contração do canal principal (a) e depois (b). Junção correspondente com parâmetros $w_c = 2\text{mm} w_d = 2\text{mm}$	57
5.13	Gráfico das três curvas obtidas para as três junções do gerador triplo aplicando $Q_d = 166.67\mu\text{L}/\text{min}$ e Q_c de 50 a 800 $\mu\text{L}/\text{min}$. Azul: junção $w_c = 2\text{mm} w_d = 2\text{mm}$; Vermelho: junção $w_c = 2\text{mm} w_d = 1.5\text{mm}$; Verde= junção $w_c = 1.5\text{mm} w_d = 1.5\text{mm}$	57
5.14	Fotografia durante o processo de formação de bolha na junção $w_c = 2\text{mm} w_d = 2\text{mm}$	58
6.1	Foto do removedor de bolhas sem conectores e membrana PTFE. Câmara de aprisionamento com dimensões: x= 4.73mm, y= 5.33mm e 864 μ m de profundidade	61
6.2	Resultados obtidos para o gerador de bolhas final com especificações: $w_d = 2\text{mm}$, $w_c = 1.75\text{mm}$ e $h = 11\text{mm}$ aplicando Q_d de 166.67 $\mu\text{L}/\text{min}$ e 333.33 $\mu\text{L}/\text{min}$ com Q_c até 1mL/min	62
6.3	Primeira caracterização de removedor de bolhas	63
6.4	Segunda caracterização de removedor de bolhas	64
6.5	Fotografia das duas câmaras do removedor de bolhas. Primeira câmara testada à esquerda e segunda à direita. Membrana de PTFE FALP04700 de 150 μ m de espessura, poros com 1 μ m de diâmetro e sensivelmente 36poros/cm ²	65

Lista de Tabelas

2.1	A_T = área da membrana, V_T = volume morto, $Q/\mu Lmin^{-1}$ = taxa de fluxo líquido, $Q_G/\mu Lmin^{-1}$ = taxa de fluxo gasoso	20
2.2	Tabela comparativa das especificações de diferentes dispositivos para remoção de microbolhas considerados na literatura. Elaboração própria.	21
2.3	Tabela de especificações e condições de operabilidade de um removedor de bolhas [11]	22
2.4	Tabela que compara as propriedades do LTCC com o vidro, silício e PDMS [20]	22
4.1	Tabela que representa pares de valores de w_c e h que garantem teoricamente um V_{fill} de $3\mu L$	40
4.2	Tabela com lista de parâmetros α , $\frac{V_{fill}}{hw_c^2}$ e respetivo V_{fill} , correspondentes a cada uma das três junções do gerador de bolhas triplo . . .	44
5.1	Tabela com resultados obtidos dos testes do gerador de microbolhas simples	52
5.2	Tabela com resultados obtidos dos testes do gerador de microbolhas triplo	58

Introdução

1.1. Motivação e Enquadramento

A microfluídica como ciência do processamento e manipulação de pequenas quantidades de fluídos explora as características particulares dos fluídos em microcanais, caso do regime em fluxo laminar, e as vantagens da microfabricação. Parente próxima da análise molecular, biodefesa, biologia molecular e microeletrônica, as suas origens remontam à exploração de métodos microanalíticos - gas-phase chromatography (GPC), high-pressure liquid chromatography (HPLC) e capillary electrophoresis (CE) [1]. A grande utilização dos presentes métodos motivou o desenvolvimento de novos formatos baseados nos mesmos princípios no entanto mais compactos e versáteis para aplicação em microescala na química e bioquímica.

O seu desenvolvimento beneficiou das já existentes técnicas de microfabricação, caso da litografia, usadas no desenvolvimento de microdispositivos em silício e sistemas electromecânicos (MEMS). Os primeiros trabalhos foram inclusivamente desenvolvidos com base no silício e vidro. Entretanto, surgiram outros materiais como o caso dos polímeros PDMS (poly-dimethyl siloxane) - o mais utilizado - e PMMA (poly-methyl methacrylate) ou mesmo o material cerâmico LTCC (Low Temperature Confired Ceramics).

Com a aplicação na química laboratorial surgiram os termos LOC (Lab on Chip) e μ -TAS (Micro Total Analysis Systems), microssistemas analíticos integrados que contemplam a maioria das etapas associadas ao processo analítico (pré-concentração, sistema de deteção, fluídica, eletrônica, entre outros) num mesmo dispositivo de pequenas dimensões [2]. Estes microanalísadores, ainda que sem a mesma precisão dos processos analíticos convencionais, prometem servir como indicadores de baixo custo, portáteis e de fácil utilização para casos que requerem extrema atenção.

A aplicação da tecnologia LTCC há um tempo que vem sendo explorada no desenvolvimento de sistemas complexos tridimensionais para manipulação microfluídica com integração ótica, eletrônica e/ou mecânica [2]. Laboratórios de pesquisa da EPUSP (Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), nomeadamente o LSI

(Laboratórios de Sistemas Integrados), vêm adquirindo experiência em desenvolvimento de analisadores químicos miniaturizados baseados nessa mesma tecnologia.

Zaira foi responsável pelo desenvolvimento de um Microlaboratório Autônomo (MLA) com objetivo de determinar a presença de espécies de fósforo em águas e efluentes [2]. O seu dispositivo apresentou resultados satisfatórios mas frequentemente afetados devido à presença de algumas bolhas na água, aquando a sua análise.

Acontece que em sistemas microfluídicos é comum a introdução ou produção inadvertida de bolhas de ar ou outro elemento gasoso. Essas bolhas estão associadas a perturbações que podem afetar negativamente o funcionamento do sistema microfluídico dificultando a sua operação. Como consequência da miniaturização, estas bolhas podem entupir canais, reduzir precisão no controle do volume de fluido, reduzir performance da dinâmica fluídica do dispositivo microfluídico e falsear medidas elétricas ou óticas.

Posto isto, é de grande interesse tornar possível a integração de processos de remoção de elementos gasosos em chips microfluídicos. De vários métodos propostos para a remoção de bolhas de gás em microcanais, foram os métodos passivos baseados na difusão do elemento gasoso através de membranas porosas e hidrofóbicas os mais explorados.

1.2. Microlaboratório Autônomo com removedor de bolhas integrado

O MLA desenvolvido por Zaira consiste num sistema de fluxo contínuo composto por uma plataforma fluídica e uma plataforma eletrónica responsável pela deteção ótica. A plataforma fluídica é composta pelos canais por onde passa o líquido e cavidades para os elétrodos. Este dispositivo tem duas entradas para os reagentes/amostras que seguem para um misturador tridimensional como indica a Figura 1.1. A terceira entrada é separada das primeiras duas e serve para casos em que reagentes adicionais são necessários.

Depois de passar pelo misturador, o líquido passa por uma segunda região onde se realiza deteção fotométrica com o objetivo de medir a concentração de um dado composto do líquido misturado com os reagentes apropriados.

Nesta região de deteção verifica-se que bolhas introduzidas nos canais de entrada do dispositivo afetam as medições realizadas. Foi nesse contexto que se viu a necessidade de integrar entre cada canal de entrada e o misturador, uma estrutura que

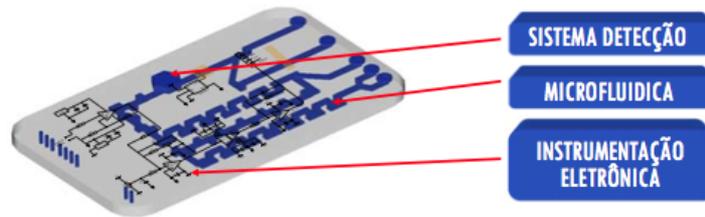


Figura 1.1: Esquemático do microlaboratório. A parte microfluídica é composta por um misturador tridimensional enquanto a parte de instrumentação eletrônica serve para o bombeamento, condicionamento e controlo do sistema de deteção por multifotometria. [2]

consiga remover essas bolhas do fluxo de líquido.

Numa primeira fase, este eliminador de bolhas foi desenvolvido separadamente, tendo em conta alguns requisitos que facilitassem a sua posterior integração no dispositivo apresentado anteriormente.

O removedor de bolhas foi então projetado com três canais de entrada quadrangulares com 2mm de lado à semelhança dos três canais de entrada do microlaboratório. Cada entrada conecta o líquido a uma região de aprisionamento que é composta por uma câmara. Esta câmara fica a um nível mais elevado que a saída de líquido, tirando partido da fluabilidade das bolhas em água para que estas entrem em contacto com o topo da câmara. O líquido por sua vez segue até ao canal de saída. O topo da câmara é composto por PTFE que permite que o ar atravesse a membrana para o ambiente externo por difusão. A Figura 1.2 ilustra como o removedor de bolhas foi construído.

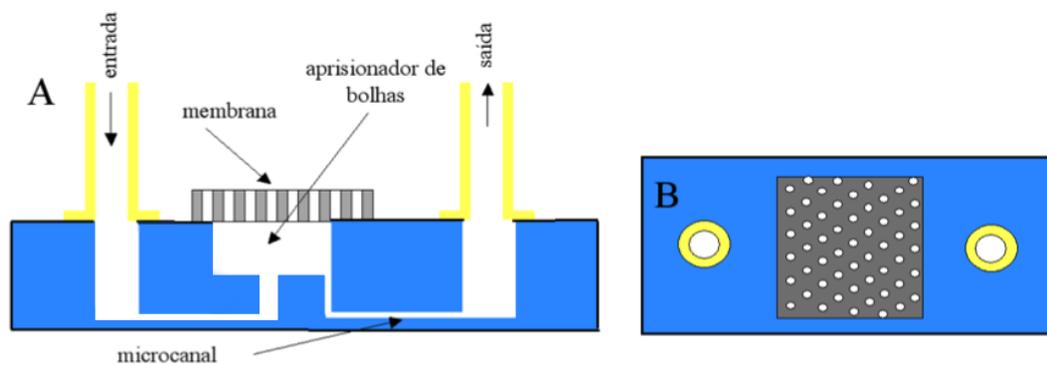


Figura 1.2: A) Visão em corte do removedor de bolhas B) Vista superior do dispositivo [2]

As dimensões da câmara foram inicialmente escolhidas arbitrariamente tendo uni-

Apêndice 1 Introdução

camente em conta as dimensões congruentes com as dimensões dos canais e estrutura em geral. Nessa medida escolheram-se câmaras quadrangulares com 5mm de lado e com a base ligeiramente acima do nível mínimo da própria estrutura.

Na Figura 1.3 podemos ver o removedor de bolhas com as dimensões referidas, antes de ser integrado no dispositivo final



Figura 1.3: Removedor de bolhas antes de ser integrado no dispositivo[2]

Na Figura 1.2 pode-se notar que o canal que liga a câmara de aprisionamento à saída segue verticalmente e é relativamente mais estreito que o canal da entrada de líquido na referida câmara. Esta configuração foi escolhida para dificultar que mesmo as bolhas de menores dimensões sigam direto da câmara para o canal de saída antes de serem removidas.

Utilizam-se membranas de PTFE (Millipore FALP04700) com diâmetro de poro de aproximadamente $1\mu\text{m}$. Com estas características o eliminador de bolhas foi capaz de operar em vazões superiores a $2\text{mL}/\text{min}$ removendo muitas das bolhas introduzidas. No entanto, quando introduzidas bolhas relativamente grandes, o removedor não é capaz de remover todo o ar introduzido. Sendo que o MLA pretende operar com fluxos de líquido entre $100\mu\text{L}/\text{min}$ e $2\text{mL}/\text{min}$, a incapacidade de remover bolhas grandes levantou a questão de se o removedor de bolhas é adequado ou não.

A técnica carece de documentação e mais especificações relativamente à sua eficiência e limitações de operabilidade. Foi nessa medida que surgiu a oportunidade deste trabalho que se propõe a estudar um pouco mais a fundo o estado de arte em desenvolvimento de removedores de bolhas e assim reunir condições de caracterizar e validar devidamente o dispositivo aqui apresentado.

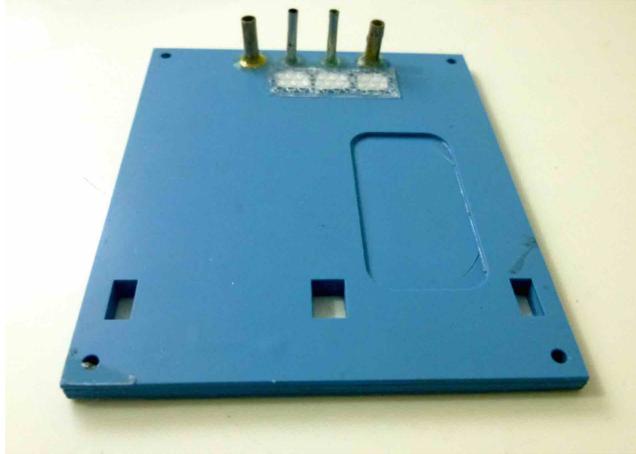


Figura 1.4: Dispositivo final já um removedor de bolhas integrado após cada canal[2]

1.3. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo estudar a fundo a contribuição do removedor de bolhas implementado no MLA desenvolvido por Zaira. Para isso, pretende-se primeiramente definir uma metodologia de validação de dispositivos microfluídicos para remoção de bolhas e aplicá-la na caracterização desse mesmo removedor de bolhas. Tal exige um estudo profundo em torno das técnicas de remoção de microbolhas já existentes e de como estas foram validadas para se definirem quais critérios de performance e eficiência assim como outros requisitos de operabilidade que deverão ser considerados na hora de se caracterizar removedor de bolhas. Da análise dos resultados obtidos pretende-se tirar conclusões quanto ao desempenho e limitações de operabilidade do dispositivo e possíveis propostas de otimização do dispositivo para melhor desempenho das suas funções.

Revisão da Literatura

2.1. Geradores de bolhas microfluídicos - bubblers

A capacidade de se produzirem bolhas ou partículas microscópicas é indispensável em uma série de aplicações biomédicas, de síntese de materiais, indústria farmacêutica e análises médicas [3]. Também é extremamente importante na caracterização de dispositivos que propõem a eliminação das bolhas presentes num microcanal ou microrreservatório. Para tal, importa ser possível a produção controlada de bolhas com diferentes dimensões.

Dispositivos microfluídicos provaram ser possível a produção de bolhas e partículas com dimensões controladas em condições de alto desempenho [4, p. 438]. Dos vários métodos estudados para a síntese de uma cadeia uniforme de bolhas e partículas, que podem ser ativos ou passivos ¹, podemos distinguir os métodos passivos em três categorias ilustradas na Figura 2.1 [5, p. 320]:

1. fluxo concêntrico (*co-flowing streams*)
2. fluxo cruzado (*cross-flowing streams*)
3. fluxo afunilado/focado (*flow focusing streams*)

As três categorias distinguem as características do fluxo no momento de estrangulamento (*pinch-off*) ² resultado da instabilidade no campo de forças aplicado na superfície livre da bolha.

2.1.1. Fundamentos da formação de bolhas

Para a formação controlada de bolhas é necessário o controle de fluxo de dois fluidos imiscíveis. Assim, é possível a dispersão de ar ou outro gás específico em água formando um fluxo contínuo de bolhas. A fase dispersa, que é a fase que

¹Estes métodos dispensam partes móveis e atuação externa para a produção de bolhas dependendo unicamente da própria geometria do dispositivo e da dinâmica dos fluidos.

²Momento final da formação da bolha em que o gás ou líquido disperso no caso da formação de uma partícula. Caracteriza-se pelo afunilamento da gota de material disperso e sua ruptura com consequente formação da gota com mostra a figura 2.1

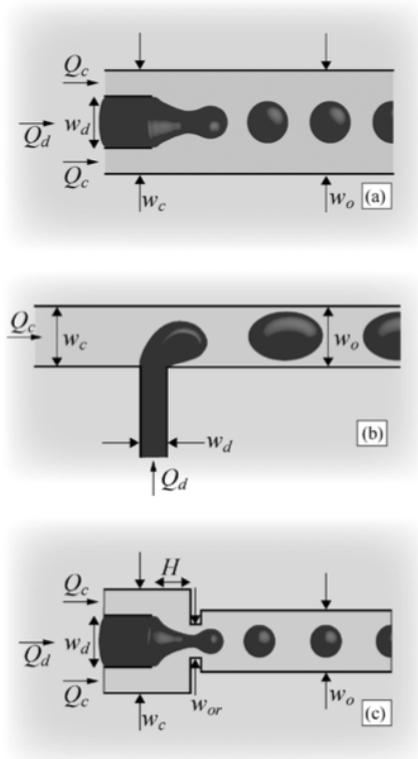


Figura 2.1: Ilustrações das três principais geometrias usadas para a produção de bolhas. (a) Co-flowing streams, (b) cross-flowing streams numa junção em T e (c) geometria de flow-focusing flow. Em cada caso as larguras dos canais são referidas. Assume-se que se trata de um dispositivo planar de profundidade h . Fonte: [5, p. 320]

compõe a bolha, é por norma menos densa que o meio de dispersão. Daí, também ser comum a dispersão de bolhas de água ou de qualquer outra solução aquosa num meio contínuo de óleo. Geralmente, refere-se ao fluido que compõe a bolha de *fase dispersa* enquanto que o fluido que a transporta de *fase contínua* com propriedades correspondentes de viscosidade, μ_d e μ_c , de densidade, ρ_d e ρ_c , de caudal, Q_d e Q_c (imposto por bombas microfluídicas ou diferenças de pressão) e de tensão superficial entre ambos de σ .

É a geometria da junção³, o fluxo dos dois fluidos e suas características hidrodinâmicas que determinam a dinâmica de fluidos na região de interface. Eventualmente, a bolha resultante da entrada de ar na fase contínua de líquido, vai-se deformando até que quebra, devido à instabilidade causada pelas forças que a fase contínua exerce sobre a superfície livre⁴. Quando retangulares, as geometrias dos canais usados para

³Região em que a fase dispersa e contínua entram em contacto.

⁴Superfície da bolha que está em contacto com a fase contínua

se gerarem bolhas são definidas em termos da sua profundidade, h , e a largura dos dois canais, w_d (entrada da fase dispersa) e w_c (entrada da fase contínua).

Analisando a Figura 2.2 que, ainda sendo um método em particular, partilha dos mesmos fundamentos de formação de bolha que os restantes, podemos verificar que à medida que a bolha vai aumentando de tamanho esta vai obstruindo cada vez mais o normal fluxo de fluido contínuo. Esta diminuição do volume do canal reservado para o fluxo do líquido leva a um grande aumento da pressão que este líquido exerce sobre a superfície livre da bolha. Este aumento de pressão leva a uma instabilidade sobre esta superfície e conseqüente estrangulamento, formando-se assim a bolha.

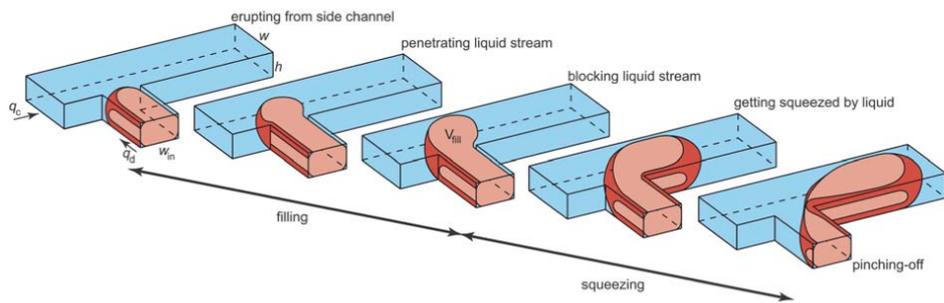


Figura 2.2: Formação de uma bolha numa junção em T planar de profundidade h .
Fonte: [3, p. 2513]

Aquando a caracterização de cada um dos métodos importa definir uma série de parâmetros adimensionais. O número capilar Ca é o mais importante de todos e caracteriza a importância relativa do atrito viscoso e pressão capilar [5, p. 322]. Define-se número capilar em termos das características de fluxo e do próprio fluido da fase contínua que contribuem para a formação da bolha da seguinte forma:

$$Ca = \frac{\mu_c U}{\sigma}, \quad (2.1)$$

sendo U e μ_c a velocidade média e viscosidade da fase contínua enquanto que σ se refere à tensão de interface entre fase contínua e fase dispersa. Para a formação de bolhas o número capilar deve estar tipicamente entre, $Ca \sim 10^{-3}$ e 10^1 para fluxos possíveis de serem operados em bombas de seringa [3, p. 2514].

2.1.2. Métodos passivos

a) *Co-flowing e flow focusing streams*

Dos métodos passivos referidos o método de co-flowing é considerado o mais simples.

