

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CAMPUS A.C SIMÕES
FÍSICA BACHARELADO**

DENISSON GUTEMBERG PEREIRA DA SILVA

ESCRITA DIRETA A LASER EM MATERIAL POLIMÉRICO

**MACEIÓ
2021**

Denisson Gutemberg Pereira da Silva

Escrita direta a laser em material polimérico

Monografia apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Física da Universidade Federal de Alagoas - UFAL, Campus de A.C Simões.

Orientador: Prof. Marcos Vinicius Dias Vermelho.

Maceió
2021

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586e Silva, Denisson Gutemberg Pereira da.
Escrita direta a laser em material polimérico / Denisson Gutemberg
Pereira da Silva. – 2021.
44 f. : il.

Orientador: Marcos Vinicius Dias Vermelho.
Monografia (Trabalho de conclusão de curso em Física: bacharelado) –
Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 51-54.

1. Escrita a laser. 2. Microfluídica. 3. Polímeros. I. Título.

CDU: 531.746.3

Dedico este trabalho
Aos meus pais, irmãos e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e irmãos que sempre estiveram comigo em todos os momentos da minha vida, sempre me guiando e mostrando o caminho certo a seguir.

Agradeço ao professor Marcos Vinícius Dias Vermelho, meu orientador, pela oportunidade e confiança para desenvolver esse trabalho.

Agradeço a todos os membros do grupo GDFI que sempre me apoiaram e me ajudaram.

Agradeço a todos os meus amigos que me acompanharam desde o início do curso e os amigos que surgiram durante o curso, sempre me ajudando e se divertindo com as adversidades da graduação.

Agradeço a todos os professores do curso de física que participaram da minha formação.

Agradeço ao CNPQ que financiou meus projetos de iniciação científica durante os últimos 3 anos.

Em algum lugar, alguma coisa incrível está esperando para ser descoberta.

Carl Sagan

RESUMO

A fabricação de dispositivos microfluídicos em material polimérico pode ser feita por diversas técnicas já conhecidas da literatura, em busca de velocidade no processo de fabricação combinada com a qualidade dos dispositivos a técnica de escrita direta a laser se mostrou mais promissora. Este trabalho apresentou as condições encontradas no processo de fabricação de PMMA com o uso de um laser de potência com um comprimento de onda de $10.6\mu\text{m}$ para obtenção de dispositivos de baixo custo. Foi feita uma revisão da literatura dos trabalhos que fabricaram dispositivos utilizando o processo de escrita direta a laser em materiais poliméricos. No processo de fabricação dos dispositivos foram encontrados alguns defeitos na peça de trabalho. Pesquisas recentes demonstraram que no processo de combustão do PMMA vários efeitos podem provocar defeitos na superfície da placa usinada, como por exemplo, a formação de protuberâncias nas paredes dos canais que interferem em uma das principais características dos dispositivos microfluídicos, como o fluxo laminar. O uso de análise térmicas e ópticas foram utilizados com a finalidade de compreender o comportamento da interação do laser com a matéria. O estudo de casos apresentou um controle de alguns processos de fabricação, partindo dos parâmetros do laser combinado com o número de passagens que reduziu a quantidade de material ressolidificado na superfície do material. Alguns trabalhos desenvolveram técnicas alternativas para melhorar a qualidade dos canais, como a técnica de refluxo de solvente que reduziu a quantidade de material ressolidificado nas paredes dos canais e melhorou a transparência óptica do PMMA. Os resultados encontrados em trabalhos recentes demonstraram que não houve a formação de poros e inchaço nas paredes dos microcanais em PMMA com peso molecular de 96,7kDa, mas os defeitos foram encontrados em materiais com peso molecular de 120kDa, 350kDa e 996kDa.

Palavras-chave: Escrita a laser, microfluídica, polímeros.

ABSTRACT

The fabrication of microfluidic devices in polymeric material can be done by several techniques already known from the literature, in search of speed in the fabrication process combined with the quality of the devices the direct laser writing technique showed to be more promising. This work presented the conditions found in the PMMA fabrication process with the use of a CO₂ power laser with a wavelength of 10.6 μ m to obtain low cost devices. A literature review of the works that have fabricated devices using the direct laser writing process on polymeric materials was performed. In the manufacturing process of the devices found some defects in the workpiece. Recent research has shown that in the PMMA combustion process several effects can cause defects on the surface of the machined plate, such as the formation of protuberances on the walls of the channels that interfere with one of the main characteristics of microfluidic devices, such as laminar flow. Thermal and optical analysis were used in order to understand the behavior of the laser interaction with matter. The case studies showed a control of some fabrication processes, starting from the laser parameters combined with the number of passes that reduced the amount of resolidified material on the material surface. Alternative techniques were also used to improve the quality of the channels, such as the solvent reflow technique that reduced the amount of resolidified material on the channel walls and improved the optical transparency of the PMMA. The results found in recent work showed that there was no pore formation and swelling in the walls of the microchannels in PMMA with a molecular weight of 96.7kDa, but defects were found in materials with molecular weights of 120kDa, 350kDa, and 996kDa.

Key words: Laser writing, microfluidics, polymers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de um sistema microfluídico.	15
Figura 2 – Sistema Lab- on-a-Chip	21
Figura 3 – Processos de fabricação de um dispositivo microfluídico: (a) corte de substratos de PMMA, (b) fabricação do canal e (c) ligação térmica.....	22
Figura 4 – Processo de fabricação do dispositivo microfluídico integrado baseado em PDMS. (a) Montagem das duas camadas de PDMS. (b) Dispositivo fabricado com os canais preenchidos com corantes alimentares.....	23
Figura 5 - Diagrama esquemático do compartimento de amostra na análise DTA	27
Figura 6 – Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.....	29
Figura 7 – Diagrama esquemático do feixe de laser.....	36
Figura 8 – Usinagem a laser.	38
Figura 9 — Sistema microfluídico de ação capilar	40
Figura 10 – Chips de mistura microfluídica para uma profundidade de aproximadamente 450 μm para gravação de apenas uma passagem.	42
Figura 11 – Chips de mistura microfluídica para uma profundidade de aproximadamente 450 μm para gravação de apenas uma passagem.	43
Figura 12 – Gravação a laser de passagem tripla com exposição a clorofórmio e melhorada pela exposição ao vapor de solvente.	44
Figura 13 – Profundidade do canal mantendo velocidade e frequência constantes.	45
Figura 14 – Formação de protuberâncias do canal após 10 passagens com $P = 5\text{W}$, $v = 5\text{mm/s}$ e $f = 2\text{ mm}$	45
Figura 15 – Perfil de superfície do microcanal usinado a laser com peso molecular de 96,7 kDa a uma potência de laser de 0,5 W e velocidade de 20,48 mm/s.....	48
Figura 16 – Perfil de superfície do microcanal usinado a laser a uma potência de laser de 0,5 W e velocidade de 20,48 mm/s. (a) 120kDa (b) 350kDa (c) 996kDa.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do PMMA	35
Tabela 2 – Parâmetros de gravação a laser otimizados para múltipla passagens	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GPC	Cromatografia em fase gasosa
HPLC	Cromatografia líquida de alta pressão
CE	Eletroforese capilar
MEMS	Microeletromecânicos
LOC	Lab-on-a-Chip
PMMA	Polimetilmetacrilato
CNC	Controlada por computador numérica
PDMS	Polidimetilsiloxano
DTA	Análise térmica diferencial
FS	Femtosegundo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDX	Espectrometria de energia dispersiva de raio-X