É composto por canais coaxiais em que a fase dispersa é bombeada no canal interno e a fase contínua pelo canal externo. A fase dispersa emerge na saída entrando em contacto com a fase líquida formando uma bolha e dependendo da relação de fluxo dos dois fluidos esta bolha pode quebrar junto da saída capilar, referido de *dripping*, ou relativamente longe formando um pequena jato formando-se a bolha na ponta deste, *jetting*, como se pode observar da Figura 2.3 a) e b). Na mesma figura verificamos que este método é semelhante ao de flow-focusing com a diferença que, logo após a região de contacto dos dois fluídos, existe uma contração da geometria. Esta contração resulta numa mudança de velocidade relativa entre os dois fluídos levando a formação de um jato muito fino da fase dispersa que se quebra em pequenas bolhas.

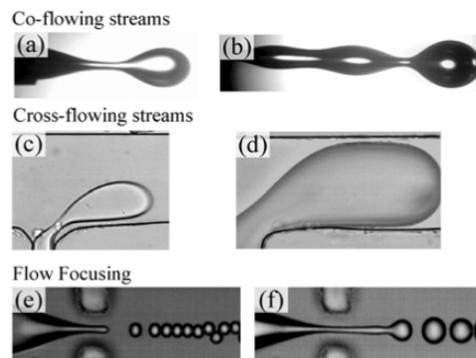


Figura 2.3: Ilustrações das três principais geometrias usadas para a produção de bolhas. Fonte: [5, p. 320]

Se o fluxo do canal interno for suficientemente lento, podemos simplificar a dependência do tamanho das bolhas produzidas segundo a fórmula [5]

$$\bar{d} \approx 1 + \frac{1}{3Ca}$$

onde $\bar{d} = \frac{d}{d_i}$ nos dá a relação entre o diâmetro da bolha resultante, d , e o diâmetro do canal interno de fase dispersa, d_i . Com isto conclui-se que, na condição do fluxo interno ser suficientemente lento, a dimensão das bolhas dependerá unicamente da viscosidade e velocidade média do fluído da fase contínua. Ambas as configurações referidas permitem a produção de bolhas com valores de polidispersividade⁵ que vão dos 1% aos 2% e tamanho que vai dos $80\mu\text{m}$ até algumas centenas de μm . [5, p. 323]

b) Cross flowing streams - junção em T

⁵Polidispersividade é definida como o desvio padrão da distribuição de tamanhos de bolhas igualmente espaçadas e de tamanho semelhante (bolhas monodispersas) dividido pelo respetivo tamanho médio. [5, p. 319]

Considerado o método mais comum para produção de bolhas, a junção em T foi pela primeira vez proposta por Thorsen et al..

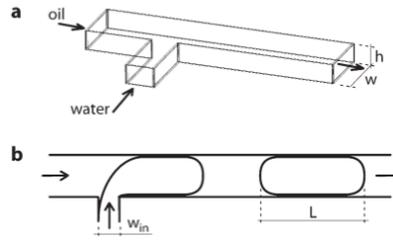


Figura 2.4: a) Ilustração da junção em T composta por dois canais retangulares planares e de profundidade uniforme, h . (b) interface entre os dois fluidos imiscíveis com formação de uma bolha de comprimento L . Fonte: [4, p. 438]

A Figura 2.4 ilustra a geometria dessa junção em T. Como se pode observar, dois canais se cruzam perpendicularmente. O canal principal é responsável pela fase contínua que contém o líquido enquanto que o outro canal, que lhe é ortogonal, contém a fase de dispersão que irá compor a bolha. Os canais são distinguidos pelas dimensões da sua junção em T: largura canal principal e da fase dispersa, w_c e w_d , e de profundidade, h , comum aos dois canais.

Em 2006, Garstecki et al. procuraram entender como o tamanho das bolhas formadas por uma junção em T dependiam dos fluxos de ambas as fases, respectivas viscosidades, tensão superficial e geometria do próprio dispositivo. Para isso estudaram a formação de gotas de água em óleo chegando aos resultados ilustrados na Figura 2.5 que representa a relação do comprimento das bolhas, L , com a largura do canal principal, w_c , para uma série de fluxos diferentes de ambas as fases considerando dois fluidos contínuos de diferente viscosidade (água e óleo neste caso em particular).

Estes resultados permitiram concluir que a relação L/w_c com a razão de fluxos de ambas as fases é aproximadamente linear para $0.1 < \frac{Q_{water}}{Q_{oil}} < 10$. Esta relação linear é representada com boa aproximação pela função $L/w_c = 1 + m \frac{Q_{water}}{Q_{oil}}$ com m a representar o declive da relação linear. Sendo que o declive m é um valor sempre positivo, desta aproximação também se conclui que o valor mínimo de L/w_c , correspondente à condição de $m = 0$, será igual a 1. Da condição anterior se tira que $L = w_c$ e, conseqüentemente, que o volume de bolha mínimo corresponderá a $hLw_c = hw_c^2$.

No mesmo trabalho se conclui que os resultados obtidos para sistemas liquido-

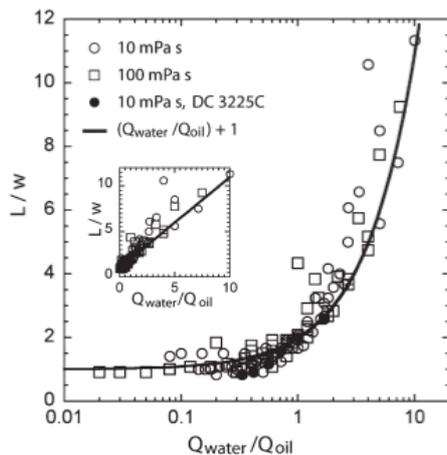


Figura 2.5: Tamanho de bolhas produzidos e respectiva relação de fluxos de fase dispersa e contínua de diferentes viscosidades (10mPa s e 100mPa s). A linha a negrita representa a relação postulada pelo artigo que representa $L/w_c = 1 + \frac{Q_{water}}{Q_{oil}}$. Gráfico interno representa o mesmo gráfico em escala linear. Fonte: [4, p. 442]

líquido se podem aplicar igualmente a sistemas líquido-gás podendo admitir então que $\frac{Q_{water}}{Q_{oil}} = \frac{Q_d}{Q_c}$ [4, p. 443].

Em 2010, van Steijn et al., com base nas conclusões mais importantes de Garstecki et al. desenvolveram um modelo teórico que explica a dependência do tamanho das bolhas formadas em uma junção em T com a própria geometria da junção. Esse trabalho resultou num grande avanço na caracterização da técnica que, até então, não dispunha de uma expressão matemática bem definida que fosse capaz de explicar e definir com rigor qual o tamanho das bolhas formadas, reunidas determinadas condições de operação e geometria do dispositivo.

Pegando na relação proposta por Garstecki et al., e na conclusão de que o volume mínimo de bolha corresponderá sensivelmente a hw^2 van Steijn et al. propuseram um novo modelo de representação do volume de bolha que o relaciona com o volume de bolha com hw^{26} e respectiva relação de fluxos.

Considerando o volume de bolha V_{fill} que é sensivelmente hw^2 , como ilustrado no gráfico da figura 2.5, definiu-se a equação 2.2 que relaciona o volume da bolha, adimensionalizado por hw^2 , como um volume mínimo V_{fill} , também ele adimensionalizado, mais um incremento de volume linearmente dependente da razão entre o fluxo da fase dispersa e contínua, Q_d e Q_c .

⁶Na literatura hw_c^2 é referido muitas vezes como hw^2 . As duas representações são portanto equivalentes.

$$\frac{V_{bubble}}{hw^2} = \frac{V_{fill}}{hw^2} + \alpha \frac{Q_d}{Q_c} \quad (2.2)$$

sendo o valor α a constante de linearidade da dependência de V_{bubble} com $\frac{Q_d}{Q_c}$ para uma determinada geometria.

Com base nestes fundamentos estudaram-se várias geometrias com diferentes valores de $\frac{h}{w_c}$ e $\frac{w_d}{w_c}$ determinando assim a sua relação com V_{fill} e o valor α .

Os seus resultados apresentados pela Figura 2.6 comprovam que V_{fill} depende unicamente de $\frac{w_d}{w_c}$ sendo praticamente independente da altura de canal, h . Nesta Figura as expressões no seu topo determinam a fórmula de cálculo do volume final das bolhas para uma determinada geometria em T. Os gráficos abaixo representam a dependência das variáveis $\frac{V_{fill}}{hw^2}$ e α , da relação linear proposta pela equação 2.2, com as relações que definem a junção, $\frac{w_d}{w_c}$ e $\frac{h}{w_c}$

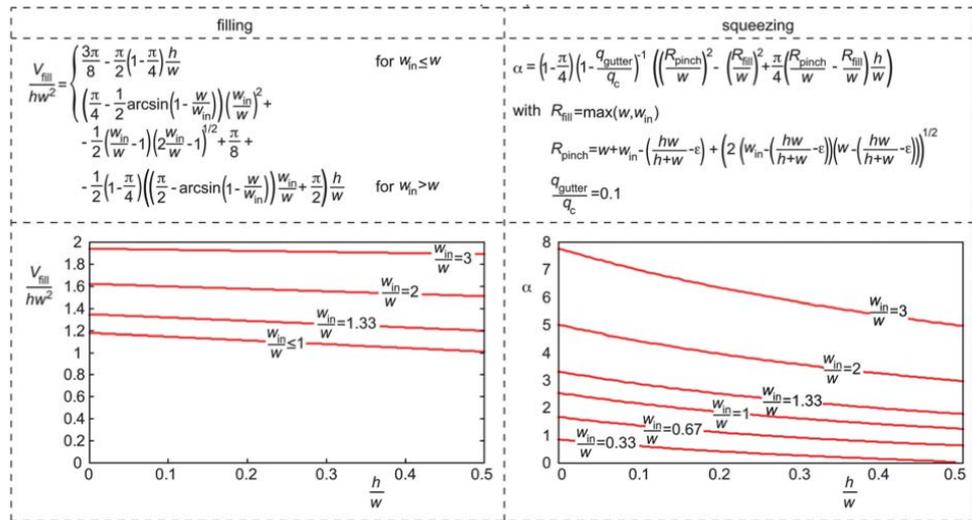


Figura 2.6: Dependência das expressões $\frac{V_{fill}}{hw^2}$ e α com geometria da junção, $\frac{w_d}{w_c}$ e $\frac{h}{w_c}$

Fonte: [3, p. 2514]

Os resultados do presente trabalho só consideram junções que verificam as seguintes condições: $0.33 \leq \frac{w_d}{w_c} \leq 3$ e $0.1 \leq \frac{h}{w_c} \leq 0.5$ para $Ca < 0.01$. Se considerarmos junções nas mesmas condições torna-se conveniente utilizar os presentes resultados como base para o desenvolvimento de dispositivos de formação de bolhas, dado que o modelo teórico apresentado foi tão fielmente validado pelos seus resultados experimentais.

⁷ w_d e w_c representam respetivamente a largura do canal da fase dispersa e fase contínua na região da junção. Optou-se por utilizar essa nomenclatura ao invés da utilizada na Figura 2.2 e outras figuras originais do trabalho van Steijn et al. em que $w_{in} = w_d$ e $w = w_c$

2.2. Removedores de bolhas microfluídicos - debubblers

Kang et al. sugeriram em 2007 um método que utiliza a permeabilidade gasosa de uma membrana hidrofóbica para remoção de bolhas aprisionadas em microcanais fabricados em PDMS(*polidimetilsiloxano*). As membranas hidrofóbicas e permeáveis a gases mais utilizadas são fabricadas em PDMS ou PTFE(*politetrafluoroetileno*)⁸.

Também foi demonstrado por Cheng and Jiang uma técnica interessante que se inspira no princípio físico por detrás do colapso de duas bolhas de ar em um meio aquoso e conseqüentemente exaustão espontânea das bolhas colapsadas num canal microfluídico.

Os dispositivos de remoção de bolhas são usualmente referidos de desburbulhadores (*debubblers*). Estes *debubblers* podem-se distinguir em duas grandes categorias: (i) *debubblers ativos*, que geralmente incluem elementos pneumáticos ou vácuo para capturar e dissipar as bolhas e (ii) *debubblers passivos*, que se baseiam na flutuabilidade e tensão superficial da água [12].

Debubblers passivos são as soluções de maior interesse pois simplificam o processo reduzindo os agentes atuadores para a remoção das bolhas e várias técnicas recentes demonstraram resultados satisfatórios [8, 14, 15].

Focando o estudo nos mais recentes desenvolvimentos de *debubblers passivos* podemos dividi-los em técnicas de interface ar-líquido ou de interface permeável. As duas técnicas distinguem o princípio físico por detrás do processo de exaustão/remoção do elemento gasoso que compõe a bolha.

2.2.1. Debubblers de interface ar-líquido

A primeira técnica referida no trabalho de Cheng and Jiang tira partido do princípio físico que está por detrás da agregação entre duas bolhas de ar em meio aquoso.

Como se pode ver pela Figura 2.7(b) a aproximação da bolha da coluna de ar é análoga à aproximação de duas bolhas de ar em água, formando uma fina interface de líquido que logo se quebra. O colapso da bolha de ar com o ar exterior permite a exaustão instantânea do ar do meio líquido. A grande vantagem desta técnica se deve à exaustão instantânea que permite que o fluxo do líquido não seja afetado durante todo o processo.

⁸Hofman et al.,Lochovsky et al., Kang et al., Xu et al., Liu et al. realizaram trabalhos utilizando PDMS como membrana permeável enquanto que Lochovsky et al., Kang et al., Xu et al. utilizaram PTFE.

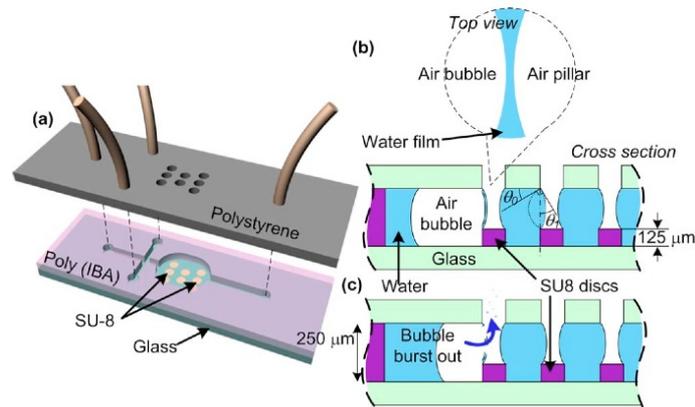


Figura 2.7: (a) Esquemático do debubbler: rede de canais microfluídicos com três entradas, uma saída e um reservatório microfluídico com séries de perfurações e almofadas hidrofóbicas para formação de uma coluna de ar. (b) Secção do debubbler que ilustra o princípio operacional do dispositivo. Colunas de ar formadas entre as perfurações alinhadas e os discos de SU-8. A imagem ampliada mostra a fina camada de água formada entre a bolha de ar e a coluna de ar. (c) A fina camada de líquido quebra e a bolha agrega-se à coluna de ar sendo assim removida.

2.2.2. Debubblers de difusão

Relativamente às técnicas que utilizam uma interface permeável, existem abordagens um pouco diferentes. Na falta de uma categorização bem definida surgem diferentes denominações como: *hemispherical microfluidic channel* [10], *in plane trapping* [9], *membrane based microfluidic debubbler* [12] ou o primeiro *in-line microfluidic bubble trap* apresentado por Eddington em 2008.

Seria pertinente encontrar um consenso na terminologia utilizada para definir cada técnica que fosse auto-explicativa i.e. uma categorização das diferentes técnicas que utilizam a permeabilidade da membrana em função de características determinantes na sua fabricação e do próprio processo de difusão. Depois da revisão bibliográfica, distinguiram-se duas características que definem as particularidades de cada uma das técnicas.

Posição Membrana-Fluxo

A primeira é a posição da membrana relativamente ao fluxo de líquido. Esta característica contém mais informação que saber simplesmente se a membrana está colocada na vertical ou horizontal pois tal depende também do modo de operação.

Considerando o fluxo de líquido laminar, podemos distinguir casos particulares como os trabalhos desenvolvidos por van Lintel et al., Cheng and Lu e Kang et al., em que a membrana está colocada paralelamente i.e. a direção de remoção do gás será perpendicular à direção do fluxo de líquido.

O trabalho desenvolvido por van Lintel et al., autointitulado de inline debubbler, é um caso em que um filtro de PTFE foi perfurado e acoplado a uma pequena mangueira na entrada e saída do furo como indica a Figura 2.8. Este removedor de bolhas é portanto um caso em que a membrana é colocada paralelamente ao sentido de fluxo.

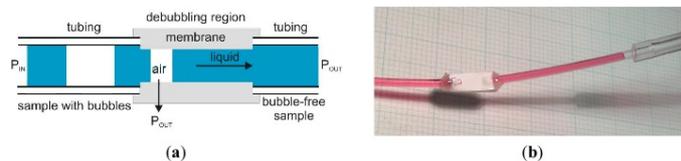


Figura 2.8: Debubbler inline desenvolvido por van Lintel et al.. (a) Esquema do princípio de funcionamento (b) Demonstração do debubbler com bolhas de ar vindas da direita.

Já na técnica apresentada por Liu et al. a membrana é colocada perpendicularmente ao sentido do fluxo de líquido. Sendo a membrana hidrofóbica ela vai-se comportar como uma parede podendo-se deformar dependendo da elasticidade do material e pressão exercida pelo líquido. Como se pode observar na Figura 2.9 esta técnica faz uso das propriedades elásticas e hidrofóbicas do PTFE para que esta membrana trabalhe como válvula.⁹

⁹A técnica desenvolvida por Liu et al. foi patenteada em 2012 e é referida como: *a novel, simple, robust, passive, nozzle-type, membrane-based debubbler*

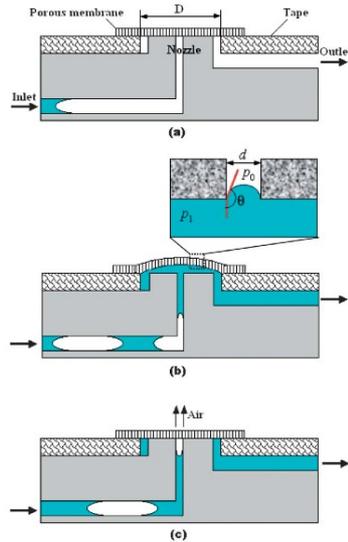


Figura 2.9: Esquemático do debubbler nozle-type e seu princípio de funcionamento. (a) Inicialmente está fechado, antes de o líquido entrar no debubbler. (b) Válvula aberta quando o líquido está no debubbler. Em pormenor o menisco ar-líquido criado nas entradas dos poros da membrana; a tensão superficial é mantida e previne a saída de líquido pelo poro (c) Válvula permanece fechada enquanto a bolha está em contacto com a membrana. A bolha é forçada a sair do dispositivo através dos poros da membrana hidrofóbica de PTFE.

No trabalho desenvolvido por Lochovsky et al. o canal sofre uma deformação proposital formando um microrreservatório em que a membrana também é colocada de frente para o sentido do fluxo de líquido. Neste caso a membrana não obstrói completamente o fluxo de líquido mas o seu posicionamento não deixa de ser perpendicular, como se pode ver na Figura 2.10. Este trabalho autodenomina-se como o primeiro *debubbler (ativo)* de *in-plane trapping* desenvolvido. A própria denominação evidencia que a membrana porosa¹⁰ está colocada perpendicularmente à direção do fluxo.

¹⁰Parede em PDMS que circunda a cavidade e separa o líquido enclausurado da região de vácuo. Denominado em b) por Inter-Channel wall na Figura 2.10

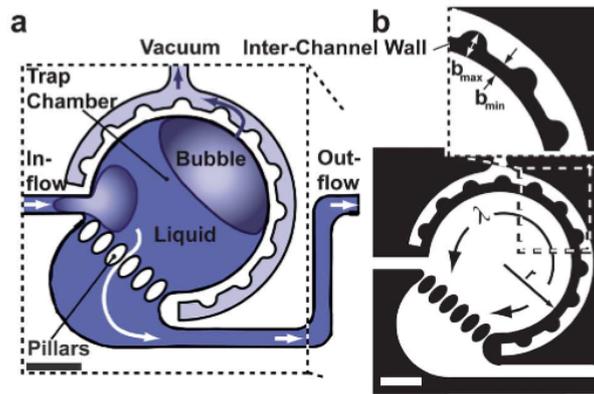


Figura 2.10: Após a entrada de líquido na câmara de aprisionamento (trap chamber) a bolha fica aprisionada e entra em contacto com as paredes da câmara (inter-channel walls) mais perto da região de vácuo. O vácuo promove a difusão do ar através da membrana de PDMS enquanto que os pilares existentes na saída da câmara de aprisionamento dificultam a saída de bolhas sem obstruir a passagem do líquido. Dispositivo proposto por Lochovsky et al..

Aprisionamento da bolha

Também importa conhecer o método de aprisionamento da bolha junto da membrana para posterior remoção por difusão. Técnicas como a *in-line debubbler*, Figura 2.8, *nozzle-type*, Figura 2.9 ou trabalho desenvolvido por Kang et al., Figura 2.11, utilizam a flutuabilidade da bolha para que esta fuja do sentido do fluxo para entrar em contato com a superfície permeável.

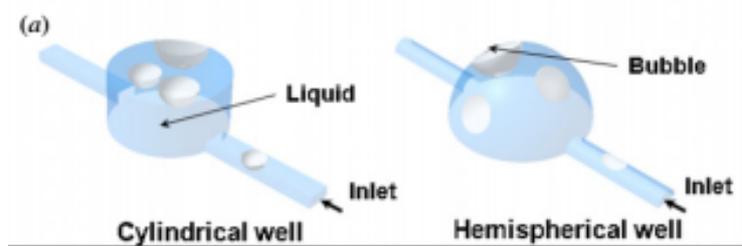


Figura 2.11: Esquemático dos dois dispositivos propostos por Kang et al. para remoção de bolhas. Dispositivos desenvolvidos em PDMS com a introdução de uma região de aprisionamento de bolhas cilíndrica (à esquerda) e hemisférica (à direita)

No trabalho de Kang et al. pretendeu estudar qual o impacto que a geometria das paredes da região de aprisionamento tem na capacidade de remoção de bolhas de ar ambos em um microcanal. Trata-se de uma deformação propositada do canal para aprisionamento de bolhas e remoção através da difusão do ar através de uma fina

membrana porosa de PDMS. Com o presente trabalho pôde-se concluir que, para além de o aprisionamento ser eficaz em ambas as geometrias, uma geometria mais esférica na região de contacto com a bolha (caso da parede hemisférica) promove um aumento relativo da área de contacto da bolha com a superfície de difusão, promovendo por sua vez uma remoção mais rápida do ar.

No caso representado pela Figura 2.12, que também se utiliza da flutuabilidade da bolha, ao invés de estar em contato direto este se serve de um pequeno poço para primeiro aprisionar as bolhas em um reservatório dedicado à remoção da bolha [8]. A vantagem desta técnica sobre as restantes se deve ao facto de a bolha, sendo suficientemente pequena para ficar aprisionada nesse reservatório, deixa de interferir o fluxo normal de líquido depois de aprisionada sendo posteriormente removida.

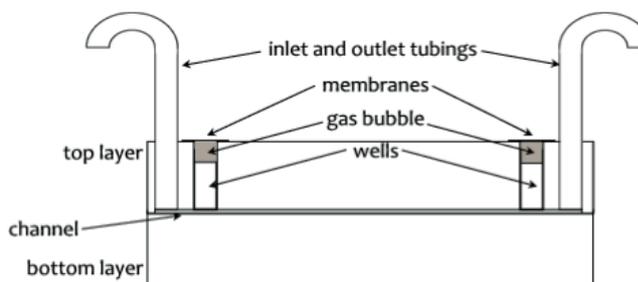


Figura 2.12: Secção do sistema microfluídico apresentado por Hofman et al.

Já no trabalho apresentado por Cheng and Lu, no lugar da flutuabilidade, utilizam-se nanoestruturas para promover a nucleação de bolhas e conseqüentemente o seu aprisionamento na base do canal, em uma superfície côncava também em contato com a membrana permeável, Figura 2.13.

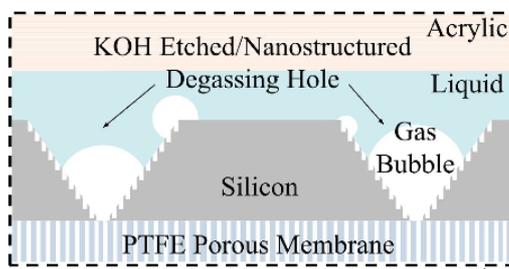


Figura 2.13: Esquemático do debubbler desenvolvido por Cheng and Lu

2.2.3. Caracterização

Assim como a categorização das técnicas, não existe uma constante nos parâmetros de caracterização das mesmas. Considerando que o objetivo transversal a

todos os trabalhos é o desenvolvimento de um dispositivo microfluídico rápido, barato, robusto, eficaz e integrável em chips microfluídicos seria importante definir um consenso quanto aos parâmetros que determinam a performance da técnica.

Parâmetros como *dead volume*¹¹ e *gas removal rate/air degassing time*¹², mesmo sendo considerados determinantes na performance e robustez do dispositivo raramente são referidos. Hofman et al., por exemplo, focam-se unicamente no fluxo mínimo e máximo de líquido sem referência ao volume de bolhas que é removido.

Para organizar o estudo de algumas publicações, Lochovsky et al. chegaram mesmo a produzir uma tabela comparativa que resume os vários conceitos apresentados em várias publicações sobre o desenvolvimento de *debubblers*.

Removal concept, reference	Off/ on chip	$A_T/$ mm ²	$V_T/$ μ L	$Q/$ μ L min ⁻¹	$Q_G/$ μ L min ⁻¹	Liquid	Gas	Substrate	Number of layers
<i>Capillarity (open pores)</i> Zhu: ⁵ 2 substrates with open hydrophilic/hydrophobic pores	Off	491	—	22	—	H ₂ O	Air	Hydrophilic porous PC, PTFE, PP, nylon ($d_p = 0.2-10.0 \mu\text{m}$)	NA
Meng et al. ⁶ substrate with open hydrophobic pores	On	36	—	—	—	H ₂ O, H ₂ O-CH ₃ OH mixture	Air, CO ₂	Hydrophobic porous Si, PP ($d_p = 0.2 \mu\text{m}$)	1 Additional masking layer, membrane epoxied
Hibara et al. ⁷ hydrophilic/hydrophobic microchannels	On	0.34	—	2-40	—	H ₂ O	O ₂ , N ₂	Glass	2, Thermally bonded
Yang et al. ⁸ hydrophobic microchannels, piezoelectrically induced nucleation	On	36	0.72	120	—	H ₂ O, 2% K ₂ SO ₃	O ₂	Glass, Si	2, Anodically bonded
<i>Buoyancy, permeation (closed pores)</i> Skelley and Voldman ⁹ Kang et al. ¹⁰	On On	>25 —	2-25 —	1.67 41.67	0.14 —	H ₂ O H ₂ O, DMEM + FBS	Air Air	PDMS PDMS	2 Additional fab steps required
Kang et al. ¹¹	On	—	—	Stopped flow	0.019	H ₂ O	Air	PDMS	1
Sung and Shuler ¹² Johnson et al. ¹³	On/off On	100 >12.6	10 >1.26	— 100	0.6 0.15	H ₂ O, MEM H ₂ O	Air Air	PDMS PDMS, tape	2 Channel defined in tape between 2 glass layers
Zheng et al. ¹⁴	On/off (on)	>7 98	27- ~0	70	—	H ₂ O, α MEM + FBS	Air	PDMS	1 masking layer
Liu et al. ¹⁵	On	1.13	~0	10-200	—	H ₂ O, PBS	Air	PTFE, PMMA	1 masking layer, membrane attached with 2-sided tape
<i>Thermo-capillary flow</i> Selva et al. ¹⁶	On	1500	—	—	—	H ₂ O, aqueous SDS solution	CO ₂	Si	2 or 3

Tabela 2.1: A_T = área da membrana, V_T = volume morto, $Q/\mu\text{Lmin}^{-1}$ = taxa de fluxo líquido, $Q_G/\mu\text{Lmin}^{-1}$ = taxa de fluxo gasoso

Na tabela é de notar que, ao contrário da utilização dos termos Q_d e Q_c , são usados respetivamente Q_G e Q . A nomenclatura usada neste trabalho pretende distinguir os dois fluídos utilizados de uma forma mais inequívoca e universal. Distinguir entre fluído da fase contínua e fluído de fase dispersa pareceu mais conveniente na medida que esclarece qual o fluxo associado à bolha produzida e não determina à priori o estado físico dos fluídos que são usados, caso do Q_G que subentende que um

¹¹Volume do dispositivo dedicado à remoção das bolhas i.e. soma do volume de todas as regiões em que uma bolha está em condições de ser aprisionada e removida.

¹²Parâmetro que traduz a taxa de remoção de um dado volume de gás por unidade de área de contato da membrana. Unidades - $\mu\text{L}/\text{min}/\text{mm}^2$

dos fluídos seja gasoso.

Relativamente à restante informação apresentada na tabela repare-se que unicamente três publicações referem a taxa de fluxo gasoso, Q_G , que é o parâmetro que determina a performance na remoção das bolhas. À semelhança da publicação de van Lintel et al., os outros trabalhos terão provavelmente referido pouco mais que o tamanho mínimo e máximo das bolhas que foram removidas e o fluxo mínimo e máximo de fluido no microcanal o que pode ser considerado informação insuficiente.

À semelhança da Tabela 2.1 deLochovsky et al. consideraram-se as técnicas já apresentadas e analisadas para se construir a Tabela 2.2.

Ref	Tipo	Substrato	Bolhas	Gás	Canal			Membrana			
		material	tamanho	fluxo	fluxo	width	height	material	posição	espessura	seção
Hofman et al.	passivo	PDMS	-	-	100 $\mu\text{L}/\text{min}$	100 μm	-	PDMS	paralela	500 μm	500 μm
Cheng and Lu	passivo	Si c/ nanoestrut.	-	-	10 $\mu\text{L}/\text{min}$	-	-	PTFE	paralela	-	-
Lochovsky et al.	ativo	PDMS	0.1nL -500nL	(N_2) 0.14-0.6 $\mu\text{L}/\text{min}$ - (Itrap-Straps)	100 $\mu\text{L}/\text{min}$	200 μm	150 μm	PDMS	perp.	100 μm - 200 μm	500 μm
van Lintel et al.	passivo	PDMS	15nL - 63nL	-	8-20 $\mu\text{L}/\text{min}$	200 μm	200 μm	PTFE	paralela	-	-
Liu et al.	passivo	PMMA	-	(Ar) 254 $\mu\text{L}/\text{min}$	-	300 μm (diâmetro)	-	PTFE	perp.	-	300 μm (diâmetro)
Kang et al.	passivo	PDMS	-	(Ar)espontaneo	41 $\mu\text{L}/\text{min}$	-	-	PDMS	paralela	10 μm	-
Xu et al.	passivo	PMMA	-	(Ar) 26640 $\mu\text{L}/\text{min}$ (10um pore size)	-	500 μm	570 μm	acrylic copolymer	paralela	200 μm	60 mm^2
Cheng and Jiang	passivo	Poly(IBA)	1uL	(CO_2) 124 $\mu\text{L}/\text{min}$ - (Ar) 5000 $\mu\text{L}/\text{min}$	-	-	250 μm	Air-liquide interface	-	-	-
Skelley and Voldman	ativo	vidro	2nL - 25nL	(Ar) 0.13 $\mu\text{L}/\text{min}$	1.5 $\mu\text{L}/\text{min}$	250 μm	250 μm	PDMS	paralela	250 μm	-

Tabela 2.2: Tabela comparativa das especificações de diferentes dispositivos para remoção de microbolhas considerados na literatura. Elaboração própria.

Xu et al. focaram o seu trabalho no estudo da característica intrínseca das membranas porosas que é determinante na sua eficácia na remoção de gás por difusão: dimensão dos poros e diferença de pressão sobre as superfícies.

Na sua tabela, Figura 2.3, definem-se critérios para que uma membrana porosa seja capaz de remover completamente o gás sem saída de líquido. Estes parâmetros definem as condições limite de uma dada membrana porosa em função das características do seu material como tamanho do poro e espessura. Também analisa a relação entre as especificações de um *debubbler*, semelhante ao proposto, e o tamanho e velocidade máxima das bolhas para que estas possam ser removidas. A tabela e análise matemática apresentadas neste trabalho são muito úteis para quem pretenda desenvolver um removedor de bolhas semelhante, mas adequado a requisitos de desempenho específicos. Daí a importancia de referir este trabalho como um bom exemplo de um projeto de caracterização de um removedor de bolhas.

Apêndice 2 Revisão da Literatura

Table 1 Theoretical mass flow rate across a porous membrane and a PDMS membrane

	Pore size D (μm)	Permeability κ (m^2)	Thickness h (μm)	Pressure drop across membrane Δp (kPa)	Mass flux N ($\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$)	Volume flux q ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}$)	Achieved gas removal rate ($\mu\text{l}/\text{s}/\text{mm}^2$)
Porous membrane	0.2	7.8×10^{-15}	200	10	1.6×10^{-5}	2.1×10^{-2}	6.3×10^{-1}
	1.2	2.9×10^{-13}			6.1×10^{-4}	8.1×10^{-1}	5.6
	10	1.3×10^{-12}			2.7×10^{-3}	3.6	7.4
PDMS membrane	N/A		200	10	1.9×10^{-7}	2.5×10^{-4}	5×10^{-4}

Table 2 These four criteria need to be simultaneously satisfied to successfully remove gas bubbles from microfluidic channels

Criterion	Equation	Physical meaning
1	$L_{\text{bubble}} > H$	Bubble length L_{bubble} needs to be larger than the channel height H
2	$L/v > \tau = H \frac{\mu}{\kappa} \frac{h}{\Delta p - 4\gamma/H} \ln\left(\frac{h_0}{h_1}\right)$	Bubble traveling time on a membrane that has a length of L should be sufficient to transport all the gas through the membrane, Δp = pressure difference across membrane
3	$v < v_{c_membrane} = \frac{1}{9\sqrt{3}} \frac{\sqrt{\mu} \theta^3}{a} \theta_{E_membrane}^3$	Bubble speed v should be lower than a critical value: otherwise a stable liquid film between the bubble and the membrane prevents mass transfer
4	$\Delta p < \Delta p_{LP} = -\frac{4\gamma \cos \theta}{a}$	The pressure difference across the membrane Δp should be smaller than the Laplace pressure Δp_{LP} to prevent water leakage

Tabela 2.3: Tabela de especificações e condições de operabilidade de um removedor de bolhas [11]

2.3. Tecnologia LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics)

A fabricação de dispositivos para aplicação microfluídica utiliza geralmente materiais como o silício, vidro ou algum tipo de polímero como o PDMS. Recentemente, low temperature co-fired ceramics tem sido apresentado como um material alternativo [18]. Esta escolha deve-se às suas propriedades de biocompatibilidade, estabilidade a altas temperaturas, ótimas propriedades dielétricas para altas frequências, resistência mecânica (rigidez e resistência à corrosão) e facilidade de criar estruturas tridimensionais [19, p. 684]

	LTCC DuPont 951	Silicon <100>	PDMS	Glass (borosilicate)
Mechanical				
Flexural strength (MPa)	320	700	2.24	69
Young's Modulus (GPa)	120	140	0.0018	64
Density (g/cm^3)	3.1	2.329	0.97	2.23
Shrinkage (X, Y, Z) (%)	13, 13, 15	–	–	–
Thermal				
Expansion coefficient (10–6/C)	5.8	2.7	310	3.2
Conductivity (W/mK) @ (25–300 °C)	3	120	0.15	1.1
Electrical				
Dielectric constant	7.8 (10 MHz)	2.32	2.3–2.8	4.6 (1 MHz)
Resistivity (Ω cm)	$>10^{12}$ (100 V DC)	$>10^5$	$>10^{14}$	$>10^{15}$

Tabela 2.4: Tabela que compara as propriedades do LTCC com o vidro, silício e PDMS [20]

Foi na década de 80 que a DuPontTM desenvolveu a tecnologia LTCC [2]. Considerada uma tecnologia de substratos cerâmicos de baixo custo, tem tido desde então

2.3 Tecnologia LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics)

um papel importantíssimo na indústria de encapsulamento de circuitos integrados.

A tecnologia consiste numa série de fitas verdes vitrocerâmicas maleáveis cuja temperatura de sinterização (cozimento) é baixa (850°C) comparativamente às temperaturas de sinterização de outros materiais cerâmicos que são tipicamente 1400° [2]. Esta temperatura baixa permite a integração de elétrodos compostos por metais como ouro (Au), prata (Ag), paládio (Pd) e cobre (Cu) sem que estes se fundam durante a sinterização. Esta é uma vantagem muito significativa sobre outros materiais cerâmicos de alta temperatura (HTCC - High Temperature Co-fired Ceramics) [21].

Essas fitas podem ser facilmente processadas antes de serem sujeitas ao processo de sinterização.

Processando cada fita individualmente, elas podem ser empilhadas e laminadas obtendo um bloco único de multicamadas de LTCC. Posteriormente, este bloco é sinterizado formando agora um bloco rígido. Este bloco constitui a estrutura mecânica para a qual foi projetado, incluindo desde canais, cavidades, orifícios, etc [2].

O processo de fabricação de um dispositivo multicamadas em LTCC consiste no corte das fitas cerâmicas de LTCC, serigrafia, laminação e sinterização, como se pode visualizar na figura 2.14.

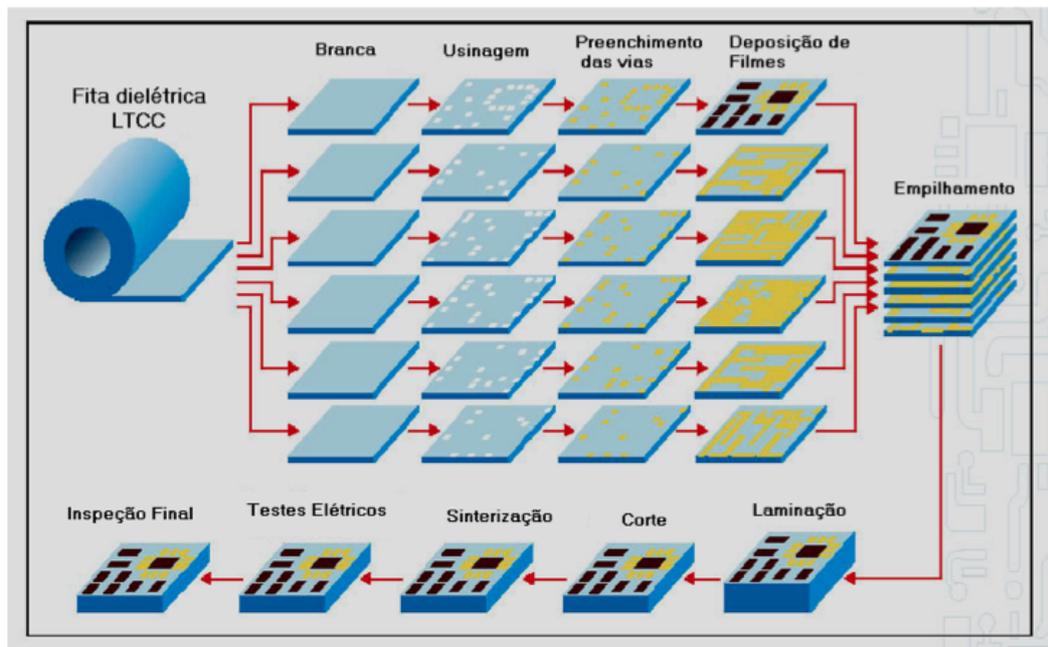


Figura 2.14: Etapas LTCC [2].

Dispositivos em LTCC oferecem uma série de vantagens relativamente a outros materiais comumente usados tendo-se revelado um material ideal para desenvolvi-

mento de dispositivos microfluídicos [18]. Zaira refere como principais vantagens:

- Simplicidade de usinagem de fita ($100\mu\text{m}$ - 9mm)
- Aplicação de métodos de produção em larga escala
- Propriedades termofísicas do LTCC, como a condutividade térmica, podem ser modificadas
- Fitas podem ter propriedades diferenciadas
- Facilidade de conexões entre camadas (elétricas ou fluídicas)
- Possibilidade de implantar componentes passivos (resistências e condensadores com pasta resistiva)
- Sistemas de aproximadamente 40 camadas
- Técnicas de fabricação simples e baratas (fabricação em sala semi-limpa¹³ sem necessidade de ferramentas caras quando comparada com outras técnicas de microfabricação [22]).
- Integração de sistemas de detecção (óticos, mecânicos, amperométricos, etc)

Esta tecnologia tem sido aplicada em diversos dispositivos comprovando a sua versatilidade. Zaira utilizou esta mesma tecnologia na produção de diversos micro-laboratórios para determinação de parâmetros de qualidade de água. Foi nesses trabalhos que surgiu a necessidade de fabricar um removedor de bolhas, também ele em LTCC, para remover as bolhas que prejudicavam a correta determinação dos parâmetros de qualidade. Esta mesma tecnologia foi utilizada também pelo presente trabalho para desenvolver um dispositivo em LTCC para a caracterização do referido removedor de bolhas.

2.3.1. Projeto de microdispositivos de multicamadas em LTCC

Uma estrutura de multicamadas em LTCC tem as suas geometrias definidas após o empilhamento de várias camadas já processadas.

¹³Processos de microfabricação costumam ser desenvolvidos em ambientes com elevados critérios de limpeza denominados de salas limpas. Na prática as salas limpas garantem um máximo de 100 mil partículas com mais de $0.5\mu\text{m}$ de diâmetro por metro cúbico quando o ar ambiente tem, tipicamente, cerca de 35 milhões destas partículas nas mesmas condições.