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
	1.1 FUNDAMENTAÇÃO SOBRE MICROFLUÍDICA	17
	1.1.1 Tecnologia Lab-on-a-chip (LOC)	20
	1.1.2 Microfluídica em PMMA	22
	1.2 ESCRITA DIRETA A LASER	24
	1.2.1 Laser de femtossegundos (fs)	25
	1.2.2 Escrita Direta a Laser de CO ₂	26
	1.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	26
	1.3.1 Análise térmica	27
	1.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
	1.3.3 Perfilometria	30
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	32
	2.1 PROCESSO DE COMBUSTÃO DO PMMA	32
	2.1.1 Decomposição térmica do PMMA	33
	2.1.2 Decomposição oxidativa térmica	34
	2.1.3 Decomposição de monômeros MMA	35
	2.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS DO PMMA	36
	2.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PMMA	36
	2.4 ESCRITA DIRETA A LASER EM PMMA	37
	2.4.1 Lasers de potência	38
	2.4.2 Usinagem a laser de CO ₂ em PMMA	39
3	ESTUDOS DE CASOS	41
	3.1.1 Gravação a laser de passagem única	43
	3.1.2 Gravação a laser de várias passagens	44
	3.1.3 Testes de fluxo de ação capilar	47
	3.1.4 Fabricação de microcanais em PMMA	48
4	CONCLUSÕES	51
5	REFERÊNCIAS	52

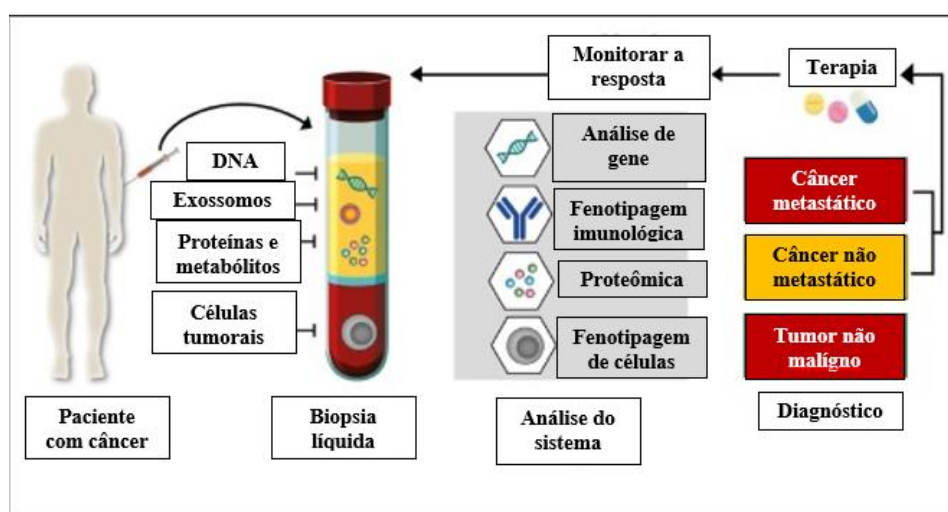
1 INTRODUÇÃO

Microfluídica é a ciência e tecnologia que estuda e desenvolve sistemas que processam ou manipulam pequenas quantidades de fluidos, usando canais com dimensões de dezenas a centenas de micrômetros (WATANABE, 2017). O franco desenvolvimento desta área de pesquisa dá-se pelas várias temáticas que o envolvem, integrando temas com interesse abrangendo Saúde Pública a Nanobiotecnologia. Embora existam equipamentos que desempenham as funções laboratoriais com alta qualidade e precisão, eles são de alto custo, volumosos e necessitam de pessoal tecnicamente qualificado para sua operação. O desenvolvimento de dispositivos na plataforma microfluídica tem sido objeto de intensa pesquisa atualmente visando suprir as vantagens apresentadas pelos equipamentos convencionais.

As primeiras aplicações de tecnologias microfluídicas foram em análise, para as quais foi oferecido uma série de recursos úteis: a capacidade de usar quantidades de amostras e reagentes na ordem de nanolitros, ou menos, realizando separações e detecções com alta resolução e sensibilidade; baixo custo; e tempos curtos para análise. A microfluídica explora suas características mais óbvias, tamanho pequeno e características menos óbvias de fluidos em microcanais. Essa tecnologia oferece recursos fundamentalmente novos no controle das concentrações de moléculas no espaço e no tempo.

O campo da microfluídica tem quatro pilares: análise molecular, biodefesa, biologia molecular e microeletrônica (WHITESIDES, 2006). As origens distantes da microfluídica estão

Figura 1- Exemplo de um sistema microfluídico.



Fonte: adaptado de (GARCIA-CORDERO; MAERKL, 2020).

nos métodos microanalíticos como cromatografia em fase gasosa (GPC), cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) e eletroforese capilar (CE) que, em formato capilar, revolucionou a análise química (WHITESIDES, 2006). O controle de fluxo de fluidos em canais microfluídicos é um exemplo dos grandes desafios a serem transpostos em projetos. Esses métodos (combinados com o comprimento de onda do laser na detecção óptica) tornou possível simultaneamente alcançar alta sensibilidade e alta resolução usando quantidades muito pequenas de amostra (WHITESIDES, 2006). Com o sucesso desses métodos microanalíticos, foram desenvolvidos novos formatos, mais compactos e mais versáteis, criando aplicações e métodos de microescala em química e bioquímica (HOU; YANG; FU; TSAI *et al.*, 2011).

No campo da biologia molecular o interesse da genômica na década de 1980, levou ao surgimento de outras áreas da microanálise diretamente relacionadas à biologia molecular, principalmente com um grande avanço no sequenciamento de DNA de alto rendimento, que pode permitir um rápido diagnóstico para pacientes com câncer (Figura 1). Métodos analíticos necessários com maiores rendimentos, maior sensibilidade e resolução do que já havia sido desenvolvido em biologia com abordagem em sistemas microfluídicos para superar esses problemas (LU; VERBRIDGE, 2016).

Atualmente, o estabelecimento de plataformas de Diagnóstico *Point-of-Care* de doenças crônico-degenerativas e/ou infecciosas demonstra o grande potencial das plataformas microfluídicas. Principalmente plataformas de baixo custo e fácil manipulação estão sendo cada vez mais empregadas na microfluídica, utilizando de materiais poliméricos, e descartáveis. Os dispositivos demonstrando sua potencialidade são geralmente fabricados usando polímeros, tais como SU-8, PDMS ou PMMA sobre lâminas de vidro ou substratos de silício (BUBENDORFER; LIU; ELLIS, 2007). Nos últimos anos, a microfluídica surgiu como uma tecnologia avançada para ferramenta analítica, biológica e pesquisa biomédica. Para a fabricação de dispositivos microfluídicos, polímeros tornaram-se cada vez mais importantes em comparação com materiais convencionais, como silício e vidro devido a uma série de vantagens, como baixo custo, facilidade de fabricação e propriedades do material a granel.