2.3 Tecnologia LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics)

A fim de criar uma dada estrutura tridimensional, o primeiro passo é o desenvolvimento do projeto das linhas de corte de cada uma das camadas cerâmicas para posterior empilhamento. O projeto deverá considerar o número de camadas, as linhas de corte de cada uma e qual a sucessão de sobreposição de camadas que permite criar a estrutura pretendida.

Neste trabalho, as linhas de corte são projetadas no Auto CAD 2004 da Autodesk.

O projeto de corte de cada camada assenta sobre um projeto de corte base que define numa folha de LTCC (154mm x 154mm) quatro áreas de trabalho como ilustra a Figura 2.15. Em cada área de trabalho são posicionados quatro furos de alinhamento (diâmetro 2 mm), compatíveis com o suporte metálico de laminação. Estes furos são necessários para posterior alinhamento das várias camadas de LTCC que serão sobrepostas [2].

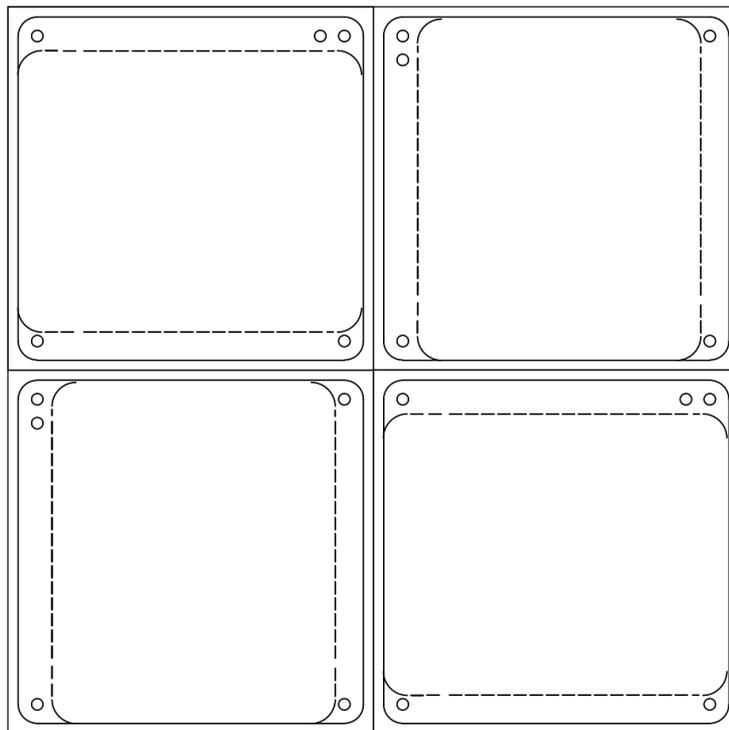


Figura 2.15: Projeto Auto CAD com linhas de corte que definem 4 áreas de trabalho em uma folha de LTCC(154mmx154mm).

É sobre a referida área de trabalho que se definem os projetos de corte que compõem a estrutura.

Quando o dispositivo inclui canais, misturadores ou outro tipo de estruturas que pressuponha a introdução de um líquido, é necessário um mínimo de três camadas: uma camada de base que sela o dispositivo sobreposta por uma ou mais camadas que

Apêndice 2 Revisão da Literatura

compõem a estrutura e uma camada final que define o posicionamento das entradas e saídas de líquido como ilustra a Figura 2.16.

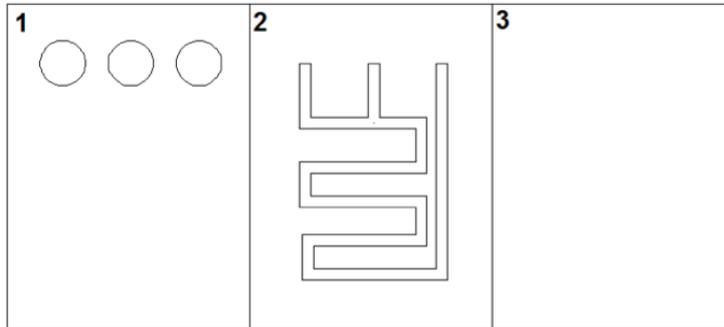


Figura 2.16: Diferentes camadas necessárias para a construção de um dispositivo básico. A fita 1 apresenta as entradas e saídas enquanto a fita 2 apresenta os canais fluidicos com misturador bidimensionais. A fita 3 é a base do dispositivo [2].

Depois de projetar no AutoCAD as linhas de corte de cada folha LTCC, os arquivos são gravados com a extensão DXF que é reconhecida pelo programa CircuitCAM da LPKF Laser & Electronics AG, fabricante do equipamento de corte a laser, ProtoLaser 200, utilizado neste trabalho.



Figura 2.17: Foto do equipamento de corte a laser, ProtoLaser 200 da LPKF utilizada neste trabalho para processamento de folhas de LTCC.

No programa CircuitCAM o usuário define também parâmetros de interpretação das linhas de corte do projeto DXF e de calibração da potência do feixe laser que depende do material processado.



Figura 2.18: Fitas de LTCC processadas neste trabalho para produção de um gerador de bolhas

A figura 2.18 apresenta diversas fitas processadas necessárias para a construção do gerador de bolhas desenvolvido neste trabalho. Nesta figura pode-se observar as camadas que definem as flanges ¹⁴

2.3.2. Serigrafia

Este processo, executado antes da laminação e sinterização, permite a deposição de filmes espessos dos mais diversos tipos de materiais: ouro, prata e paládio, por exemplo.

Após a deposição desses filmes espessos, é depositada uma camada de uma emulsão fotossensível. Graças a este material fotossensível, nas regiões onde é incidida luz ultra-violeta, a emulsão e filmes espessos são removidos permitindo a criação de eletrodos para atuação/sensoriamento ou guias condutoras para posterior soldagem de componentes eletrônicos como ilustra a Figura 2.19.

A interconexão entre camadas é possível projetando furos entre camadas coincidentes com linhas condutoras e preenchendo-os com pasta condutora.

2.3.3. Laminação

Neste trabalho a laminação é feita por termo-compressão que é o método mais utilizado para unir as diversas camadas de LTCC já sobrepostas. Esta laminação ocorre durante cerca de 1 a 5 minutos a temperaturas rondando os 50°C e pressões altas.

As temperaturas altas tornam as fitas de LTCC tornam as camadas sobrepostas

¹⁴A camada de flanges é sempre sobreposta sobre uma camada que já tem definidas as entradas e saídas. As flanges consistem em orifícios circulares um pouco maiores que as entradas e saídas de líquido que facilitam a colagem de conectores de tubos para inserção ou remoção de líquidos.

mais maleáveis fundindo materiais na sua composição. Com a posterior aplicação de altas pressões, as camadas sobrepostas condensam-se formando uma estrutura compacta. A Figura 2.20 ilustra esse processo.

A condensação das várias camadas aliadas a alta pressão aplicada sobre as superfícies do bloco rígido permite alcançar um elevado nível de compactação de estruturas com muitas camadas.

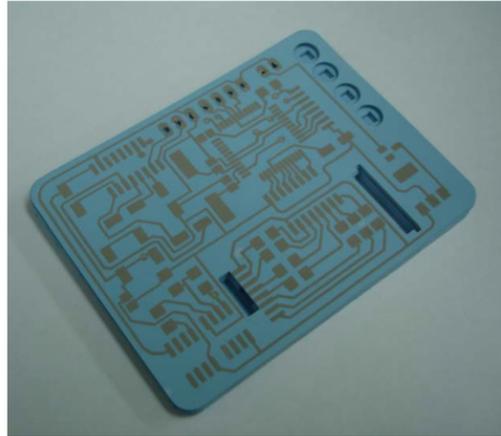


Figura 2.19: Circuito eletrônico implementado sobre a superfície cerâmica LTCC, utilizando processo de serigrafia. [2]

No entanto, dependendo da geometria das estruturas e do número de camadas, pressões elevadas podem levar à ruptura do dispositivo. Por forma a solucionar esse problema, antes de proceder à laminação, pode-se preencher os canais e outros orifícios com um material chamado de material de sacrifício. Esse material de sacrifício preserva o formato pretendido para as cavidades, canais e orifícios durante o processo de laminação e é removido durante o processo de sinterização.

Neste trabalho é utilizada uma máquina de laminação isostática¹⁵, Compact Machine Lamination ILS-66, KEKO Equipment, que controla a pressão e temperatura de um tanque de água. O aquecimento da própria estrutura num banho de líquido à temperatura constante é mais eficaz que se fosse unicamente em contacto com o ar devido à densidade de partículas em contacto com a superfície do dispositivo. A laminadora também se beneficia do líquido para aplicar uma pressão isostática de melhor qualidade¹⁶ ao redor de toda a superfície de contato da estrutura que é

¹⁵A pressão aplicada perpendicularmente a toda a superfície de contato de uma dada estrutura é uniforme independentemente do seu posicionamento

¹⁶A maior densidade da água relativamente ao ar permite transferência de energia entre partículas mais eficaz e, conseqüentemente, melhor controlo do gradiente térmico de todo o líquido assim como

colocada no tanque.

Por isso, utilizando este equipamento, antes de se proceder ao processo de laminação é necessário selar com vácuo as camadas de LTCC já sobrepostas e encaixadas no suporte metálico de laminação. Esta selagem a vácuo previne o LTCC de entrar em contato com líquidos e, graças ao vácuo, mantém a sua superfície de contato.

2.3.4. Sinterização

A última etapa de fabricação de um dispositivo em LTCC tem como papel sinterizar o material ou, por outras palavras, realizar o cozimento.

Antes da etapa de sinterização, removem-se algumas partes do laminado como as bordas. Isto é possível porque a laminação o bloco rígido de camadas de LTCC permanece ainda um pouco maleável devido à ainda presença de solventes, plastificantes e aglutinantes [2] que compõem cerca de 15% do material [20]. Esta borda é facilmente removível pois o projeto de corte base já o considera. Repare nas linhas a picotado da Figura 2.15 na página 25.

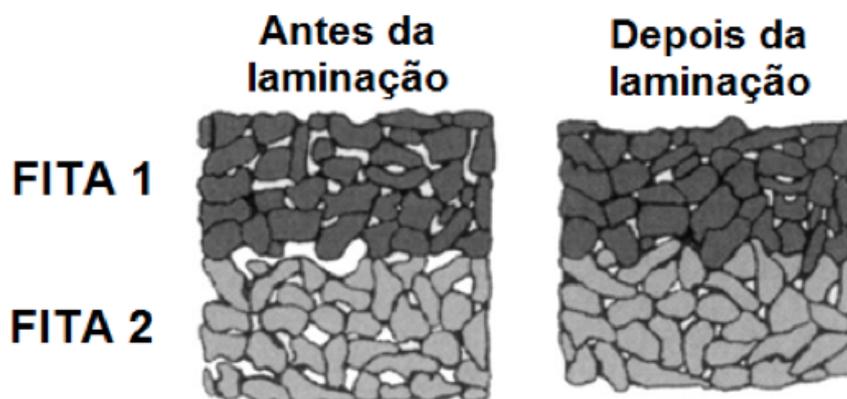


Figura 2.20: Duas fitas LTCC sobrepostas antes da laminação (à esquerda) e após a laminação (à direita) [2]

Removidas as bordas o bloco deve ser colocado num forno sujeito a um perfil de temperatura programado. O forno utilizado foi um Moldatherm Box Furnace da Lindeberg/Blue 1100°C, onde o bloco rígido é colocado sensivelmente 5/6h sujeito a um perfil de temperatura ilustrado na figura seguinte:

distribuição uniforme da pressão.

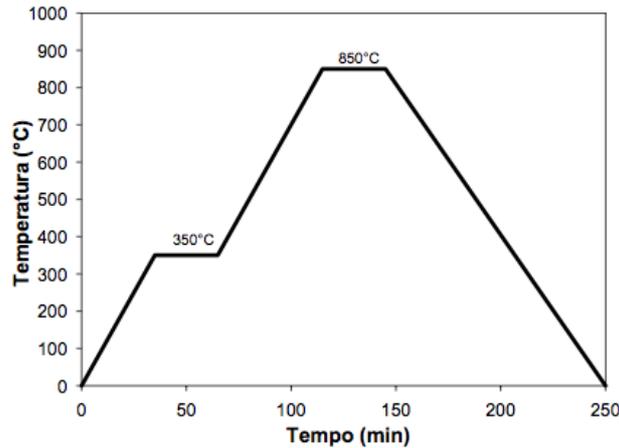


Figura 2.21: Perfil de sinterização das fitas cerâmicas LTCC composto por um primeiro patamar a 350°C (≈ 30 min) e um segundo 850°C (≈ 30 min) [2]

A cerâmica deforma-se durante a sinterização no que o bloco deve ser colocado sobre uma base que permaneça lisa durante todo o processo de sinterização. No nosso trabalho é utilizada uma base de alumina. A má colocação sobre a base de alumina pode comprometer toda a estrutura como ilustra a Figura 2.22



Figura 2.22: Foto de uma estrutura de LTCC mal posicionada sobre a lâmina de alumina durante o processo de sinterização

Segundo Zaira, quando a cerâmica LTCC é sinterizada, os componentes orgânicos que conferem a maleabilidade e flexibilidade às fitas de LTCC evaporam perto dos 100 - 150°C. A eliminação total de todos os componentes orgânicos ocorre entre os 350 e 400°C.

Já perto dos 650 - 700°C os grãos de vidro que compõem o LTCC fundem e envolvem os grãos de alumina ocupando o espaço dos componentes orgânicos já removidos. Deste processo resulta o encolhimento da cerâmica.

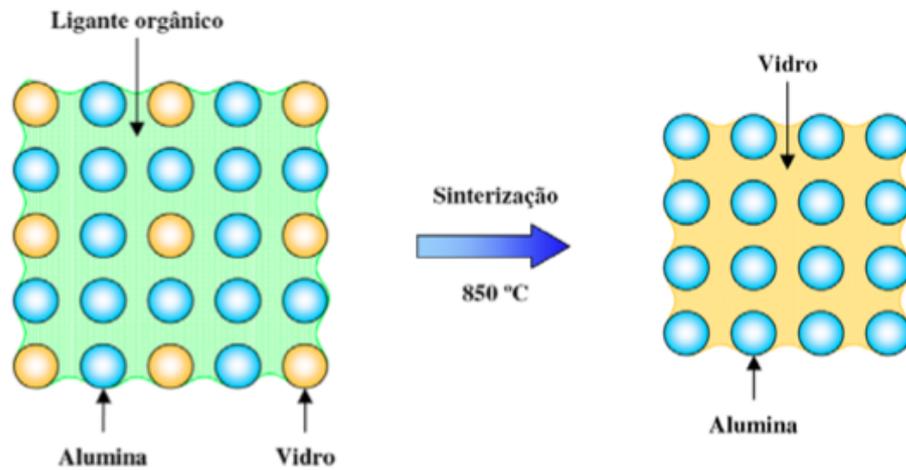


Figura 2.23: Modelo de sinterização da cerâmica LTCC. As esferas azuis representam grãos de alumina e as esferas amarelos o componente vítreo. Durante a sinterização ocorre a queima dos componentes orgânicos (à esquerda) seguida da fusão dos grãos de vidro que passam a envolver os grãos de alumina (à direita). [2]

A cerâmica LTCC utilizada neste trabalho (DuPontTM 951-AX) sofre um encolhimento nominal de $12.7 \pm 0.3\%$ nas direções x e y enquanto sobre a direção z ocorre um encolhimento nominal de $15 \pm 0.5\%$. Este encolhimento e o seu erro associado deverá ser portanto considerado no projeto de das linhas de corte.

Metodologia

Sendo que o objetivo é caracterizar e validar um dispositivo para remoção de bolhas de interface permeável, importa determinar quais os parâmetros que se pretendem estudar e qual o aparato experimental a utilizar para tal.

Com base na literatura, determinam-se os parâmetros representativos da performance e eficiência de um removedor de bolhas microfluídico. Também se definem critérios que esclareçam os requisitos de operabilidade do dispositivo assim como uma lista de especificações relevantes.

Este trabalho propõe a apresentação destes parâmetros em formato de uma curva característica de performance. Esta curva tem o papel de representar visualmente a relação entre o tamanho mínimo de bolha possível de ser removido para um dado fluxo de gás.

3.1. Parâmetros de performance

A performance de um dispositivo está relacionada com a capacidade deste cumprir com sucesso as suas funções. No caso de um removedor de bolhas, a performance é determinada pela sua capacidade de remover um dado fluxo de bolhas de um sistema microfluídico.

Trabalhos de referência quando pretendem caracterizar um dado removedor de bolhas, referem-se frequentemente ao volume de bolhas que o seu dispositivo é capaz de remover e, paralelamente, qual o intervalo de fluxos de líquido [8].

Em outros casos ao invés de se referir o volume mínimo e máximo de bolhas, refere-se o fluxo máximo de gás capaz de ser removido, sem qualquer referência ao volume das bolhas, para um dado intervalo de fluxos de líquido considerado.

Em ambos os casos, os parâmetros são referidos em função do fluxo de líquido considerado com referência ao volume mínimo de bolha e fluxo máximo de gás a ser removido como parâmetros que traduzem as condições limite de performance.

Se considerarmos um fluxo de líquido e nos for dado o volume mínimo de bolha possível de ser removido, esta informação é insuficiente para determinar o fluxo

máximo de gás que pode ser removido. Para tal, teríamos de conhecer a frequência com que essas bolhas foram produzidas ou simplesmente o fluxo de ar introduzido para a produção das bolhas com o tamanho indicado.

Se considerarmos somente um fluxo de líquido e correspondente fluxo máximo de gás possível de ser removido, também não temos como inferir o volume de bolha mínimo possível de ser removido.

O fluxo máximo de gás a ser removido é um parâmetro fundamental na medida que determina a permeabilidade da membrana. No entanto, o volume mínimo de bolha é também importante. A existência de um removedor de bolhas não garante por si só que toda e qualquer bolha é removida. Saber o tamanho de bolha mínimo que a técnica garante ser capaz de remover traduz a capacidade de aprisionamento de bolha da referida estrutura. Esta especificação dependerá da capacidade que a sua geometria tem em aprisionar bolhas pequenas para posterior remoção. O fluxo de líquido também pode afetar o aprisionamento de bolhas na medida que, quanto maior for o fluxo, mais rápido e eficaz terá de ser o aprisionamento de bolhas pequenas que estarão sujeitas a maiores turbulências dentro da região de aprisionamento. A não remoção de bolhas maiores, geralmente, não é consequência do tamanho da bolha mas do fluxo de gás associado que é superior ao fluxo máximo de remoção da membrana.

Verifica-se com isto que as duas abordagens são de facto importantes, mas separadamente podem deixar algumas questões em aberto nomeadamente a relação exata entre os parâmetros apresentados. Como exemplo, quando nos dizem que uma determinada estrutura é capaz de remover bolhas com no mínimo $5\mu\text{L}$, para fluxos até 2mL min^{-1} . Ignora o número de bolhas que remove por unidade de tempo (fluxo de gás máximo) e se existe concretamente uma dependência do volume mínimo de bolha possível de ser removido com fluxo de líquido considerado.

Este trabalho procura simplificar, consolidando as duas abordagens anteriores em uma, oferecendo também uma caracterização mais profunda, mais detalhada e mais clara que as anteriores, que relacione os três parâmetros: fluxo máximo do fluido, volume mínimo da bolha e fluxo máximo de gás.

3.2. Curvas características de performance

No caso do removedor de bolhas importa a condição limite que garanta a total remoção de bolhas. Como já foi referido, uma dada condição limite considera o

mínimo volume da bolha e respetivo máximo fluxo de fluido.

Posto isto, propõe-se a representação de duas curvas características, no mesmo gráfico, capazes de traduzir tanto o volume mínimo das bolhas como seu respetivo fluxo máximo em função de um dado fluxo de gás.

Para determinar a curva característica pressupõe-se que se consegue produzir controladamente um fluxo contínuo de bolhas monodispersas num microcanal. A operação deste dispositivo deve permitir introduzir fluxos de bolhas com diferentes volumes com controlo tanto do fluxo de gás como do fluxo de líquido como ilustra a Figura 3.1.

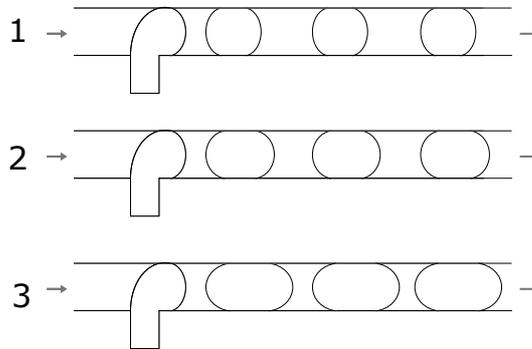


Figura 3.1: Representação de três fluxos contínuos de bolhas monodispersas (fluxos 1, 2 e 3) com igual fluxo de fase contínua ($Q_{c1} = Q_{c2} = Q_{c3}$), diferentes fluxos de fase dispersa ($Q_{d1} < Q_{d2} < Q_{d3}$) e, conseqüentemente, diferentes volumes de bolhas ($V_1 < V_2 < V_3$, volumes respetivos de bolhas).

A presente metodologia considera uma junção em T para a produção de bolhas em que o volume das bolhas depende do fluxo de gás e do fluxo de líquido introduzido como indica a equação 2.2.

Define-se como variável de partida, Q_d , que variará de $0\text{mL}/\text{min}$ ao valor máximo possível de ser removido. Para cada valor Q_d aplica-se inicialmente o fluxo do fluido máximo a ser considerado, Q_c , que é ditado pelo processo de análise.

Segundo a equação 2.2 temos também que o volume da bolha produzida numa junção em T, conhecido o fluxo de gás, Q_d , será mínimo se o fluxo de líquido, Q_c , for máximo. O que é o caso.

Nestas condições partimos então da condição limite para um dado Q_d i.e, bolha mínima e fluxo máximo de líquido. Repare-se que, mesmo sendo esta condição limite

verdadeira para todo e qualquer gerador de bolhas de junção em T, o tamanho mínimo de bolha produzido nestas condições dependerá da referida estrutura. A concordância do tamanho das bolhas com as exigências do processo de análise é determinada aquando o projeto e desenvolvimento do gerador de bolhas.

De seguida, aplica-se a cadência de bolhas com estas características sobre o removedor de bolhas por um determinado tempo, considerado aceitável, dependendo da análise. Se nesse tempo, na saída do removedor de bolhas, não se observar qualquer bolha, consideram-se os três parâmetros e cria-se dois pontos no gráfico, referentes às duas curvas.

Uma curva traduz a relação do volume mínimo de bolha, V_{min} para um dado fluxo de gás, Q_d , enquanto que a segunda traduz a fluxo máximo, Q_c , correspondente.

Admitindo que esta condição é a condição de facto limite, estes parâmetros seriam suficientes pois considerar-se-ia que o funcionamento do removedor de bolhas para um fluxo elevado e bolha mínima garantiria a remoção de bolhas para fluxos menores e bolhas maiores. No entanto, após verificada a condição de remoção de bolha, diminui-se o fluxo de líquido e testa-se novamente dispositivo. Esta variação sucessiva deverá aumentar o tamanho de bolha até à condição de fluxo de líquido estagnado. Serve esta última série de testes para comprovar se a dinâmica fluídica introduzida pela intensidade de fluxo de líquido interfere ou não substancialmente na capacidade de remoção das bolhas de ar.

Esta série de passos é feita para um dado Q_d e repetido para valores sucessivamente maiores de Q_d até atingir o seu valor máximo, isto é, o ponto em que não é possível remover qualquer tipo de bolha independentemente do fluxo de líquido introduzido.

3.3. Eficiência

A eficiência de um dispositivo traduz a capacidade deste cumprir as suas funções em função dos recursos necessários. Temos então que, para avaliar a eficiência de um removedor de bolhas, se deve relacionar os seus resultados de performance com os recursos que este tirá de dispor.

Na literatura, distinguem-se dois recursos fundamentais que caracterizam o princípio de funcionamento de um removedor de bolhas de interface permeável: área exposta da membrana permeável e volume morto. Sendo que a área de membrana permeável e volume morto consomem recursos podemos considerar que a eficiência

é inversamente proporcional a estes dois valores.

Daí, propõem-se dois *parâmetros de eficiência*, η_A e η_{V_m} , que representam respetivamente a relação do valor de performance padrão com os dois recursos considerados, obedecendo esse dois parâmetros à seguinte fórmula de cálculo:

$$\eta_A = \frac{Q_d}{A_{membrana}} [mL/min/mm^2]$$

$$\eta_V = \frac{Q_d}{V_{morto}} [mL/min/mm^{-3}]$$

A representação destes parâmetros é semelhante às duas curvas características propostas em que o eixo das abcissas que representa o Q_d máximo para cada condição, este representará, η_{Am} ou η_{Vm} , bastando dividir os valores de Q_d pela $A_{membrana}$ ou V_{morto} , respetivamente.

Desenvolvimento de gerador de microbolhas

A presente metodologia pressupõe que se consiga produzir uma cadência de bolhas monodispersas. Daí ser necessário provar que conseguimos desenvolver um sistema microfluídico robusto e integrável capaz de produzir controladamente um fluxo contínuo de bolhas monodispersas com elevada reprodutibilidade.

Para isso, este trabalho baseia-se na literatura e propõe o desenvolvimento de um produtor de bolhas, *bubbler*, do tipo *cross-flowing* que seja capaz de responder aos requisitos de operação do removedor de bolhas.

Foi escolhida a técnica *cross-flowing* por ser a técnica considerada mais simples, a mais usada e também a mais bem documentada, apresentando inclusivamente um modelo teórico interessante que explica e define com rigor qual o volume das bolhas formadas, reunidas determinadas condições de operação e geometria do dispositivo [3].

Com base nesse modelo teórico, e em virtude dos seus requisitos, determina-se a geometria da estrutura a ser produzida.

Após fabricação do dispositivo, importa caracterizá-lo e comparar os resultados obtidos com os esperados pelo modelo teórico usado.

4.1. Requisitos do removedor de bolhas

A validação do nosso removedor de bolhas deverá contemplar os seus requisitos de operabilidade. Pretende-se avaliar a resposta do dispositivo quando sujeito a fluxos de líquido entre os $100 \mu\text{L min}^{-1}$ e os $2000 \mu\text{L min}^{-1}$ com inclusão de bolhas. As bolhas mais pequenas que geralmente ocorrem em processos no laboratório, que fundamentaram a construção do removedor de bolhas, são bolhas esféricas com sensivelmente 1.8mm de diâmetro, o que corresponde a um volume mínimo de aproximadamente $3\mu\text{L}$.

4.2. Validação da estrutura bubbler

Segundo o modelo teórico considerado, a estrutura para produção de bolhas deve garantir que o número capilar, Ca , é menor que 0.01.

Consideremos a equação 2.1, presente na página 9, que nos dá o número capilar. Daqui tem-se que, para a formação de bolhas de ar em água, o fluxo de líquido da fase contínua não deverá ser superior a 40 mL min^{-1} . Sendo que este valor é muito superior a 2 mL min^{-1} que é o fluxo máximo de líquido requerido, temos garantida esta condição para conseguir a formação de bolhas.

A fim de facilitar os cálculos, determinou-se que um primeiro dispositivo será composto por um junção de 2 canais de igual largura, isto é $\frac{w_d}{w_c} = 1$.

Segundo o modelo teórico, o volume de bolha mínimo é bem definido e depende diretamente da geometria da junção. Esse tamanho mínimo é-nos dado por V_{fill} . Na figura 2.6, tem a expressão de cálculo de V_{fill} que depende tanto de $\frac{h}{w_c}$ como de hw^2 .

Este valor é sensivelmente igual ao volume da região de junção como se pode observar na figura 2.2, na página 9 ou mesmo pela análise do gráfico que nos dá a relação de $\frac{V_{fill}}{hw^2}$ com $\frac{h}{w_c}$. Se assumirmos por aproximação que $\frac{V_{fill}}{hw^2} = 1.1$ podemos calcular qual a largura de canal, w_c , que deverá ter o dispositivo para obter V_{fill} de $3\mu\text{L}$ aplicando a equação 4.1:

$$w_c \approx \sqrt{\frac{1.1 \times V_{fill}[\mu\text{L}]}{h[\text{mm}]}} [\text{mm}] \quad (4.1)$$

Tendo em conta que a espessura de cada fita de LTCC após sinterização, considere-se conveniente que a altura do canal, h , deverá ser múltipla de $216\mu\text{m}$.

Aplicando a equação 4.1, considerando valores de h múltiplos de $216\mu\text{m}$ obtemos os resultados apresentados na tabela 4.1.

$h(\mu\text{m})$	$w(\text{mm})$	$\frac{h}{w_c}$
216	3.91	0.06
432	2.76	0.16
648	2.26	0.29
864	1.95	0.44

Tabela 4.1: Tabela que representa pares de valores de w_c e h que garantem teoricamente um V_{fill} de $3\mu\text{L}$

Dados os valores apresentados pela tabela 4.1 e lembrando a página 13 que nos diz que o modelo teórico só é aplicável para $0.1 \geq \frac{h}{w_c} \leq 0.5$ temos que o nosso dispositivo poderá ter como geometria, a junção de dois canais de $w_c \approx 2$ mm e $h \approx 648\mu\text{m}$ com correspondente $\frac{h}{w_c} = 0.33$ que se encontra mais dentro das condições limite de $\frac{h}{w_c}$.

Aplicando esses valores, podemos agora precisar o valor correto para $\frac{V_{fill}}{hw^2}$, aplicando a fórmula de cálculo presente na figura 2.6 que é 1.07, ligeiramente diferente da assumido inicialmente. Com este valor estima-se portanto que $V_{fill} = 2.77\mu\text{L}$.

Tomada essa geometria e aplicando a fórmula de cálculo correspondente a α , presente na figura 2.6, também obtemos um valor α correspondente de 2.13, lembrando que o valor de ε para bolhas de gás é de $0.1w_c$ [3, p. 2515] que vai ao encontro do verificado no gráfico que relaciona α com $\frac{h}{w_c}$ para $\frac{h}{w_c} \approx 0.33$ e $\frac{w_d}{w_c} = 1$.

4.3. Projeto de gerador de bolhas simples

Considerando os resultados anteriores projetou-se a estrutura de uma junção em T de dois canais com os parâmetros definidos com o objetivo de validar o modelo teórico usado.

Seguindo as etapas de processo definidas na seção 2.3, sobre o projeto de corte base, projetam-se as linhas de corte que incluem os canais que definem a junção em T, a base do dispositivo, camada de flanges e das entradas.

Como se pode ver pela Figura 4.1 a junção em T de dois microcanais é formada pela sobreposição de 3 camadas de LTCC, cuja espessura unitária, após sinterização, será de aproximadamente $216\mu\text{m}$. Às três camadas corresponde então uma altura de canal, h , de $648\mu\text{m}$ que foi o valor calculado anteriormente.

Esta estrutura é completamente fechada. Para fins experimentais, decidiu-se produzir uma segunda estrutura com as mesmas configurações que a presente com a inclusão de uma janela de visualização da formação das bolhas.

A fim de se visualizar a formação das bolhas na região da junção, esta estrutura ignora a última camada de base e a última camada de LTCC que define os canais, sofre uma pequena modificação como se pode observar a Figura 4.2.

A janela de visualização da formação das bolhas localiza-se na região onde estas se formam. A literatura afirma que o tamanho da bolha depende da geometria da região de junção e não da restante parte dos canais. Assim, a colagem de um vidro ou outra camada transparente sobre esta última garante as mesmas dimensões de junção

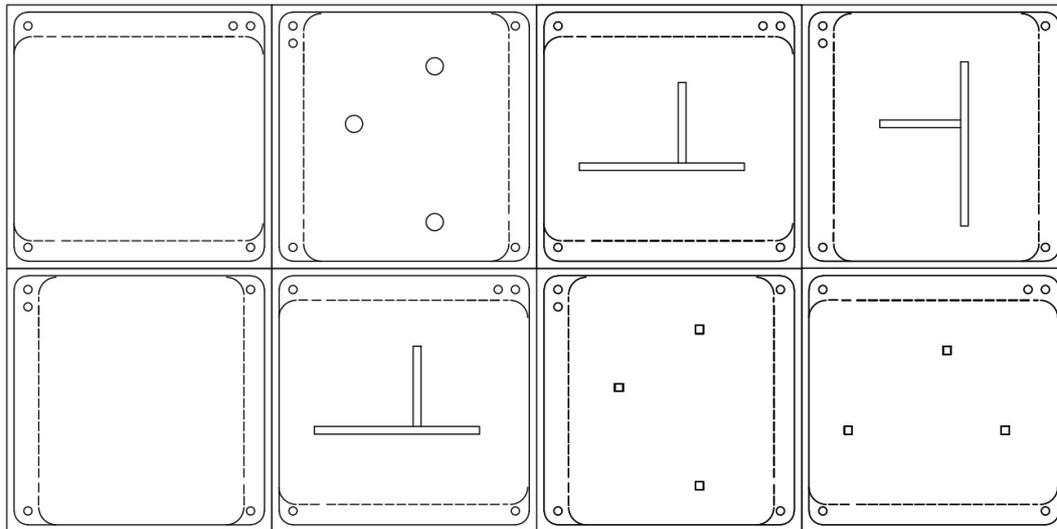


Figura 4.1: Projeto Auto CAD das linhas de corte do gerador de bolhas simples.

e, conseqüentemente, presume-se que não afete a formação de bolha. Esta janela de visualização dá a possibilidade de acrescentar a este trabalho uma visualização em tempo real do processo de formação da bolha.

4.4. Projeto de gerador de bolhas triplo

Analisado o gerador de bolhas simples, desenvolveu-se um segundo gerador de bolhas mais complexo com três junções na mesma estrutura, de canal principal comum. Enquanto que a primeira estrutura serve para validar o modelo teórico utilizado, esta segunda estrutura surge como uma proposta de teste de um novo conceito de gerador de bolhas.

A ideia segue numa tentativa de se criar um dispositivo de geração de bolhas capaz de produzir maior variedade de volume de bolhas para iguais regimes de fluxo de gás e líquido e comparar os seus resultados com os obtidos pelo gerador de bolhas simples verificando até que ponto a formação de bolhas em cada uma das junções, se afasta do previsto pelo modelo teórico aplicado a uma junção em T simples.

Dada a maior complexidade achou-se pertinente a inclusão duma janela de visualização na região das 3 junções a fim de se estudar em tempo real o processo de formação de bolhas operando cada uma das junções isoladamente.

Uma das junções segue o mesmo modelo da anterior com w e w_{in} de 2mm. Numa segunda encurta-se w_{in} para 1.5mm enquanto na última, mantém-se o w_{in} em 1.5mm encurtando-se por sua vez o canal principal para 1mm de largura.

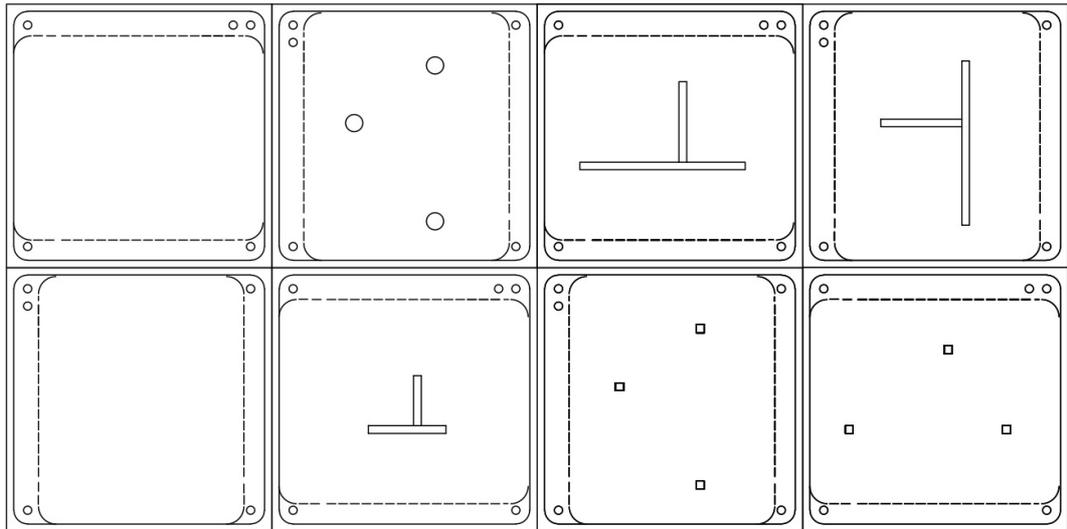


Figura 4.2: Projeto Auto CAD das linhas de corte do gerador de bolhas simples com janela de visualização.

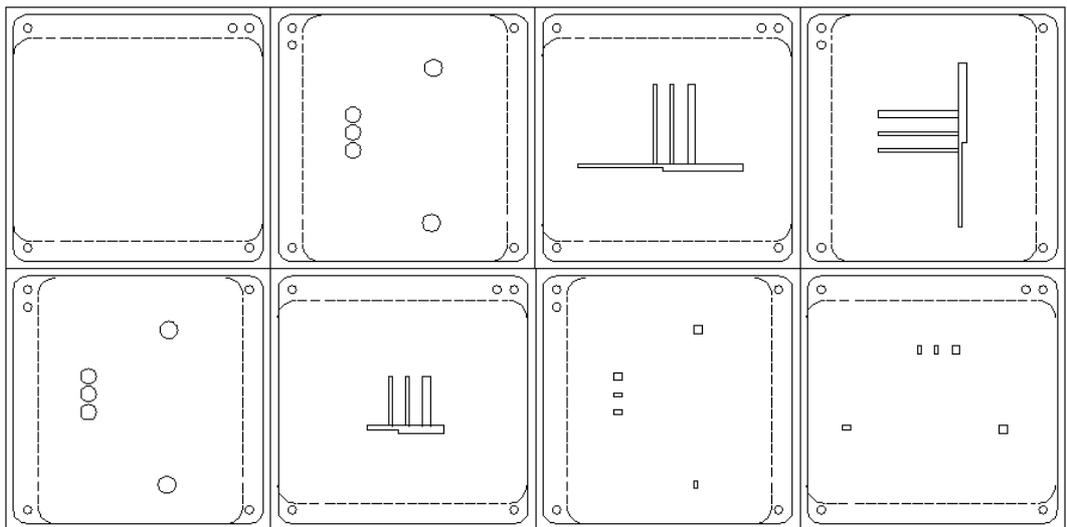


Figura 4.3: Projeto Auto CAD das linhas de corte do gerador de bolhas triplo com janela de visualização de bolhas

Assim, temos uma junção igual à anterior, uma segunda junção em que se varia a relação $\frac{w_{in}}{w}$ e a segunda, que mantém $\frac{w_{in}}{w}$ mas varia as suas dimensões, variando unicamente o volume da região de junção. Todas as dimensões das junções consideradas garantem a condição de que $Ca < 0.01$ e $0.1 \leq \frac{h}{w} \leq 0.5$.

A Tabela 4.2 apresenta a lista de parâmetros α e $\frac{V_{fill}}{hw^2}$ que validariam a aplicação do mesmo modelo teórico usado no dispositivo anterior em cada uma das junções deste gerador de bolhas triplo.

Apêndice 4 Desenvolvimento de gerador de microbolhas

	$w_c = 2mm w_d = 2mm$	$w_c = 2mm w_d = 1.5mm$	$w_c = 1.5mm w_d = 1.5mm$
α	2.13	1.5	1.96
$\frac{V_{fill}}{hw^2}$	1.07	1.07	1.03
V_{fill}	$2.77\mu L$	$2.77\mu L$	$1.5\mu L$

Tabela 4.2: Tabela com lista de parâmetros α , $\frac{V_{fill}}{hw^2}$ e respectivo V_{fill} , correspondentes a cada uma das três junções do gerador de bolhas triplo

4.5. Métodos de fabricação

O método de fabricação aplicado segue a lógica apresentada na secção 2.3.

Após definido o projeto de corte, utilizando a máquina de corte a laser, ProtoLaser 200 da LPKF, processam-se as fitas de LTCC. Após o seu processamento, as camadas de LTCC são sobrepostas na ordem correta e na sua base e topo são colocadas duas placas de metal de iguais dimensões das áreas de trabalho de LTCC processados como indica a Figura 4.4

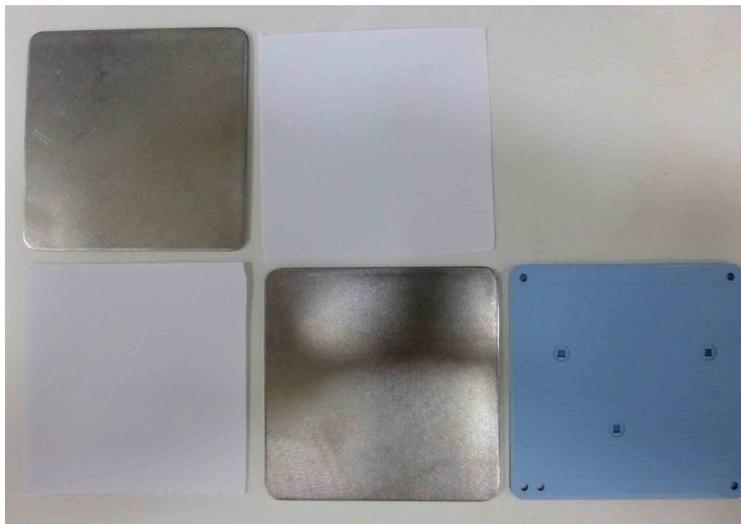


Figura 4.4: Estrutura com multicamadas de LTCC e placas de metal antes de serem sobrepostas e colocadas no saco de vácuo

Dado o baixo número de camadas de LTCC e a técnica utilizada para laminação, ignora-se o encaixe da estrutura no suporte metálico como é aconselhado em processos normais. Tomada esta decisão, verifica-se que a qualidade do resultado final não é comprometido.