Um grande número de tecnologias de microfabricação utilizando polímeros como base de fabricação foram estabelecidas. Essas tecnologias podem ser divididas em dois grupos principais: o primeiro é a técnicas de replicação por uso de molde. Neste caso a estrutura mestre do dispositivo é replicado em material de polímero de alta viscosidade, enquanto os dispositivos são feitos com polímeros de baixa viscosidade depositado sobre esse molde. Um exemplo típico neste caso são os polímeros PDMS (BUBENDORFER; LIU; ELLIS, 2007). Para polímeros

com maiores resistências mecânicas, como o PMMA, utiliza-se a técnica de gravação a quente (*Hot Embossing*), que tem como fator limitante no seu uso o preparo do molde metálico com a precisão exigida para dispositivos microfluídicos. Uma alternativa promissora que tem demonstrado interesse científico é a técnica de escrita direta a laser, em que cada dispositivo é fabricado separadamente. É uma alternativa precisa e rápida quando comparada a outros métodos de fabricação estabelecidos (NAYAK; LAM; YUE; SINHA, 2008).

Apesar dessas vantagens no uso deste polímero, a escrita direta a laser sobre PMMA apresenta algumas limitações em seu processo de fabricação que também devem ser elucidadas pois afetam o desempenho dos dispositivos. Tais como a uniformidades das paredes do canal e resíduos de material na produção inerente de defeitos de fabricação em estruturas fabricadas. Vários trabalhos na literatura buscam explicar a formação desses defeitos e associam a vários fatores característicos dos materiais, como peso molecular, ressolidificação do material polimérico no processo de combustão; parâmetros característicos do processo de fabricação, como a potência incidente do laser, a velocidade e frequência do feixe, dentre outros. Para esse fim, é necessária uma teoria que forneça uma compreensão da influência de intensidade e a posição do foco em relação à peça nas taxas de ablação e o efeito adicional da velocidade de corte. Este papel define um meio de avaliar as condições para o corte eficiente de materiais que são usinados por vaporização, em particular para polimetilmetacrilato (PMMA) (BERRIE; BIRKETT, 1980).

1.1 FUNDAMENTAÇÃO SOBRE MICROFLUÍDICA

Sistemas microfluídicos baseados em dispositivos lab-on-a-chip (LOC) é um campo que vem sendo impulsionado principalmente por aplicações tecnológicas na área de biosensores. Um dos objetivos é, pelo controle dos fluidos em microcanais, desenvolver análises bioquímicas equivalentes às feitas em laboratórios bioquímicos. O uso de tais dispositivos apresenta uma série de vantagens bastante atrativas do ponto de vista econômico e tecnológico. Para aplicações em análises químicas, essa redução de volume é especialmente significativa para reagentes caros ou em situações onde a quantidade de amostra é reduzida. Além disso, atualmente as técnicas de fabricação são relativamente baratas, permitindo a produção em larga escala bem como a integração de múltiplas etapas químicas e físicas em um único dispositivo.

Ao analisar as propriedades físicas dos microssistemas, é útil introduzir o conceito de leis de escala. Uma lei de escala expressa a variação de quantidades físicas com o tamanho do

sistema ou objeto dado, mantendo outras quantidades constantes (TABELING, 2005). A análise e manipulação de fluxo de fluidos no regime de microescala têm sido feitas a partir da fundamentação física macroscópica dos princípios de transporte de fluidos, considerando os princípios de leis de escala. Para objetos microscópicos que possuem dimensões na mesma ordem de magnitude, denominados objetos isotrópicos, a escala simplesmente representa a ordem de magnitude do tamanho do objeto. Por outro lado, objetos como microcanais são tratados como anisotrópicos, pois a dimensão de seu comprimento é muito maior do que as de sua seção transversal (BATCHELOR; BATCHELOR, 2000). Neste caso, o tamanho do objeto deve ser entendido como a quantidade que controla a proporção entre todas as dimensões do sistema.

No regime microfluídico a relação entre as forças volumétricas, como gravidade e inércia, e as forças superficiais, como tensão superficial e viscosidade, são definidas pelo número de Reynolds como (BRUUS, 2008):

$$Re = \frac{\text{Forças superficiais}}{\text{Forças volumétricas}} \propto \frac{l^2}{l^3} = l^{-1} \xrightarrow{l \rightarrow 0} \infty \quad (1)$$

Isto implica que em problemas com as dimensões microscópicas, como sistemas microfluídicos, as forças superficiais tornam-se dominantes em face às forças volumétricas limitando o fluxo laminar nos microcanais. A consequente ausência de efeitos de turbulência, importante para processos de difusão em reações químicas, é um dos problemas encontrados nos projetos de dispositivos microfluídicos.

Partindo do pressuposto que o fluido composto por partículas possa ser tratado na hipótese de um meio contínuo, pois, embora ele seja quantizado na escala de dimensões intermoleculares, na escala em que tratamos os dispositivos microfluídicos ($\sim 10\mu\text{m}$) ele comporta-se como contínuo. Este limite é discutido mais precisamente em (BATCHELOR; BATCHELOR, 2000). Em um regime contínuo o fluxo de um fluido pode ser determinado conhecendo-se o comportamento da velocidade $v(\vec{r}, t)$, pressão \vec{P} , densidade ρ , viscosidade μ , calor específico C_p e temperatura T . A pressão e a temperatura caracterizam o número de estados das moléculas que estão presentes em um dado volume. Essas variáveis são tratadas como campos e são definidas pelo seu valor médio entre todas as moléculas correspondentes contidas num volume de referência em um dado instante t . Assim, os campos densidade e velocidade são definidos por (BRUUS, 2008):

$$\rho(\vec{r}, t) = \frac{1}{\Delta V} \sum_{ie \Delta V} m_i \quad (2)$$

$$v(\vec{r}, t) = \frac{1}{\rho(\vec{r}, t)\Delta V} \sum_{ie \Delta V} m_i \vec{v}_i \quad (3)$$

Em que $\rho(\vec{r}, t)$ é a densidade, ΔV é a variação do volume e m_i representa o elemento infinitesimal da massa de um fluido. Em sistemas microfluídicos, onde a temperatura não sofre variação, a dinâmica do sistema pode ser descrita pela equação que governa a velocidade do fluido, Equação de Navier-Stokes:

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] = -\nabla \vec{p} + \eta \nabla^2 \vec{v} + \rho \vec{g} \rho_{el} \vec{E} \quad (4)$$

Baseado na equação de continuidade, em que \vec{J} é a densidade de corrente,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J} = -\nabla(\rho \vec{v}) \quad (5)$$

para fluidos com densidade constante no espaço e tempo a contribuição do termo $\eta \nabla^2 \vec{v}$ na eq. 4 foi desconsiderado. Para avaliar o regime de fluxo de sistemas microfluídicos, é mais apropriado fazer a equação adimensional considerando um comprimento característico (L_0) e uma velocidade característica (V_0) definindo, dessa forma, a posição $\tilde{r} = \frac{\vec{r}}{L_0}$ e velocidade $\tilde{v} = \frac{\vec{v}}{V_0}$ adimensionais. As variáveis derivadas dessas são definidas em função das mesmas, como $T_0 = \frac{L_0}{V_0}$ e pressão $P_0 = \frac{\eta V_0}{L_0}$:

$$Re[\tilde{\partial}_t \tilde{v} + (\tilde{v} \cdot \tilde{\nabla}) \tilde{v}] = -\tilde{\nabla} \tilde{p} + \tilde{\nabla}^2 \tilde{v} \quad (6)$$

Onde Re é definido como número de Reynolds, $Re = \frac{\rho V_0 L_0}{\eta}$, que mede a relação entre força inercial e força relativa a viscosidade. No regime de fluxo tratado em sistemas microfluídicos o número de Reynolds tem pequenos valores, o termo de viscosidade $\tilde{\nabla}^2 \tilde{v}$ é dominante, e a equação de Navier-Stokes torna-se linear. Mesmo assim, soluções exatas dessa equação só são possíveis em alguns casos simples (BRUUS, 2008). Solução numérica é geralmente utilizada, e atualmente tem surgido softwares específicos para soluções de problemas nas dimensões dos dispositivos microfluídicos.