Antes de ser colocado na laminadora, Compact Machine Lamination ILS-66, KEKO Equipment, o bloco de multicamadas é colocado dentro de um Statshield

Moisture bag, que é de seguida selado aplicando vácuo numa Henkelman Jumbo Plus, durante 45 segundos.



(a)



(b)

Figura 4.5: (a) Bloco multicamada de LTCC colocado dentro da Moisture Bag. (b) Máquina de vácuo Henkelman Jumbo Plus.

Depois de selado é colocado na laminadora onde permanece a 50°C durante 10min seguida da aplicação isostática de uma pressão de 15MPa durante 10s.

Depois de laminada a estrutura é colocada sobre uma lâmina de alumina num forno elétrico, Moldatherm Box Furnace da Lindebrg/Blue 1100°C, onde é sujeita a um perfil de temperatura pré-programado igual ao ilustrado na Figura 2.21 para sinterização.

Sinterizado, são colados os conectores das mangueiras com Araldite. Acelera-se o processo secagem da cola colocando esta estrutura numa estufa a 60°C durante 30 min.

Análise de resultados experimentais

5.1. Aparato experimental

Preparada a estrutura, são ligadas nas respectivas entradas e saídas dos canais mangueiras de 1.3mm de diâmetro interno.

A mangueira ligada à entrada de líquido injeta líquido com a utilização de uma bomba peristáltica Gibson Mini Plus 3. Antes de cada série de medições teste-se a relação fluxo induzido e RPM aplicado pela bomba peristáltica que, nestas experiências, é de sensivelmente $99\mu\text{L}/\text{min}/\text{RPM}$. Já a entrada de gás é ligada por uma mangueira a uma Bomba de Infusão/Seringa Samtronic 670.



Figura 5.1: Bomba peristáltica e bomba de infusão conectadas ao gerador de bolhas

À saída do gerador de bolhas é ligada a uma mangueira longa que segue para o mesmo reservatório de onde se encontra o líquido que é injetado.

Sobre a mangueira de saída é que se poderão visualizar as bolhas geradas pelo dispositivo. À semelhança do que foi feito por Liu et al., a medição do tamanho das bolhas é feita medindo o comprimento de cada bolha no interior da mangueira. Sabendo o seu comprimento e raio interno da mangueira calcula-se o volume da respetiva bolha. Para facilitar esta medição, paralelamente à mangueira é colocada

uma régua a fim de facilitar a medição das mesmas, como ilustra a Figura 5.2. Na mesma figura dá para notar que, a fim de facilitar a distinção das bolhas de ar da água utilizada, colocou-se um pouco de corante azul no líquido injetado.



Figura 5.2: Mangueira de saída acoplada a régua para medição de bolhas

Para analisar com mais detalhe a estrutura é utilizado um microscópio Leica S8AP0 com câmara digital de alta definição acoplada, Leica EC3.

5.2. Resultados - Gerador de microbolhas simples

5.2.1. Fabricação

Numa primeira fase, optou-se por desenvolver o gerador de bolhas simples com a janela de visualização das bolhas. Aplicando os parâmetros de fabricação definidos na secção 4.5 deste trabalho, obteve-se um bom resultado na definição da estrutura final.

Sobre a janela de visualização pretendia-se sobrepor uma camada de material transparente de uma forma prática que não afetasse a formação das bolhas comprometendo por sua vez os resultados teóricos esperados.

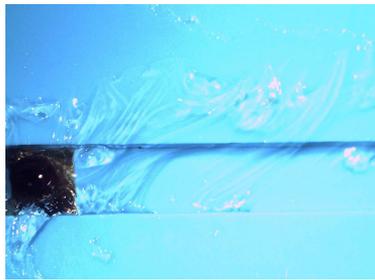
A opção usualmente utilizada em LTCC para colagem de vidro é relativamente complexa. Exige a aplicação de uma primeira camada uniforme de pasta vítrea que depois de sinterizada é colada a uma camada de vidro por aplicação de plasma de oxigénio com uma pequena de PDMS a intermediar a pasta vítrea e o vidro. Esta técnica, para além de complexa e morosa, acrescentaria uma pequena altura de canal na região de formação da bolha o que é extremamente indesejável para uma boa estimativa da geometria da junção.

Nessa medida optou-se por, numa primeira tentativa, colar uma película autocolante de um plástico extremamente resistente usado em aplicações laboratoriais de

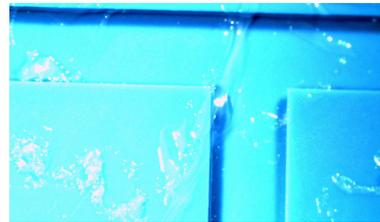
PCR¹

A simples aplicação de uma película autocolante seria de extrema utilidade na medida que tornaria extremamente rápida a colagem de uma camada transparente e não limitaria as dimensões definidas na janela de visualização das bolhas.

Colada a película, verificou-se que a cola presente no autocolante afetava bastante o regime laminar do líquido na região da junção afetando por sua vez a formação das bolhas. A fim de resolver essa situação, decidiu-se tentar remover a cola nessa região fazendo passar álcool ou acetona pelos microcanais com um fluxo relativamente baixo. Os resultados dessa tentativa estão ilustrados nas Figuras 5.3a e 5.3b.



(a) Resultados junto da saída do canal principal.



(b) Resultados na região de junção em T dos dois canais.

Figura 5.3: Resultados da tentativa de remoção de cola com álcool isopropílico. Ambos os canais com largura de 2mm e $648\mu\text{m}$ de profundidade.

Com a aplicação da acetona os resultados foram interessantes na medida que se conseguiu de facto remover a cola a longo dos microcanais.

No entanto, mesmo fazendo passar acetona durante longos períodos, a remoção da cola não foi suficiente para que a formação das bolhas não fosse interferida. O longo período de tempo na remoção desta cola também foi decisivo para se ter abandonado esta solução. No entanto, achou-se interessante a referência a esta experiência e respetivos resultados na medida que, a ser solucionada esta questão, ela seria extremamente útil para futuras aplicações microfluídicas em que interessa a visualização da dinâmica fluídica dentro dos canais.

A outra solução encontrada foi a colagem de uma lamínula de vidro sobre a janela de visualização. Esta possibilidade acrescenta desde logo uma limitação relativamente às dimensões da janela de visualização que não deverá ser maior que as dimensões da lamínula. As lamínulas disponíveis eram quadrangulares com 22mm

¹PCR (do inglês Polymerase Chain Reaction) é um método de amplificação de DNA sem uso de um organismo vivo.

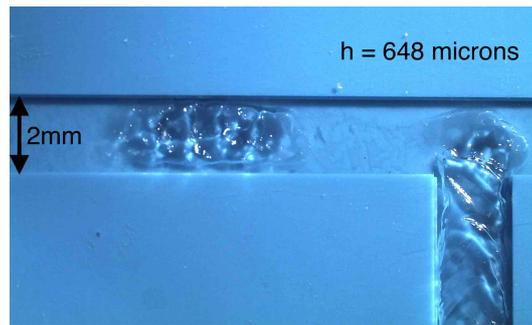


Figura 5.4: Formação de bolhas após tentativa de remoção de cola com acetona

de lado no que esta limitação foi tida em consideração na hora de projetar a janela de visualização.

Tentou-se em primeiro colar a lamínula de vidro com Araldite que se revelou inapropriada devido à sua elevada viscosidade. A utilização de super cola, Super Bonder, foi a solução encontrada para o problema.

A elevada fluidez da super cola, rápida secagem e resistividade à água permitiram que a rápida colagem da lamínula de vidro. Após a colagem, coloca-se o dispositivo durante cerca de 5 minutos a uma temperatura de 60°C para garantir a completa secagem da cola e deixa-se passar por breves instantes um pouco de álcool isopropílico para remover vestígios de cola seca que prejudicam a visualização dos canais. Os resultados podem ser vistos na Figura 5.5

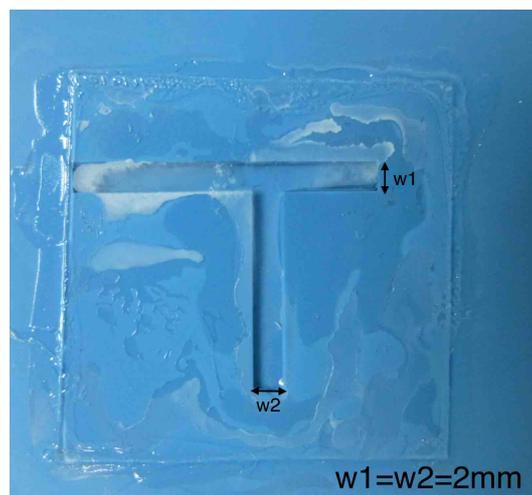


Figura 5.5: Vidro colado sobre janela de visualização seguida de limpeza de canal canal com álcool isopropílico

Com esta colagem tornou-se possível uma boa visualização da formação de bolhas, com inexistência de fugas de líquido entre o canal e a lamínula demonstrando assim

a eficácia da aplicação desta técnica.

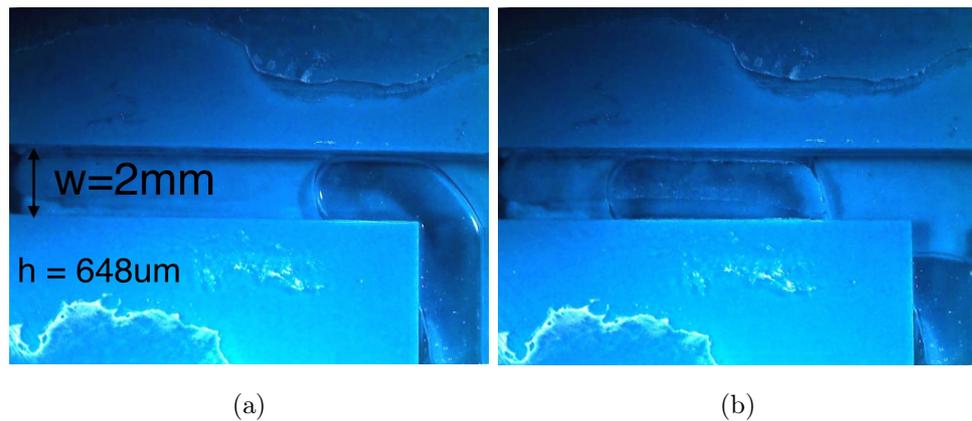


Figura 5.6: Visualização do momento antes, (a), e momento logo após formação de uma bolha, (b), sem qualquer perturbação visível ou fuga de líquido.

Fabricou-se também um segundo gerador simples com as mesmas dimensões do anterior só que sem a janela de visualização envolvendo os mesmos métodos de fabricação em LTCC.

5.2.2. Resultados experimentais

A fim de validar o modelo teórico utilizado, aplicou-se o aparato experimental indicado em 5.1 e obteve-se os resultados apresentados na Figura 5.7

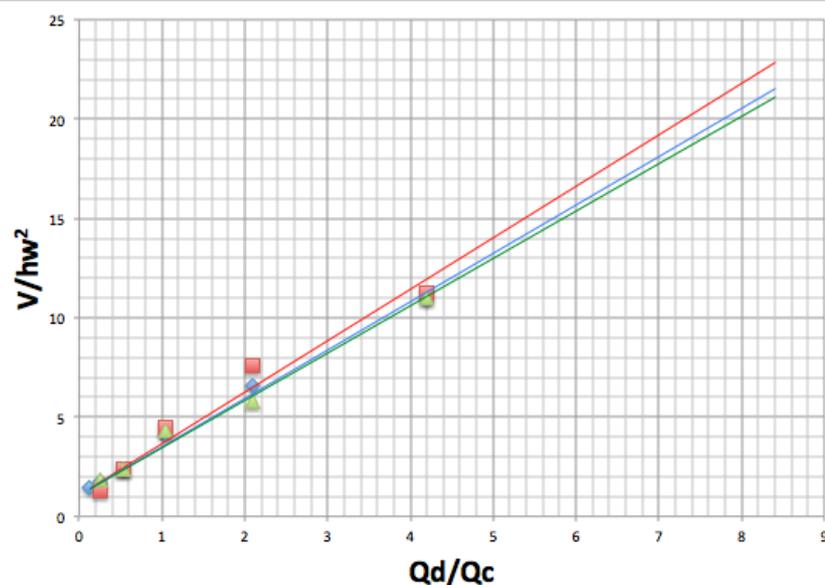


Figura 5.7: Gráfico de 3 curvas obtidas após testes para três condições diferentes de Q_d . Azul: $Q_d = 83.33\mu\text{L}/\text{min}$; Vermelho: $Q_d = 166.67\mu\text{L}/\text{min}$; Verde: $Q_d = 250\mu\text{L}/\text{min}$

As curvas obtidas denotam uma relação linear dos parâmetros medidos. Experimentalmente verificou-se que a bolha mínima para os três regimes de fluxo Q_d se situava um pouco abaixo de $3\mu\text{L}$ daí ter-se admitido o valor esperado de $2.77\mu\text{L}$ como o valor de interseção do eixo das ordenadas na hora de fazer a regressão linear. Por regressão linear e tendo em conta a equação 2.2 que prevê essa relação linear determina-se α e coeficiente de determinação R^2 para cada caso sendo que $\frac{V_{fill}}{hw^2}$ se assumiu igual ao valor teórico. Esses resultados são apresentados na Tabela 5.1.

	$Q_d = 83.33\mu\text{L}/\text{min}$	$Q_d = 166.67\mu\text{L}/\text{min}$	$Q_d = 250\mu\text{L}/\text{min}$
α	2.43	2.59	2.35
R^2	0.991	0.965	0.987

Tabela 5.1: Tabela com resultados obtidos dos testes do gerador de microbolhas simples

Aquando a medição do tamanho das bolhas garantiu-se que o gerador de bolhas estava colocado de forma nivelada, que a relação de fluxo injetado e RPM da bomba peristáltica era devidamente determinada, que não havia qualquer tipo de bolha a ser injetada no canal de entrada de líquido e que, antes de se efetuar a medição do tamanho de bolhas de uma nova configuração de fluxos, se esperava por um período de cerca de 1 minuto para dar tempo de estabilização do processo de formação de bolhas. Estes cuidados foram tidos em conta em todas medições a fim de garantir as mesmas condições em todas as medições.

O cálculo do tamanho de bolha para um dada configuração de fluxos foi determinado a partir da média aritmética do tamanho de 5 bolhas consecutivas. Só se consideraram bolhas formadas antes de entrar em contacto com a saída do canal principal que corresponde a um volume máximo de sensivelmente $17\mu\text{L}$ o que corresponde a um comprimento máximo de 13mm.

Para iniciar a produção de bolhas verificou-se que é importante injetar primeiro o ar através da bomba de infusão, esperar um tempo suficiente para que o ar entre nos canais para de seguida se ligar a bomba peristáltica para inserção do líquido. Não fazendo isso, o líquido pode acabar por entrar pelo tubo de inserção de líquido e comprometer a entrada de ar no dispositivo, principalmente para vazões pequenas de ar.

Verificou-se que era difícil reunir condições para manter a produção de bolhas estável. As bolhas de ar apresentaram uma elevada susceptibilidade de se quebrarem

na saída do dispositivo, nas interconexões de mangueiras ou mesmo no interior das mesmas, principalmente em regiões que apresentavam pequenos resíduos (poeiras ou outros elementos depositados). Quando aplicados elevados fluxos produziam-se bolhas ora pequenas (dentro do esperado) ou bolhas muito maiores. Nos cálculos assumiu-se somente o momento em que o tamanho das bolhas estabilizavam.

5.2.3. Análise de resultados

Os resultados obtidos comprovam a dependência linear do tamanho da bolha com a razão entre os fluxos Q_d e Q_c . Estes resultados provaram ser possível prever o tamanho de bolhas de ar produzidas para um dado fluxo de líquido variando somente o fluxo de ar introduzido.

Independentemente do fluxo de líquido aplicado, provou-se experimentalmente que o tamanho da bolha depende somente da razão entre o fluxo de líquido e fluxo de ar introduzido e que a bolha mínima produzida depende da geometria da junção o que vai ao encontro do esperado teoricamente.

As curvas obtidas experimentalmente apresentam um α de $2,46 \pm 5\%$. Este resultado apresenta uma grande importância pois verifica-se que, quando reunidas as condições, conseguimos controlar o tamanho da bolha produzida. A dependência linear é verificada e apresentou um α bem previsível com um erro associado de cerca de 5%. Apesar do erro pequeno devemos lembrar que estas regressões ignoram a incerteza associada à determinação do tamanho de bolha na hora da medição.

O tamanho de bolha foi determinado a partir do seu comprimento dentro da mangueira. O erro associado a essa medição é de cerca de 1mm (0,5 mm início e 0,5mm fim da bolha) o que introduz um erro de $1.33\mu\text{L}$. Se considerarmos que as bolhas medidas tinham sensivelmente $30\mu\text{L}$ e $3\mu\text{L}$, na hora da medição temos um erro associado que vai de 4%, para bolhas maiores, a 44% para bolhas menores.

O tamanho das bolhas foram calculados a partir da média de 5 bolhas consecutivas. Nesta experiência foi difícil reunir condições para que as bolhas apresentassem uma polidispersividade aceitável. Quando verificadas essas condições, calculou-se o tamanho médio das bolhas. O desvio da média rondava sempre cerca de 0,5mm o que introduz também um erro que é considerável quanto menor o tamanho das bolhas medido.

Se considerarmos o valor exato o valor teórico de $\alpha = 2,13$, este resultado experimental apresenta um erro relativo de 15%.

Tudo leva a crer que o modelo teórico adotado está correto sendo que o elevado erro associado ao cálculo de α relativamente ao previsto teoricamente poderia ser ultrapassado se os métodos de medição fossem mais precisos e se arranjasse forma de as bolhas não se afetarem aquando a entrada na mangueira e passagem nas interconexões.

A ligação da saída do dispositivo à mangueira é feita por um pequeno conector em metal como indica a Figura 5.8. Acredita-se que a grande área da base que liga este conector à saída do dispositivo dificulte o transporte de pequenas bolhas sem que estas se acumulem nessa região e que o fluxo de líquido interfira no seu transporte.

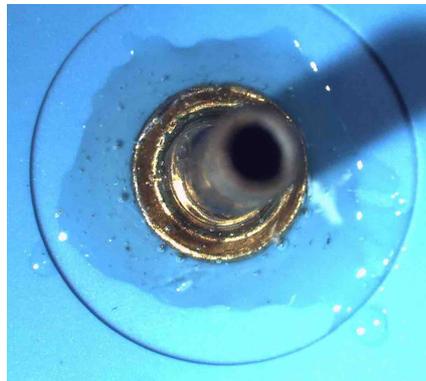


Figura 5.8: Foto do conector de ligação do dispositivo à mangueira

O processo de medição poderia ser melhorado utilizando uma mangueira de menor diâmetro, calculando o comprimento de bolha utilizando um microscópio de alta resolução com câmara de alta velocidade acoplada, utilizando uma única mangueira sem qualquer tipo de interconexão ou estreitando o canal de saída por forma a que as bolhas pequenas entrem imediatamente na ligação para a mangueira.

5.3. Resultados - Gerador de microbolhas triplo

5.3.1. Fabricação

Aplicando os mesmos parâmetros usados no dispositivo anterior, desenvolveu-se o gerador de bolhas triplo com uma janela de visualização de bolhas utilizando uma lamínula de vidro. Após colagem da lamínula e posterior limpeza com álcool isopropílico obteve-se a estrutura final presente na Figura 5.9



Figura 5.9: Foto do gerador de bolhas triplo fabricado com janela de visualização de formação de bolhas antes de ser limpo com álcool

A fim de se testar uma junção de cada vez, tapou-se os dois canais de entrada de ar a não serem utilizados com uma pedaço de mangueira dobrada como indica a Figura 5.10.

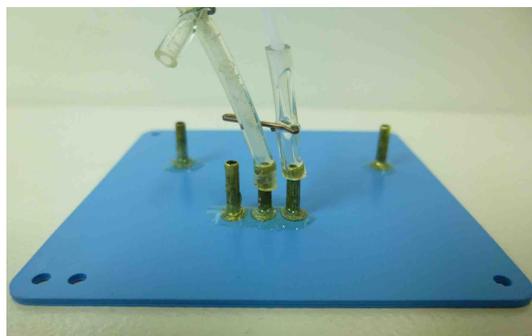


Figura 5.10: Entradas de ar no gerador triplo com duas entradas fechadas com mangueiras dobradas.