1.1.1 Tecnologia Lab-on-a-chip (LOC)

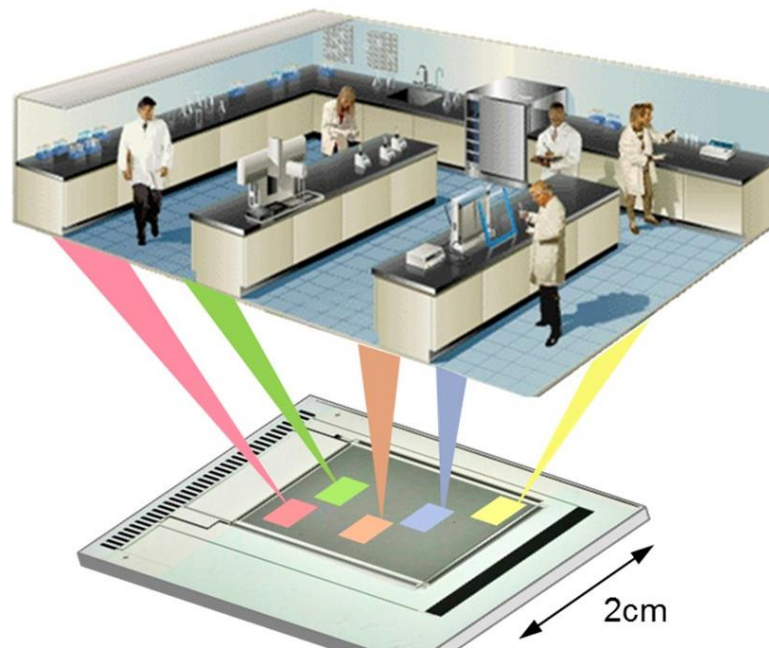
Lab-on-a-chip é um dispositivo miniaturizado que integra em um único chip uma ou várias análises, que geralmente são feitas em um laboratório; análises como sequenciamento de DNA ou detecção bioquímica. As pesquisas em lab-on-a-chip se concentram em várias aplicações, incluindo diagnósticos humanos, análise de DNA e, em menor grau, a síntese de produtos químicos (MAUK; SONG; BAU; GROSS *et al.*, 2017). A miniaturização de operações bioquímicas normalmente realizadas em laboratório apresenta inúmeras vantagens, como eficiência de custos, paralelização, ergonomia, velocidade diagnóstica e sensibilidade. O surgimento do campo lab-on-a-chip baseia-se principalmente em duas tecnologias principais: microfluídica e biologia molecular (ABGRALL; GUE, 2007).

No contexto da literatura científica descrevem relações de escala que relacionam sistemas macroscópicos e microfluídicos, com ênfase especial em dispositivos lab-on-a-chip (LOC). Dessas diferenças, a mais importante é a turbulência (ou sua ausência do fluxo laminar) devido a escala micrométrica e a imposição de baixos números de Reynolds (BRUUS, 2008). Esses pequenos volumes permitem análise rápida, esquemas de detecção eficientes, mesmo quando grandes quantidades de amostra estão indisponíveis. Além disso, os pequenos volumes tornam possível desenvolver sistemas portáteis compactos que podem facilitar o uso de sistemas bioquímicos de manuseio e análise.

A fabricação de silício para microeletrônica era certamente eficiente, mas exigia altos custos de investimento e conhecimento especializado. Pesquisas recentes utilizaram o PDMS para prototipagem lab-on-a-chip por ser um elastômero transparente, flexível e de fácil fabrica-

ção. Como o material está sujeito ao envelhecimento e porque o PDMS absorve moléculas hidrofóbicas, é difícil integrar eletrodos em um chip PDMS e não é compatível com o processo de fabricação de chips de alto rendimento (TEAM, 2021).

Figura 2 - Sistema Lab- on-a-Chip



Fonte: Disponível em: <<https://www.microbiologiaitalia.it/batteriologia/il-futuro-e-micro-grazie-alla-tecnologia-lab-on-a-chip/>>. Acesso em: 24 de abril de 2021.

Os polímeros termoplásticos (PMMA) também vêm sendo utilizados em diversas pesquisas para fabricação de lab-on-a-chip. Mesmo que seja um pouco mais complicado e caro de implementar do que o PDMS, os termoplásticos são bons candidatos para a fabricação de lab-on-a-chip, uma vez que são transparentes, compatíveis com litografia do tamanho de um micrômetro e são mais quimicamente inertes do que o PDMS e, como é possível integrar microeletrodos neles, os materiais termoplásticos podem ser bons candidatos para a industrialização de alguns dispositivos lab-on-a-chip (TEAM, 2021). A capacidade de fabricar facilmente microchips de polímero permitiu que muitos laboratórios de pesquisa iniciassem suas próprias investigações em tecnologias de laboratório em um chip. Atualmente, é possível fabricar dispositivos lab-on-a-chip totalmente personalizados em qualquer laboratório, sem a necessidade de uma sala limpa.

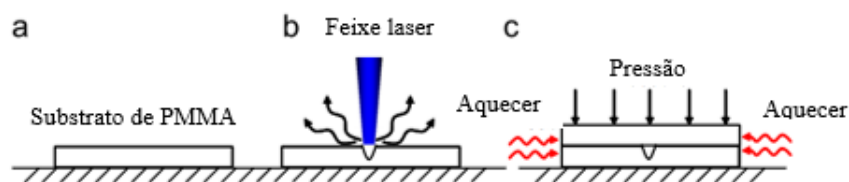
1.1.2 Microfluídica em PMMA

Em sistemas microfluídicos é fundamental observar que os materiais utilizados em sua fabricação sejam inertes nas análises a serem desenvolvidas. Por isso, dispositivos fabricados em vidro e/ou silício são geralmente atrativos. Todavia, a dificuldade encontrada no manuseio destes materiais no processo de fabricação de sistemas microfluídicos torna-os pouco atrativos. Além disso, o silício, em particular, tem alto custo e é opaco à luz visível e ultravioleta, que limita seu uso em dispositivos utilizando métodos ópticos de detecção nesta região espectral. Tanto o vidro quanto o silício têm propriedades vantajosas para trabalhos com células vivas, (especialmente permeabilidade aos gases) (WHITESIDES, 2006). Fabricação de componentes para sistemas microanalíticos com alto grau de complexidade, especialmente microbombas e microválvulas, elastômeros apresentam maiores flexibilidades do que em materiais rígidos. O PMMA torna-se uma opção viável quando a propriedade mecânica do material é utilizada, como os elastômeros.

Dessa forma, os polímeros PMMA são uma boa alternativa ao silício, uma vez que os sistemas microfluídicos podem ser fabricados de forma rápida e econômica a partir de polímeros. Para qualquer escolha de material, o cuidado deve ser tomado para que os fluidos de trabalho sejam inertes ao sistema microfluídico. No caso do PMMA, solventes orgânicos não podem ser usados como fluidos de trabalho no sistema. Sistemas microfluídicos poliméricos podem ser produzidos por meio de várias técnicas (KLANK, HENNING; KUTTER, JÖRG P; GESCHKE, OLIVER, 2002).

Dispositivos microfluídicos em PMMA podem ser fabricados usando uma variedade de

Figura 3- Processos de fabricação de um dispositivo microfluídico: (a) corte de substratos de PMMA, (b) fabricação do canal e (c) ligação térmica



Fonte: adaptado de (ROMOLI; TANTUSSI; DINI, 2011)

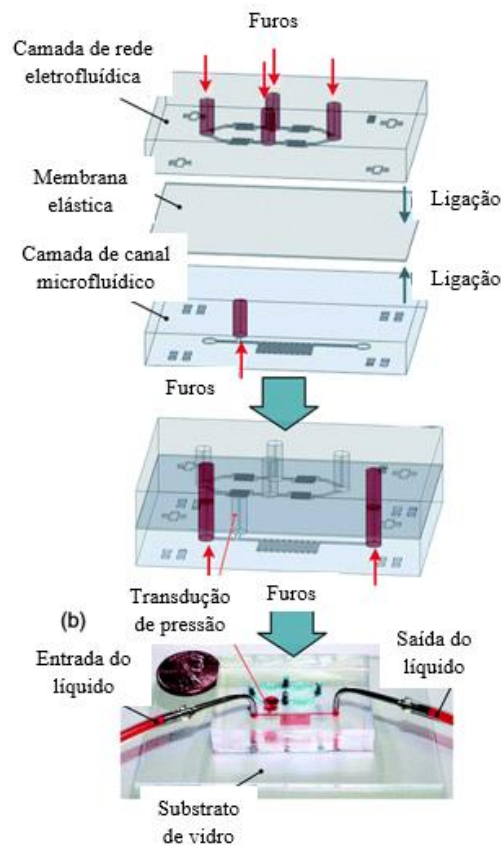
técnicas, incluindo gravação em relevo (LIN; DO; KWON; LILLEHOJ, 2017), moldagem por

injeção (LEE; YANG; CHUNG; PYO, 2005), gravação a laser (KLANK, HENNING; KUTTER, JÖRG P.; GESCHKE, OLIVER, 2002) e microusinagem controlada por computador numérico (CNC) (EDEM; MATIVENGA, 2017). Dentre essas técnicas, a estampagem a quente e moldagem por injeção sejam talvez as mais utilizadas para produção em massa de dispositivos e componentes microfluídicos poliméricos de alta qualidade. No entanto, a dependência de moldes específicos para cada dispositivo limita o desenvolvimento de designs em pesquisas. Por outro lado, tecnologias de prototipagem rápida, como dióxido de carbono, gravação a laser e micro-fresamento não sofrem essas limitações e oferecem um número considerável de vantagens sobre técnicas alternativas de fabricação (MOHAMMED; ALAM; KOUZANI; GIBSON, 2016).

Independentemente do processo de fabricação utilizado, um dos fatores que apresentam grandes desafios na microfabricação é a montagem final dos dispositivos, conforme mostrado

Figura 4- Processo de fabricação do dispositivo microfluídico integrado baseado em PDMS.

(a) Montagem das duas camadas de PDMS. (b) Dispositivo fabricado com os canais preenchidos com corantes alimentares.



Fonte: (WU; LIAO; TUNG, 2011)

na figura 4. Isto em geral envolve a realização de dispositivos microfluídicos por empilhamento e usando a usinagem a laser para produzir os microcanais e para a montagem de vários substratos de polímeros sobrepostos é necessário o uso da ligação térmica, contendo canais microfabricados a laser, oferece o potencial de criar canais complexo 3D baseadas em processos de fabricação bidimensionais relativamente simples.

1.2 ESCRITA DIRETA A LASER

A fabricação de dispositivos microfluídicos, vem sendo desenvolvida em materiais como polímeros e vidro, baseada principalmente em técnicas fotolitográficas, estampagem a quente ou prototipagem rápida como ablação a laser e micro-fresagem (ROMOLI; TANTUSSI; DINI, 2011). Embora esses processos estejam bem estabelecidos, são tecnologias de superfície, ou seja, exige várias etapas de processamento como empilhamento, colagem, vedação, para integrar componentes fotônicos e microfluídicos em três dimensões (SIVASHANKAR; AGAMBAYEV; MASHRAEI; LI *et al.*, 2016). Especialmente para polímeros, essas tecnologias de montagem também estão associadas a uma baixa precisão, que limita estruturas poliméricas complexas.

Um processo alternativo para criar estruturas microfluídicas em vidro e mais atualmente em materiais como PDMS e PMMA, é a estruturação tridimensional por irradiação de laser de femtossegundos seguida por corrosão química. Pulsos de laser de femtossegundos são usados em um processo de absorção multifotônica dentro do PMMA a granel para acionar um material modificado ou para criar nanofissuras e grades em torno do volume (HNATOVSKY; TAYLOR; SIMOVA; BHARDWAJ *et al.*, 2005).

A seleção de um laser apropriado para o uso de escrita direta é determinada principalmente pelas especificações técnicas do laser, como comprimento de onda, modo operacional, potência, etc (ENGELHARDT, 2013). O comprimento de onda para processamento de material depende das propriedades do sistema óptico utilizado. O comprimento de onda do laser subsequentemente determina as propriedades da configuração óptica em relação à interação do feixe com todos os componentes optomecânicos do material. O modo operacional (onda contínua ou pulsada) influencia diretamente o regime de interação com o material alvo e quais caminhos da deposição de energia pode ser desencadeada pela potência do laser incidente (ANSCOMBE, 2010). As aplicações industriais são mais exigentes do que as aplicações científicas em termos de aquisição e custos operacionais, confiabilidade das fontes de laser, manutenção requisitos,

manuseio, facilidade de operação, complexidade técnica e automação. Esses fatores têm grande impacto no valor de mercado. Algumas fontes de laser ganharam importância específica e fizeram o caminho a partir de pesquisa pura em laboratórios para fabricação industrial e aplicações em materiais de dispositivos LOC.

A remoção de material em polímeros também pode ser obtida usando lasers de potência. Dependendo do tempo de interação, intensidade da radiação e propriedades do polímero, o material é rapidamente aquecido para derreter e então queimar ou mesmo vaporizar. O processo de irradiação de laser de potência está associado a altas qualidades de superfície, mas baixas velocidades de processamento, longos tempos de gravação, limitações estruturais devido à seletividade de gravação.

1.2.1 Laser de femtossegundos (fs)

Os lasers pulsados operando no regime de femtossegundos (fs) são utilizados para fabricar estruturas 3D altamente localizadas em meios transparentes. Produz em grandes profundidades de penetração e forma microcanais bem estruturados devido ao efeito da não linearidade óptica do material que é evidenciada somente em intensidades muito altas de feixe (BAUM; SCULLY; PERRIE; SHARP *et al.*, 2007). Isto só é atingido no foco da lente objetiva utilizada para focalizar o feixe no material. Estruturas de índice de refração para dispositivos fotônicos produzidos por escrita direta com pulsos fs são estabelecidos em vidro e em materiais poliméricos, como PMMA (SCULLY; JONES; JAROSZYNSKI, 2003). Devido à alta taxa de repetição dos pulsos da ordem de 80 MHz, o efeito térmico localizado no foco também influencia para modificar as propriedades do polímero durante a escrita.