5.3.2. Resultados experimentais

Estudando a junção de 2mmx2mm que tem mesmas dimensões que a junção do gerador de bolhas simples, obtiveram-se péssimos resultados de polidispersividade de bolhas. Muito piores que os obtidos no gerador de bolhas simples. Bolhas extremamente irregulares e de espaçamento impreciso. Pela janela de visualização era possível verificar que com a utilização de água o ar contido nas junções inutilizadas acoplava por vezes nas bolhas em formação. Esta polidispersividade foi resolvida melhorando o canal de saída e usando álcool isopropílico em vez de água. Também

Apêndice 5 Análise de resultados experimentais

se teve o cuidado de, antes de se tapar os canais inutilizados, se encher os mesmos de líquido e só depois colocar a mangueira de forma a não restar qualquer ar dentro do canal que se pudesse acoplar à bolha formada.

Segundo a literatura a única mudança introduzida pelo álcool que pudesse afetar o comportamento do gerador de bolhas seria relativamente ao valor de ε .

Modificou-se o canal de saída concebendo um segundo dispositivo igual só que com uma saída arredondada com diâmetro de sensivelmente 1,5mm para o encaixe de um tubo de vidro.

Como foi referido, os resultados de polidispersividade foram muito satisfatórios aquando a mudança de água para álcool. A diminuição do tamanho do canal de saída e acoplamento direto sobre um tubo de vidro tornaram possível a formação e transporte de pequenas bolhas para fluxos elevados, o que era bem irregular com as geometrias anteriores mesmo utilizando álcool. Na fotografia da mangueira da Figura 5.11 pode-se visualizar essa melhoria.

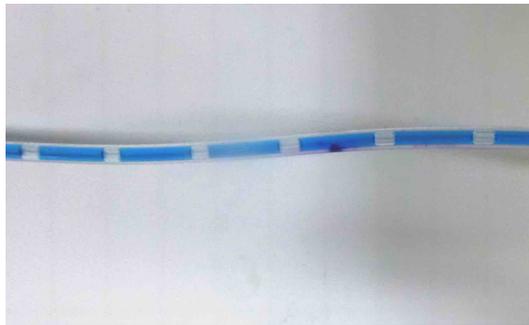


Figura 5.11: Fotografia de bolhas sucessivas na mangueira de saída do gerador de bolhas triplo com utilização de álcool isopropílico

Na junção $w_c = 2mm|w_d = 2mm$ e $w_c = 2mm|w_d = 1.5mm$, a sua geometria leva a que as bolhas possam colapsar em dois momentos distintos devido à contração do canal principal, como exemplifica a Figura 5.12.

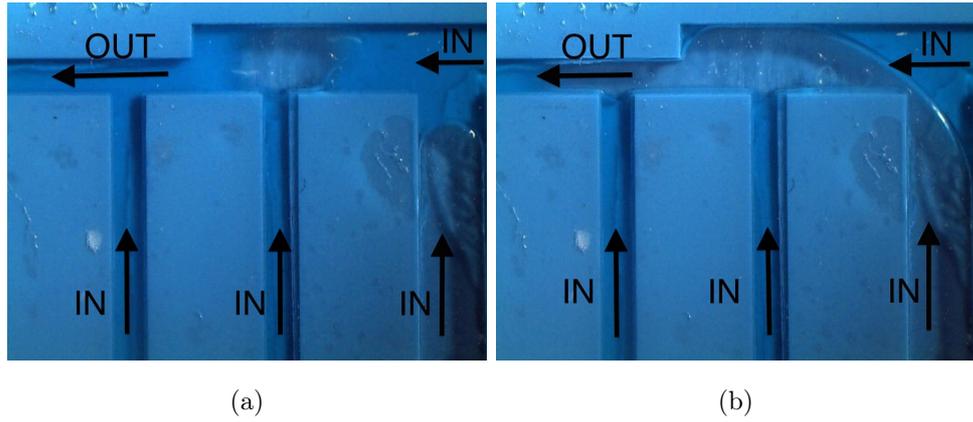


Figura 5.12: Fotografia de uma bolha a formar-se antes da contração do canal principal (a) e depois (b). Junção correspondente com parâmetros $w_c = 2mm | w_d = 2mm$

Aplicou-se o aparato experimental indicado em 5.1 e estudou-se o comportamento das 3 junções. Obteve-se os resultados apresentados na Figura 5.13

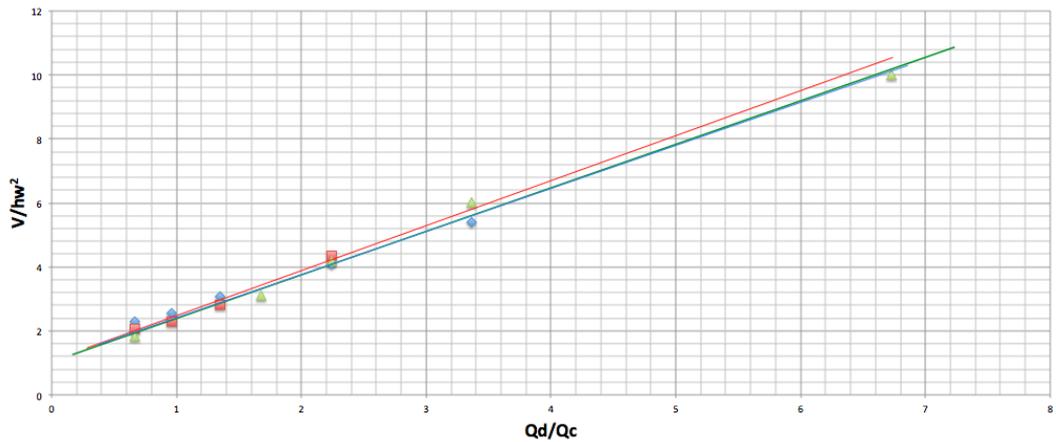


Figura 5.13: Gráfico das três curvas obtidas para as três junções do gerador triplo aplicando $Q_d = 166.67\mu L/min$ e Q_c de 50 a $800\mu L/min$. Azul: junção $w_c = 2mm | w_d = 2mm$; Vermelho: junção $w_c = 2mm | w_d = 1.5mm$; Verde= junção $w_c = 1.5mm | w_d = 1.5mm$

À semelhança do anterior, os resultados experimentais justificaram a admissão $\frac{V_{fill}}{hw^2}$ iguais aos valores teóricos como valores de interseção do eixo das ordenadas na hora de fazer a regressão linear para cada caso.

De notar que nas curvas obtidas podemos distinguir a relação linear para valores de $\frac{Q_d}{Q_c}$ inferiores e superiores a sensivelmente 0.6. Esse fenômeno não pode ser verificado na terceira curva devido às dimensões muito reduzidas das bolhas produzidas nestas condições de fluxo de líquido elevado.

Apêndice 5 Análise de resultados experimentais

Por regressão linear, considerando somente os valores para $\frac{Q_d}{Q_c} > 0.6$ e tendo em conta a equação 2.2 que prevê essa linearidade determinam-se as variáveis α e R^2 correspondente para posterior comparação com os resultados esperados. Esses resultados são apresentados na Tabela 5.2.

	$w_c = 2mm w_d = 2mm$	$w_c = 2mm w_d = 1.5mm$	$w_c = 1.5mm w_d = 1.5mm$
α	1.35	1.40	1.36
R^2	0.965	0.982	0.993

Tabela 5.2: Tabela com resultados obtidos dos testes do gerador de microbolhas triplo

Uma questão importante neste novo dispositivo era saber em que medida a presença de dois canais adjacentes a um primeiro afetariam o processo de formação da bolha. Podendo ser visualizado em tempo real todo o processo de formação de bolha pôde-se observar que, com a utilização de álcool isopropílico, as bolhas, para os fluxos testados, ignoram esses canais seguindo sem qualquer resistência pelo canal principal até à saída. Nessas duas junções o canal sofre simplesmente um pequeno alargamento devido ao menisco criado pela tensão entre a superfície livre do líquido e o ar enclausurado na junção inativa, como ilustra a Figura 5.14

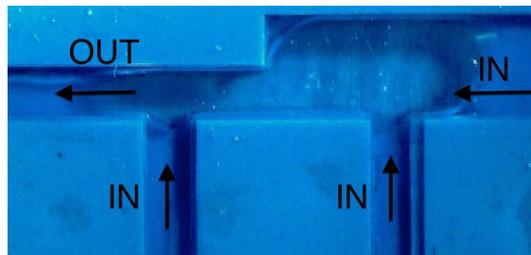


Figura 5.14: Fotografia durante o processo de formação de bolha na junção $w_c = 2mm | w_d = 2mm$.

Uma das contrapartidas da utilização do álcool ao invés de água foi que, com o álcool, se formavam pequenas bolhas dentro da mangueira de entrada aquando a sua passagem pela bomba peristáltica. As bolhas eram de tamanho muito pequeno mas ainda assim tiveram de ser consideradas aquando os testes.

Perante isto, dado que era possível visualizar a formação das bolhas, acompanharam-se unicamente as bolhas formadas sem qualquer introdução adicional de bolha indesejável, desde a junção até à mangueira de saída, medindo-a o seu tamanho de

seguida.

5.3.3. Análise de resultados

Perante os resultados verifica-se novamente uma relação linear do tamanho da bolha formada com a grandeza $\frac{Q_d}{Q_c}$. Os resultados para α aproximam-se muito do esperado para a junção $w_c = 2mm|w_d = 1.5mm$ que era de 1.5. A dita junção mesmo, apresentou um α de 1.45 que corresponde um erro de 3.3% que é bem aceitável, considerando os erros associados ao procedimento experimental. Enquanto isso, os resultados das restantes duas junções foram bem abaixo do esperado, o que denota uma influência da contração da geometria sobre o processo de formação das bolhas.

No modelo teórico não é considerado uma contração do canal. Esta contração do canal leva a que, passagem do líquido para um canal de menores dimensões, precipite o momento de ruptura da bolha nas outras duas junções resultando num valor α menor que o esperado para uma junção em T simples com a mesma geometria.

No caso da primeira junção $w_c = 2mm|w_d = 2mm$, supõe-se que, a partir do momento que a bolha entra no canal de menores dimensões, a tensão aplicada pelo líquido sobre a bolha de ar aumenta mais rápido que em condições normais o que leva ao colapso da bolha mais cedo que o previsto, daí a diminuição do α .

Já na junção $w_c = 1.5mm|w_d = 1.5mm$ onde se esperaria um α de 1.96, mesmo sem a apresentação de uma posterior contração de canal apresenta uma diminuição do seu α relativamente grande. Isto indica que o formato obtuso da contração do canal principal leve possivelmente a uma alteração no regime laminar (aumentando a turbulência) do fluxo de líquido antecipando a formação da bolha.

Relativamente às bolhas de diferentes tamanhos que por vezes se formavam verificava-se que as bolhas mais pequenas eram geralmente metade das bolhas de maiores dimensões. O tamanho esperado para a bolha era sempre a de maiores dimensões. Isto leva a crer que de alguma forma a bolha quebrava depois de formada ou então quebrava antes de se formar totalmente. O facto de a bomba de líquido ser peristáltica poderia explicar o facto de ser mais visível essa quebra periódica de bolha para fluxos menores de líquido em que, pelo facto de a bomba ser peristáltica, o período entre bombeamentos sucessivos é mais alargado levando a que o fluxo não seja tão contínuo quanto para rotações mais elevadas.

A utilização de álcool não abre questões de adequação ao modelo em que se baseia o trabalho. Esse trabalho inclusivamente valida o seu modelo de formação de

bolhas em junções T, analisando bolhas de água formadas em óleo e bolhas de ar formadas em fluxo contínuo de etanol. Ainda assim, não deixa de ser interessante verificar-se que, apesar de a literatura afirmar que a formação das bolhas não depende da viscosidade do líquido, a regularidade na formação de bolhas seja tão diferente usando álcool ou água. É de interesse constatar se este efeito não dependerá de alguma maneira da rugosidade ou outra característica física do LTCC.

Estes resultados demonstram também que uma estrutura deste gênero não permite produzir uma maior variedade de bolhas aplicando o mesmo regime de fluxos da forma que foi feito. Seria interessante investigar até que ponto a causa disso será da proximidade entre junções ou de ter junções com previsão de α tão semelhantes.

Caracterização do removedor de bolhas

6.1. Preparação

Para proceder à caracterização do removedor foi necessário retirar a membrana de PTFE usada e substituir por uma semelhante ainda sem uso. Depois de retirada a membrana pode-se visualizar na Figura 6.1 que ao redor da câmara de aprisionamento de bolha o removedor tem uma série de furos. Estes furos foram projetados para auxiliar a colagem da membrana com PTFE com PDMS oferecendo suporte.

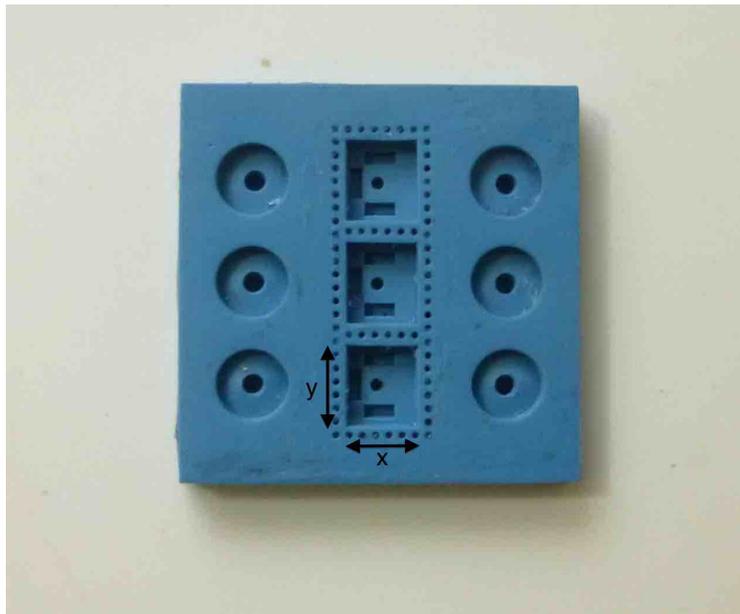


Figura 6.1: Foto do removedor de bolhas sem conectores e membrana PTFE. Câmara de aprisionamento com dimensões: $x= 4.73\text{mm}$, $y= 5.33\text{mm}$ e $864\mu\text{m}$ de profundidade

O método de colagem é efetuado com uma pequena camada de PDMS, Sylgard 184 da Dow Corning, preparado com 20% de agente de cura. Depois de colada a membrana, o dispositivo é colocado a curar numa estufa a 60°C durante aproximadamente 4h.

Para a caracterização do removedor de bolhas teve de se desenvolver um novo

gerador de bolhas. A fim de projetar a referida estrutura definiu-se que esta deve ser capaz de produzir bolhas de tamanho mínimo de $2\mu\text{L}$, logo $w_c=1.75\text{mm}$. Também se estipulou que, numa condição limite de $\frac{Q_d}{Q_c}=10$, a bolha será de $25\mu\text{L}$. Com isto, o α correspondente deverá ser de sensivelmente 2.3, que para $w_c=1.75\text{mm}$ corresponderá $w_d \approx 2\text{mm}$.

6.2. Resultados experimentais

6.2.1. Gerador de bolhas

Depois de fabricado o gerador de bolhas, este foi caracterizado a fim de saber qual o α obtido na prática. À semelhança do que foi feito em 5.2, o gerador de bolhas foi testado para dois fluxos Q_d : $166.67\mu\text{L}/\text{min}$ e $333.33\mu\text{L}/\text{min}$ mas desta vez com utilização de álcool isopropílico ao invés de água. As relações obtidas para os dois casos coincidiram em quase todos os pontos com muito boa regularidade. A bolha mínima obtida coincidia com o esperado teoricamente no que na regressão linear se definiu 1.05 como a interseção com o eixo das ordenadas. Como se pode ver na Figura 6.2 a relação apresenta uma muito boa linearidade com α correspondente de 2.013.

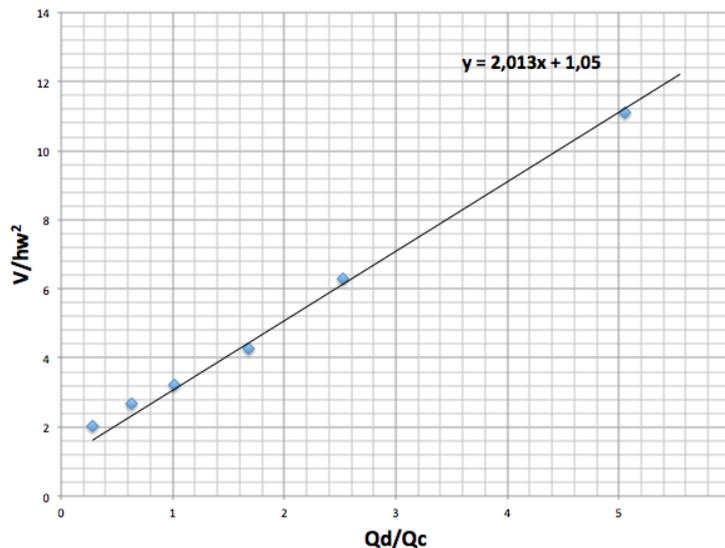


Figura 6.2: Resultados obtidos para o gerador de bolhas final com especificações: $w_d = 2\text{mm}$, $w_c = 1.75\text{mm}$ e $h = 11\text{mm}$ aplicando Q_d de $166.67\mu\text{L}/\text{min}$ e $333.33\mu\text{L}/\text{min}$ com Q_c até $1\text{mL}/\text{min}$

Com um erro relativo de 13% do α de 2.3 esperado teoricamente o mais importante foi verificar a predizibilidade do tamanho das bolhas resultado da sua boa

linearidade. Este erro pode ser explicado pelos erros associados às medições ou pequenas diferenças nas dimensões obtidas dos canais. Um exemplo disso seria o canal principal ter ficado relativamente menos profundo devido a aplicação de uma pressão demasiado elevada na hora de laminar ou ter ficado com uma largura w_c menor que o esperado.

6.2.2. Removedor de bolhas

O dispositivo não integrado para remoção de bolhas é composto por três câmaras. Durante a caracterização foram testadas duas câmaras que obtiveram resultados distintos.

Na primeira câmara verifica-se que aplicando de até 15mL/h de ar o dispositivo consegue remover com sucesso todas as bolhas para fluxos até 2.3mL/min com bolhas mínimas de $2\mu\text{L}$. Como indicado na secção de Metodologia na página 36 as bolhas testadas vão desde a bolha mínima determinada pela condição limite e registada no gráfico ($2\mu\text{L}$) a bolhas sucessivamente maiores resultado da diminuição sucessiva do fluxo de líquido ainda na mesma condição para fins de despiste. Para fluxos de ar maiores, a relação diminui linearmente atingindo o máximo de remoção de ar de 60mL/h, aquando a ausência de fluxo de líquido. Estes resultados podem ser interpretados pelo gráfico ilustrado na Figura 6.3.

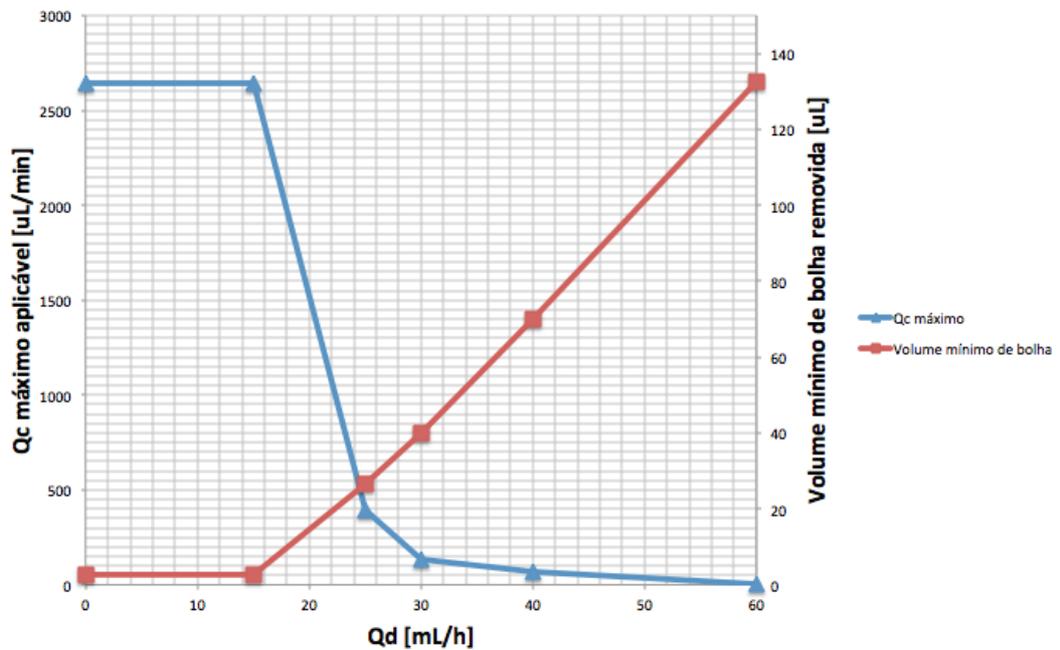


Figura 6.3: Primeira caracterização de removedor de bolhas

Já na segunda câmara foi possível remover todas as bolhas aplicando fluxo má-

Apêndice 6 Caracterização do removedor de bolhas

ximo de 2.3mL/min, para fluxos de ar de até 60mL/h. À semelhança do caso anterior, a partir dessa condição, aumentando o fluxo de ar as bolhas só são removidas reduzindo o fluxo de líquido. O fluxo máximo de remoção de ar na segunda câmara é de 80mL/h que, à semelhança do caso anterior, coincide com a interseção da linha azul com o eixo das abcissas, isto é, condição em que o fluxo de líquido é inexistente. Os resultados estão ilustrados na Figura 6.4.