Pesquisas mostraram que PMMA, mesmo de grau comercial pode ser prontamente modificado por irradiação a laser com pulsos de femtossegundos (SCULLY; JONES; JAROSZYNSKI, 2003), em um procedimento limpo, que não necessita de pré-processamento e nem pós-processamento. Experimentos utilizando laser excímero comprimento de onda (~200nm) de baixa potência mostraram que os processos fotoquímicos de nanossegundos em PMMA produz uma refração positiva e negativa nas mudanças do índice de refração, muito útil na fabricação de guias de ondas.

1.2.2 Escrita Direta a Laser de CO₂

O laser de CO₂ é um laser de gás e é um dos lasers com mais aplicações na indústria relacionadas ao processamento de materiais de alta potência, como usinagem, soldagem, corte, perfuração e gravação (ENGELHARDT, 2013). Os sistemas Lasers de CO₂ estão disponíveis como sistemas operacionais pulsados ou em onda contínua, opera em uma potência do feixe de até 100 kW. O laser de CO₂ representa atualmente a maior potência em onda contínua disponível a custos razoáveis e emite radiação no comprimento de onda do infravermelho médio (10,6 μm) (ENGELHARDT, 2013; SCHMIDT; BELEGRATIS, 2016). Sistemas de baixa potência são usados em pesquisa e medicina. As aplicações médicas são motivadas pela boa absorção do comprimento de onda do laser em água e tecido contendo água (SCHMIDT; BELEGRATIS, 2016). O comprimento de onda do laser requer um tratamento óptico especial (ZnSe como lente ou material de janela, Cu como espelho) e não pode ser passado através de fibras de vidro, o que às vezes é uma desvantagem em relação a qualidade do laser.

Lasers de CO₂ são geralmente selecionados para sinterização de polímeros ou materiais com baixas temperaturas de fusão. Esses materiais, que estão disponíveis comercialmente, incluem cera, policarbonato, nylons e seus compósitos e acrílicos (PHAM; DIMOV; LACAN, 1999). No entanto, eles carecem de biocompatibilidade ou bioatividade e, portanto, suas aplicações biomédicas são limitadas. Com o desenvolvimento de biomateriais e surgimento da medicina regenerativa, biopolímeros, incluindo polímeros biodegradáveis e não biodegradáveis, têm sido usados para fabricar tecidos andaimes de engenharia ou implantes porosos (SCHMIDT; BELEGRATIS, 2016).

1.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

No processo de escrita direta a laser em PMMA é necessário a compreensão sobre os processos de combustão desse material, analisando suas condições térmicas e químicas quando sujeita ao aquecimento produzido por um feixe de laser de 10,6 μm . Desta forma, o processo de ablação que define a seção transversal dos canais depende da difusividade térmica do material, ou seja, na velocidade da dispersão de calor no material e a intensidade do feixe de laser. Como a difusividade térmica em materiais poliméricos muito baixa, a distribuição de intensidade que determina principalmente a seção transversal do canal.

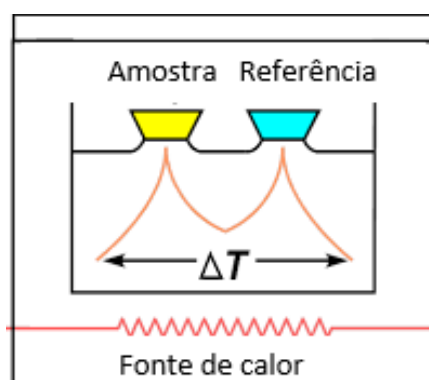
A análise de materiais, é sempre necessário para analisar a microestrutura da substância, podendo ser correlacionado com defeitos ou propriedades. Alguns fatores importantes devem ser levados em consideração na escolha do método analítico, como a quantidade e preservação da amostra, seletividade, precisão, exatidão e sensibilidade da técnica analítica empregada. A microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raio-X (MEV-EDX), são as técnicas instrumentais que possibilitam a realização de análise rápida, não destrutiva. A estrutura de microcanais produzidos por escrita direta a laser é diretamente obtida com o uso de um perfilômetro, que faz a varredura para determinar a topologia dessas estruturas com alta precisão.

1.3.1 Análise térmica

Análise Térmica é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência (termicamente inerte) é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A temperatura é medida por termopares conectados aos suportes metálicos das cápsulas de amostra e do material de referência, ambos contidos no mesmo forno (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2005).

Esta técnica pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento. A figura 5, mostra o diagrama do compartimento de DTA no qual são colocados dois cadinhos, da amostra a ser analisada e do material de referência, e dois sensores de temperatura (um sensor em cada cadinho), em um sistema aquecido por apenas uma fonte de calor. A amos-

Figura 5- Diagrama esquemático do compartimento de amostra na análise DTA.



Fonte: disponível em <<http://www.analisestermicas.com.br/como-analisar-usando-analise-termica-diferencial-dta/>>. Acesso: 15 de junho de 2021.

tra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada

pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente a cápsula vazia. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantém iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

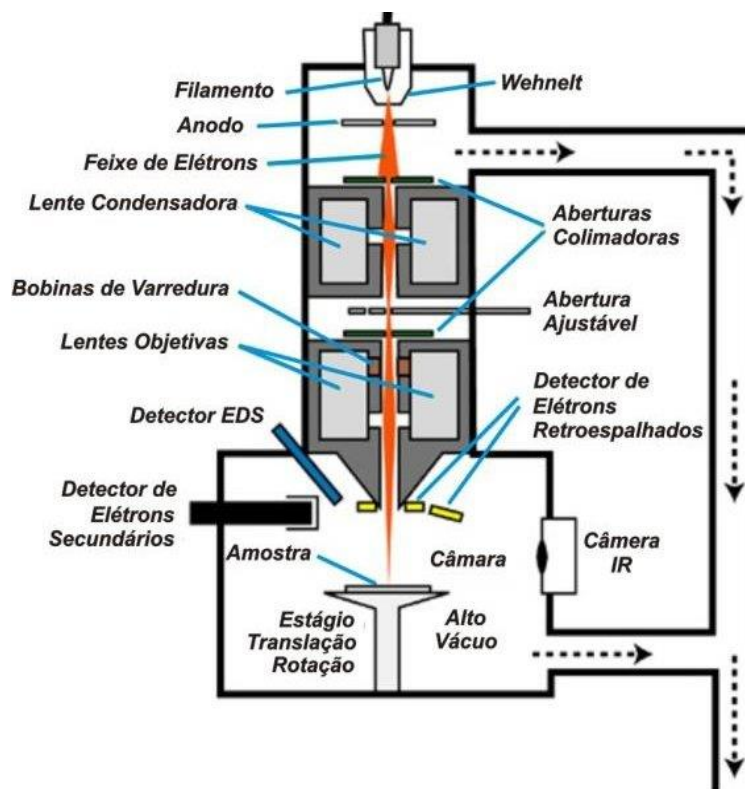
O desenvolvimento e introdução da Calorimetria de varrimento diferencial (DSC) foi uma grande inovação na análise térmica. Basicamente, existem dois tipos de instrumentos DSC. A versão Perkin-Elmer é chamada de "compensação de energia". O conceito de operação deste instrumento é baseado em manter a temperatura de referência R e do material S iguais. Isso só é possível colocando os sensores de temperatura (termômetros de resistência de platina) em um circuito de ponte (CHARTOFF; SIRCAR, 2002). Qualquer mudança de temperatura na amostra ou na referência (em virtude de qualquer evento exotérmico ou endotérmico) é imediatamente compensada por uma quantidade equivalente de fluxo de corrente necessário para acionar um aquecedor para mantê-los na mesma temperatura (GEDDE, 1990). O segundo tipo de unidade DSC opera em um modo de "fluxo de calor". Esse tipo de instrumento é oferecido pela TA Instruments, Mettler-Toledo, Setaram, Netzsch e outros fabricantes. Seu funcionamento é semelhante ao do DTA (ou seja, ele gera um sinal T). No entanto, o hardware e software associados, cuidadosamente integrados no sistema, converte quantitativamente a temperatura em energia e compensa outras deficiências, como a dependência do transporte térmico com a temperatura e a sensibilidade do sensor.