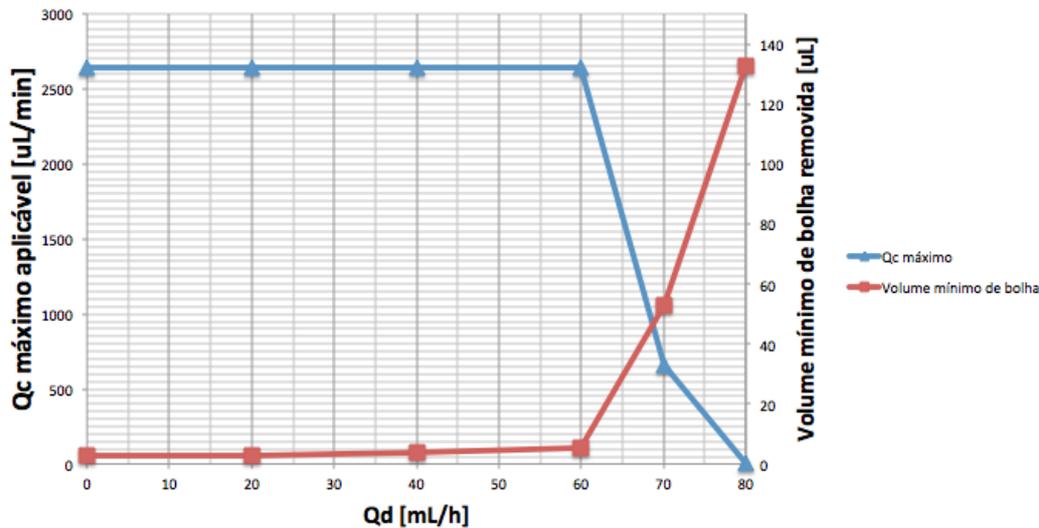


Figura 6.4: Segunda caracterização de removedor de bolhas

Também se realizaram alguns testes de stress a fim de saber quais os limites de fluxo de líquido aplicável que pudessem levar ao vazamento de líquido através dos poros da membrana. Mesmo aplicando fluxos extremamente elevados de líquido na ordem dos 4mL/min aliados a fluxos de 1mL/min de ar, durante sensivelmente 1 minuto, as membranas se mantinham intactas sem indícios de vazamento através dos seus poros.

Vazamentos de líquido em redor do dispositivo podem chegar junto da membrana e assim obstruir os seus poros. É portanto importante ficar atento à membrana, garantindo que esta se mantém seca durante todo o processo pois tal poderá comprometer o seu bom funcionamento.

6.3. Análise de resultados

Durante a caracterização conclui-se que o tamanho mínimo da bolha removida não é determinante para este caso. As análises requerem que se removam bolhas com volume mínimo de 3µL e o removedor de bolhas apresentou muito boa capa-

cidade de aprisionamento de bolhas pequenas dessa dimensão. Não foi em algum momento visualizado uma bolha dessa dimensão a escapar isoladamente da câmara de aprisionamento.

Pelos resultados obtidos podemos verificar que a capacidade máxima de remoção de ar em cada uma das membranas é distinta. Por forma a entender melhor a distinção entre as duas membranas analisaram-se as duas câmaras testadas mais de perto como ilustra a Figura 6.5.

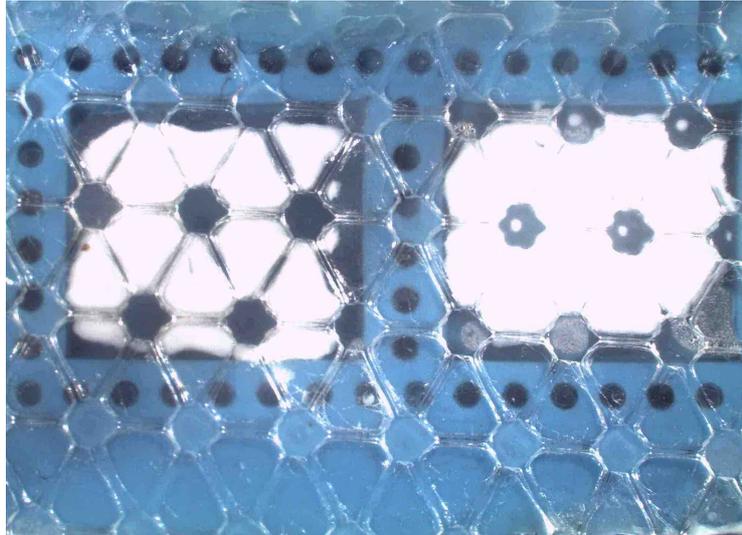


Figura 6.5: Fotografia das duas câmaras do removedor de bolhas. Primeira câmara testada à esquerda e segunda à direita. Membrana de PTFE FALP04700 de $150\mu\text{m}$ de espessura, poros com $1\mu\text{m}$ de diâmetro e sensivelmente $36\text{poros}/\text{cm}^2$.

Como se pode ver na Figura 6.5, as duas câmaras diferem no número de poros expostos ao ar no interior da câmara. A fim de verificar quantos poros trabalhavam efetivamente na remoção de ar em cada caso, foram realizados testes de remoção de ar enquanto se colocou uma fina camada de água sobre a membrana. Enquanto na primeira câmara à esquerda, se distinguiam $5/6$ pontos de formação de bolhas resultado da saída de ar pelos poros, na segunda distinguiam-se $7/8$.

Esta constatação é interessante se considerarmos os fluxos máximos de ar capazes de remover cada uma. Se os associarmos ao número de poros verificamos que a capacidade de remoção de ar é proporcional ao número de poros com uma capacidade de remoção de sensivelmente $10\text{mL}/\text{h}$ de ar por cada poro exposto.

Esta relação levanta também uma questão interessante relativamente à determinação da eficiência na remoção das bolhas. Geralmente, esta é associada à área da membrana, mas este caso em particular comprova que mesmo aplicadas iguais áreas

Apêndice 6 Caracterização do removedor de bolhas

de membrana, os removedores de bolhas têm desempenhos diferentes devido ao posicionamento dos poros. Em resposta a isto, neste trabalho definimos que o presente dispositivo apresenta então uma eficiência de remoção de sensivelmente 10mL/h, i.e 166.67 μ L/min por poro.

Considerações finais

No decorrer deste trabalho foram apresentadas as problemáticas levantadas pela microfluídica no campo da produção e remoção de microbolhas. Depois de analisadas sucintamente as técnicas com vista ao levantamento comparativo das suas características propuseram-se possibilidades de categorização de modo a facilitar a forma de se referir a uma dada técnica. Com isto, explorou-se um pouco a necessidade de uma categorização coerente das técnicas existentes para remoção de microbolhas. No seguimento da categorização das técnicas de remoção de microbolhas determinaram-se os parâmetros que qualificam a performance de um dado removedor de bolhas assim como a metodologia experimental para os determinar.

Definiu-se portanto uma proposta para um método experimental de caracterização de todo e qualquer removedor de bolhas. Esta proposta sugere que os parâmetros mínimos de sistemas de remoção de bolhas devem-nos conseguir dizer qual o volume mínimo de bolha que um dado dispositivo consegue remover para um dado fluxo de líquido e fluxo total de ar correspondente. Neste trabalho procurou-se desenvolver um gráfico onde se pudessem interpretar visualmente os referidos parâmetros. Esta proposta procura contribuir para o estado de arte relevando a importância de se pensarem naqueles que são os parâmetros de performance que permitem uma comparação inequívoca entre diferentes dispositivos e num modelo para o processo experimental de caracterização para se determinarem os mesmos.

Ainda que o objetivo inicial fosse estudar e caracterizar um removedor de microbolhas, foi necessário desenvolver um segundo dispositivo. Este último exigiu um estudo prévio dos últimos desenvolvimentos em técnicas de produção controlada de microbolhas e domínio técnicas de projeto e micro-fabricação em LTCC. Grande parte do projeto debruçou-se no aprimoramento da técnica de fabricação e comparação de resultados com um modelo teórico que prevê o tamanho das microbolhas geradas em função das geometrias utilizadas. Um dos desafios era produzir um gerador de bolhas com uma janela de visualização de todo o processo de formação de bolhas na junção em T do dispositivo. Desenvolveu-se com isto um dispositivo que gera microbolhas enquanto é possível visualizar o processo de formação das mesmas

com uma técnica de acoplamento de vidro simples. Essa visualização permitiu verificar experimentalmente as etapas da formação de bolhas previstas na literatura que corroboraram com o modelo teórico onde se baseou o projeto do dispositivo.

O trabalho com LTCC foi uma experiência muito positiva que deixou explorar o potencial desta tecnologia no desenvolvimento e estudo de microestruturas para aplicação microfluídica. Neste trabalho ficam registados os passos que determinaram o projeto CAD de uma estrutura de LTCC para geração de bolhas. A documentação desses passos lógicos, que se servem do modelo teórico escolhido, pode servir de apoio para quem pretenda futuramente projetar um gerador de bolhas com a mesma base teórica ainda que com outra finalidade. O aparato experimental demonstrou-se suficiente para a o desenvolvimento dos testes. No entanto, a manipulação da bomba peristáltica exige uma recalibração sempre que se refazem os testes. Já a bomba de infusão limita o tempo de infusão contínua de ar para fluxos mais elevados e apresenta uma diferença na vazão dependendo da região de seringa onde se encontra o êmbolo. Tal exige um cuidado redobrado na hora da experimentação a fim de não prejudicar a formação contínua de bolhas de igual tamanho por um longo período de tempo. Uma forma de contornar estas condicionantes em futuras experimentações seria com desenvolvimento de um dispositivo de infusão de ar ou líquido com base em microbombas piezoelétricas controladas por microcontrolador e interface física com utilizador.

Após caracterizado o removedor de bolhas concluiu-se que este serve o propósito para o qual foi desenvolvido removendo com sucesso bolhas de tamanhos a partir de $2\mu\text{L}$. Testou-se o removedor aplicando fluxos de líquido de $100\mu\text{L}/\text{min}$ a $2000\mu\text{L}/\text{min}$ para várias vazões de ar introduzido sendo que, a câmara com pior prestação removeu vazões de ar de $15\text{mL}/\text{h}$ independentemente das condições de fluxo de líquido (mesmo aplicando fluxo máximo de $2000\mu\text{L}/\text{min}$) o que corresponde a uma introdução de bolhas de $2\mu\text{L}$ com muito maior frequência que o verificado em condições normais.

Já aplicando fluxos de líquido gradualmente menores as duas câmaras apresentaram respetivamente capacidade de remover fluxos maiores de ar de $60\text{mL}/\text{h}$ e $80\text{mL}/\text{h}$. Tal leva a crer que o fluxo de líquido afeta negativamente a capacidade de manter as bolhas junto da membrana para sua posterior remoção.

As diferenças nos fluxos máximos de remoção permitiram concluir que a capacidade de remoção de bolhas depende muito da membrana e a forma como esta é colocada. Isto deve-se ao facto de a densidade de poros por unidade de área da mem-

brana de PTFE utilizada não ser elevada o suficiente para se poder ignorar a posição com que esta é colocada. Em última análise, conclui-se que a remoção de ar depende sim do número de poros expostos na câmara. Cada poro contribui sensivelmente em 10mL/h no fluxo de remoção máximo obtido.

Se considerarmos que o resultado obtido foi de sensivelmente $166.67\mu\text{L}/\text{min}/\text{poro}$ e que a densidade de poros na membrana é cerca de $20\text{poros}/\text{cm}^2$ - valor extrapolado da análise da Figura 6.5 - tiramos que experimentalmente a membrana apresenta uma remoção de $3.3\text{mL}/\text{min}/\text{cm}^2$. No entanto, se analisarmos bem a Figura 6.5 verificamos que com a disposição atual dos poros da membrana é possível agregar nos mesmos 25mm^2 de membrana 9 poros o que corresponderá a uma densidade de poros efetiva de $36\text{poros}/\text{cm}^2$.

Para tirar partido das dimensões das câmaras no seu todo, a área total da abertura da câmara e o posicionamento entre cada devem-se adequar à geometria de distribuição de poros da membrana utilizada para que, na hora de colar a membrana sobre as câmaras, seja possível que esta câmara abranja o maior número possível de poros. Como referido anteriormente, isto seria o caso em que a disposição das câmaras seria tal que conseguisse abranger em cada uma delas 9 poros correspondendo por sua vez a uma capacidade de remoção de ar de sensivelmente $6\text{mL}/\text{min}/\text{cm}^2$ (considerando unicamente a área exposta da membrana). Na literatura esta particularidade não é referida importando unicamente saber a área de membrana exposta. Com este trabalho fica claro que a eficiência estudada somente em função da área não nos dá necessariamente o verdadeiro potencial de uma determinada técnica. Somente esse dado não nos permite calcular o verdadeiro potencial de remoção de ar quando se utiliza uma membrana PTFE semelhante à que foi utilizada neste trabalho em que a distribuição de poros é considerável relativamente à área de exposição da câmara.

Considerando que com as presentes geometrias se consegue um máximo de remoção de 80mL/h pode-se decidir por diminuir as dimensões da câmara para diminuir o tamanho do dispositivo por forma a que consiga englobar o número de poros que realmente acha necessário, lembrando que cada um apresenta uma capacidade de remoção de aproximadamente 10mL/h de ar.

No entanto, se as dimensões não forem um parâmetro crítico, interessa aumentar essa área de exposição e, como já foi referido, otimizar a utilização da membrana. Usar outra membrana com maior densidade de poros do mesmo tamanho também

aumentaria a capacidade de remoção de ar. Outra opção poderia ser a utilização de uma membrana com poros maiores. No entanto, Xu et al. estudaram o impacto que o aumento do tamanho do poro tem sobre a capacidade de remoção de gás. A partir desse trabalho pode-se verificar que a partir de poros a partir de $1\mu\text{m}$ o seu aumento contribuiu relativamente pouco para um aumento da capacidade de remoção de ar. Com isto, não parece que valha a pena apostar na mudança de tamanho de poro arriscando comprometer os bons resultados de vazamento de líquido através da membrana.

Aquela que parece a mudança mais importante seria na direção com que entra o fluxo líquido na câmara. Com a geometria atual o líquido entra em direção à membrana. Com isto, para fluxos mais elevados de líquido espera-se que mais facilmente este embata na membrana ocupando a região que deveria ser exclusivamente de contacto com o ar. Esta análise vai ao encontro do verificado experimentalmente em que a partir de um determinado momento é necessário reduzir o fluxo de líquido para que este deixe de afetar negativamente a remoção do ar introduzido. Uma proposta seria ao invés de injetar o líquido verticalmente, a entrada de líquido fosse lateral ao nível do canal de saída, ou seja, na base da câmara reservando a região superior para o ar.

Bibliografia

- [1] George M. Whitesides. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 442: 368–373, 7 2010. doi: 10.1038/nature05058.
- [2] Zaira. *Microlaboratórios autônomos para monitoramento de parâmetros de qualidade da água*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, São Paulo, 2009.
- [3] Volkert van Steijn, Chris R. Kleijn, and Michiel T. Kreutzer. Predictive model for the size of bubbles and droplets created in microfluidic t-junctions. *Lab Chip*, 10(19):2513–8, 10 2010. ISSN 1473-0197. doi: 10.1039/c002625e.
- [4] Piotr Garstecki, Michael J. Fuerstman, Howard A. Stone, and George M. Whitesides. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic t-junction-scaling and mechanism of break-up. *Lab Chip*, 6(3):437–46, 3 2006. ISSN 1473-0197. doi: 10.1039/b510841a.
- [5] G. F. . F. Christopher and S. L. . L. Anna. Microfluidic methods for generating continuous droplet streams. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(19): R319–R336, 10 2007. ISSN 0022-3727. doi: 10.1088/0022-3727/40/19/R01.
- [6] Todd Thorsen, Richard W. Roberts, Frances H. Arnold, and Stephen R. Quake. Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device. *Physical Review Letters*, 86(18):4163–4166, 4 2001. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.86.4163.
- [7] Joo H. Kang, Yu Chang Kim, and Je-Kyun Park. Analysis of pressure-driven air bubble elimination in a microfluidic device. *Lab on a Chip*, 8(1):176–178, 12 2007. ISSN 1473-0189. doi: 10.1039/B712672G.
- [8] Iga Martyna Hofman, Karina Ziolkowska, Artur Dybko, and Zbigniew Brzózka. An integrated gas removing system for microfluidic application. design and evaluation. *Challenges of Modern Technology*, 4, 2013.

- [9] Conrad Lochovsky, Sanjesh Yasotharan, and Axel Günther. Bubbles no more: in-plane trapping and removal of bubbles in microfluidic devices. *Lab Chip*, 12(3):595–601, 2 2012. ISSN 1473-0189. doi: 10.1039/c1lc20817a.
- [10] Edward Kang, Dae Ho Lee, Chang-Beom . B. Kim, Sung Ju Yoo, and Sang-Hoon . H. Lee. A hemispherical microfluidic channel for the trapping and passive dissipation of microbubbles. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 20(4):045009, 4 2010. ISSN 0960-1317. doi: 10.1088/0960-1317/20/4/045009.
- [11] Jie Xu, Regis Vaillant, and Daniel Attinger. Use of a porous membrane for gas bubble removal in microfluidic channels: physical mechanisms and design criteria. *Microfluidics and Nanofluidics*, 9(4-5):765–772, 10 2010. ISSN 1613-4982. doi: 10.1007/s10404-010-0592-5.
- [12] Changchun Liu, Jason A. Thompson, and Haim H. Bau. A membrane-based, high-efficiency, microfluidic debubbler. *Lab Chip*, 11(9):1688–93, 5 2011. ISSN 1473-0189. doi: 10.1039/c1lc20089e.
- [13] Daming Cheng and Hongrui Jiang. A debubbler for microfluidics utilizing air-liquid interfaces. *Applied Physics Letters*, 95(21):214103, 2009. ISSN 00036951. doi: 10.1063/1.3263944.
- [14] H. B. Cheng and Y. W. Lu. Application of nanostructure on bubble trapping and degassing. In *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXVII), 2013 Transducers & Eurosensors XXVII: The 17th International Conference on*, pages 1290–1293. IEEE, 2013.
- [15] Harald van Lintel, Guillaume Mernier, and Philippe Renaud. High-throughput micro-debubblers for bubble removal with sub-microliter dead volume. *Micro-machines*, 3(4):218–224, 3 2012. ISSN 2072-666X. doi: 10.3390/mi3020218.
- [16] D. Eddington. Chips & tips: In-line microfluidic bubble trap. *Lab Chip*). http://www.rsc.org/Publishing/Journals/lc/bubble_trap.asp. Accessed, 25, 2008.
- [17] Alison M. Skelley and Joel Voldman. An active bubble trap and debubbler for microfluidic systems. *Lab Chip*, 8(10):1733–1737, 8 2008. ISSN 1473-0189. doi: 10.1039/B807037G.

- [18] L. J. Golonka. Technology and applications of low temperature cofired ceramic (ltcc) based sensors and microsystems. *Bull Polish Acad Sci Tech Sci*, 54(2), 2006.
- [19] W. Kinzy Jones, Yanqing Liu, Brooks Larsen, PENG Wang, and Marc Zampino. Chemical, structural and mechanical properties of the ltcc tapes. In *PROCEEDINGS-SPIE THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING*, pages 669–674. International Society for Optical Engineering; 1999, 2000.
- [20] Abhay Vasudev, Ajeet Kaushik, Kinzy Jones, and Shekhar Bhansali. Prospects of low temperature co-fired ceramic (ltcc) based microfluidic systems for point-of-care biosensing and environmental sensing. *Microfluidics and Nanofluidics*, 14(3-4):683–702, 3 2013. ISSN 1613-4982. doi: 10.1007/s10404-012-1087-3.
- [21] Francisco M. Ramos, Carlos López-Gándara, Albert Cirera, and Joan R. Morante. Monolithic ceramic technology for sensing devices. In *Electron Devices, 2009. CDE 2009. Spanish Conference on*, pages 293–296. IEEE, 2009.
- [22] M. Farhan Shafique and Ian D. Robertson. Rapid prototyping of ltcc microwave circuits using laser machining. In *Microwave Symposium Digest, 2009. MTT'09. IEEE MTT-S International*, pages 469–472. IEEE, 2009.