Os resultados encontrados em (PRADO; LEAL-JUNIOR; MARQUES; LEITE *et al.*, 2017) mostram que a análise térmica em materiais poliméricos possibilitou a avaliação de possíveis variações estruturais do produto processado. Este trabalho considerou as técnicas DTA e TGA. Comparando com o resultado do mesmo material sem tratamento térmico. Foram encontradas alterações físicas no PMMA devido à presença de impurezas. No entanto, a diferença de temperatura em comparação com as outras amostras indica que há uma pequena presença de impurezas devido a pequena variação apresentada. Este comportamento pode ser explicado devido à quebra das cadeias do polímero que podem gerar mudanças nas propriedades térmicas do material.

1.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utilizado concomitantemente com a perfilometria complementa a caracterização da superfície do material. Para obter informações de-

Figura 6- Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura



Fonte: (XAVIER, 2018)

talhadas de novos materiais, o uso do MEV permite a visualização de alta qualidade, embora as dimensões medidas não tem a mesma precisão da perfilometria. No desenvolvimento de materiais em que há a necessidade de obter informações sobre a micruestrutura do material é necessário o uso do MEV.

O MEV utiliza um feixe de elétrons, gerado a partir de um filamento ou cristal, que tem como finalidade explorar a superfície da amostra, e transmite o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está sincronizada com aquela do feixe incidente como mostra a fig.(6) (BOZZOLA; RUSSELL, 2006). O feixe de elétrons precisa ser demagnificado a partir de um sistema de lentes condensadoras, a fim de tornar o seu diâmetro o menor possível, garantindo uma resolução de boa qualidade para a imagem produzida. A interação do feixe de elétrons com a amostra resulta na liberação de elétrons (secundários, retroespalhados, Auger, etc.), raios X

característicos e fótons que podem ser coletados por detectores adequados, gerando um sinal através do qual será formada a imagem.

Para que haja um sinal, os elétrons resultantes da interação do feixe incidente com a amostra devem atingir o detector. A profundidade máxima de detecção depende da energia com que essas partículas atingem o detector. Desta forma, elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, operando, portanto, em uma faixa de energia maior (COHEN, 1977). Os elétrons secundários no MEV resultam do feixe eletrônico com o material da amostra. São elétrons de baixa energia que formarão imagens de alta resolução. O contraste da amostra é dado pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem. (GOLDSTEIN; NEWBURY; MICHAEL; RITCHIE *et al.*, 2017).

O espectrômetro de energia dispersiva (EDX) converte os raios-X em pulsos elétricos proporcionais à energia destes raios-X. Assim, a fração mássica de cada elemento pode ser calculada comparando a intensidade do raio-X de cada elemento a um padrão conhecido (com correções adequadas para os efeitos de outros elementos presentes. A preparação da amostra é uma característica importante da microanálise química pelo sistema MEV-EDX, quando comparado a outras técnicas, pois permite a realização de outras investigações analíticas no mesmo corpo-de-prova, uma vez que seja reexaminada por microscopia óptica ou por outras técnicas analíticas. (FALCONE *et al.*, 2006; MALISKA, s.d).

1.3.3 Perfilometria

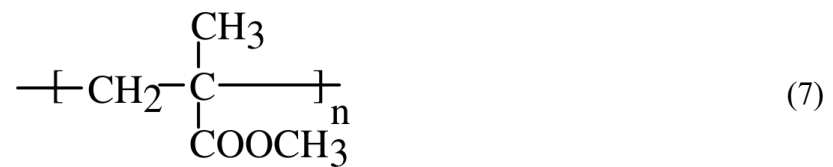
Os perfilômetros digitais são equipamentos que fornecem características topológicas das superfícies. São equipados com dois sistemas de leitura, por contato ou leitura sem contato. No método por contato, uma ponta de diamante sintético é deslizada sobre a superfície e o seu deslocamento é convertido em um gráfico bidimensional (2D), que representa seu perfil. A imagem tridimensional, na verdade, é um grande número de perfis calculado ao longo da área ou superfície selecionada, gerando uma imagem em 3D, que são dados obtidos e registrados como uma distribuição de alturas (picos e vales).

Estes equipamentos possuem softwares específicos, que permitem a visualização topográfica das superfícies em imagens 3D, fornecem parâmetros matemáticos para identificar as propriedades superficiais das amostras (rugosidade superficial), possibilitam imagens do perfil (perfilometria) em áreas preestabelecidas e não somente por meio de medidas lineares. A maioria dos rugosímetros usados em estudos de materiais dentários são aqueles com pontas de

diamante, baseados em medidas lineares, usando o parâmetro Ra. Por serem amplamente usados, permitem comparação entre os estudos(SAITO; LOVADINO; KROLL, 2000).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Estudos recentes investigaram as propriedades térmicas e o processo de combustão do PMMA. O processo de combustão de polímero é um sistema extremamente complexo. As reações químicas podem ocorrer em três regiões: dentro da fase condensada, na interface entre a fase condensada e na fase gasosa (CULLIS; HIRSCHLER, 1981). O equilíbrio entre as diferentes reações químicas envolvidas resultam em um fluxo de energia líquido em todo o sistema. Os termoplásticos amolecem ou derretem com o aquecimento. Portanto, muitos termoplásticos podem ser queimados facilmente, e em alguns casos é necessário um tratamento especial. O PMMA é uma classe importante de termoplásticos com estrutura química conforme abaixo:



O PMMA não é termicamente estável e se decompõe a cerca de 220 °C para fornecer grandes quantidades de monômeros. O índice limitante de oxigênio de PMMA é 0,173 (FENIMORE; MARTIN, 1966), pode queimar facilmente para liberar calor, fumaça e substâncias tóxicas. Portanto, atualizar sua estabilidade térmica sem afetar suas excelentes propriedades físicas e resistência mecânica é um dos principais objetivos de quem trabalha com sistemas microfluídicos.

2.1 PROCESSO DE COMBUSTÃO DO PMMA

O processo de combustão de polímeros envolve vários processos complexos gerado pela resposta da chama na superfície do polímero, como a gaseificação do polímero que gera produtos de decomposição (ZENG; LI; CHOW, 2002). Em geral, existem dois grandes estágios na combustão de polímeros que são mais significativos: Em primeiro lugar, a temperatura é elevada por uma fonte próxima de calor para tal ponto em que as ligações químicas começam a se quebrar. Produtos de baixa massa molar gerada migra através do polímero e sai para o estágio gasoso. Em segundo lugar, estes produtos sofrem oxidação, isto é, queima. Este estágio é portanto, oxidação em fase gasosa. O calor liberado neste estágio é alimentado de volta para o polímero em massa, causando mais quebra das moléculas para render mais voláteis como

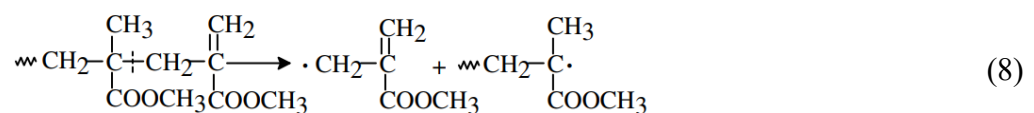
combustível para o estágio de combustão. (ZENG; LI; CHOW, 2002) As reações químicas de combustão do PMMA são muito complexas com lotes de reações intermediárias. As possíveis reações intermediárias incluem:

- Decomposição térmica
- Decomposição oxidativa térmica
- Decomposição do monômero MMA
- Combustão de metano
- Combustão de metanol
- Combustão de formaldeído
- Combustão de acetileno

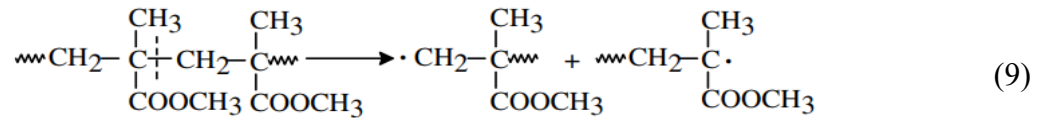
2.1.1 Decomposição térmica do PMMA

A decomposição do polímero durante a combustão possibilita prever os produtos que são liberados devido a combustão. O PMMA pode ser sintetizado de duas maneiras, polimerizado radicalmente com ligações terminais C=C ou anionicamente contendo ligações terminais saturadas. Na ausência de oxigênio, a decomposição térmica do PMMA não é afetada pelo ambiente (como vácuo, nitrogênio ou argônio), e o produto predominante é o monômero MMA (ZENG; LI; CHOW, 2002). O mecanismo de decomposição térmica do PMMA foi estudado extensivamente. Para PMMA radicalmente polimerizado, uma vez que contém grupos finais insaturados, é comparativamente instável e se decompõe em baixa temperatura (cerca de 220° C). Dois processos principais de decomposição são revelados, a cisão das ligações terminais C=C e a cisão aleatória C – C. Este mecanismo já foi demonstrado por (GRASSIE; SCOTT, 1985).

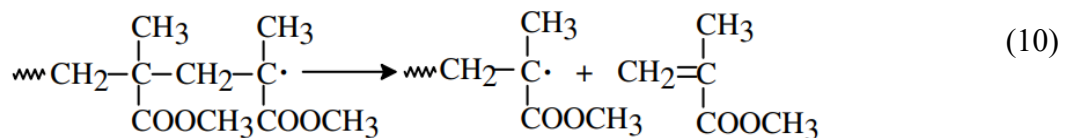
A primeira fase (começando por volta de 220° C) é iniciada pela ligação terminal C=C



A segunda fase é a etapa de controle de taxa na decomposição térmica do PMMA, com energia de ativação superior à da Reação (2), é iniciada pela cisão aleatória C – C que é predominante em temperatura mais alta (começando em cerca de 300° C),



os produtos intermediários se decompõem ainda mais para gerar monômero e a reação é mostrada abaixo:



Além disso, a pequena quantidade de laços gerados durante a preparação de PMMA radicalmente polimerizados são instáveis e se decompõem em temperaturas mais baixas (cerca de 200° C) (KASHIWAGI; INABA; BROWN; HATADA *et al.*, 1986). PMMA polimerizado anionicamente sem grupos terminais insaturados é termicamente mais estável do que o PMMA polimerizado radicalmente. Portanto, a reação de decomposição de PMMA polimerizado anionicamente ocorre em temperatura mais alta (cerca de 300° C) (ZENG; LI; CHOW, 2002). A cisão aleatória C – C é a mecanismo dominante de decomposição do PMMA. Além dos dois principais processos de decomposição acima, existem outras reações de terminação que competem com a reação de decomposição.

Isso é demonstrado pela formação de produtos como CO, CO₂, OH, CH₄, em vários trabalhos encontrados na literatura, diferente do monômero. Conforme discutido em (KASHIWAGI; INABI; HAMINS, 1989), além da cisão aleatória da cadeia principal, também existe cisão aleatória do grupo lateral durante a decomposição do PMMA. Os radicais OCH₃ e CH₃ irão reagir com H para formar CH₃OH e CH₄.

2.1.2 Decomposição oxidativa térmica

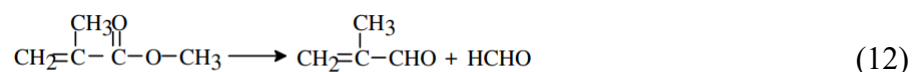
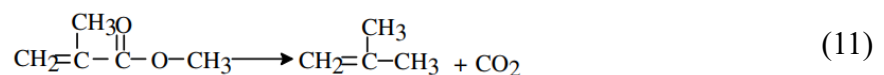
A dinâmica e mecanismo da reação não depende apenas da natureza das substâncias de que os materiais são compostos, mas também no aspecto físico e características do ambiente

circundante, a fonte de aquecimento, o tamanho das amostras e partículas, e sua posição em relação ao estimulante de ignição. Na presença de oxigênio, o PMMA sofre decomposição oxidativa térmica devido à reação de macrorradicais com oxigênio para formar hidroperóxidos que são instáveis e se decompõem rapidamente para dar mais radicais livres (ZENG; LI; CHOW, 2002). O mecanismo de decomposição oxidativa térmica é diferente daquele da decomposição térmica na ausência de oxigênio, mas o principal produto da decomposição também é o monômero MMA.

O mecanismo de decomposição oxidativa térmica do PMMA em 260° C foi estudado m profundidade por (SONG; FISCHER; SCHNABEL, 1992). Na presença de oxigênio, o principal produto de decomposição é o monômero MMA. Outros compostos, tais como éster metílico de ácido 2-metil-oxirano carbônico, metil piruvato e itaconato de dimetila também são produzidos.

2.1.3 Decomposição de monômeros MMA

A decomposição de MMA é de suma importância no processo de combustão de PMMA, o monômero MMA é o principal produto de decomposição do PMMA, e se decompõem ainda mais para dar produtos gasosos menores que são combustíveis. Conforme descrito por (FORMAN; MACKINNON; RITCHIE, 1968), o monômero MMA irá se decompor em pequenas moléculas, completando principalmente dois caminhos de cisão:



De acordo com (FORMAN; MACKINNON; RITCHIE, 1968), a Equação (11) é a principal reação enquanto a Equação (12) é o caminho de cisão menor. A cinética da reação em fase gasosa e os mecanismos de reação do MMA no plasma foram investigados por (PAN; DENTON, 1999). O estudo da fase gasosa mostra que existem duas principais vias de dissociação induzida por impacto de elétrons em plasmas MMA: a reação de clivagem da ligação C –

O e descarboxilações. Aproximadamente metade das dissociações de MMA são devidas à reação de clivagem da ligação C – O e formaldeído e dimetil ceteno (DMK) são produzidos via rearranjo intramolecular. CO, CO₂ e uma série de radicais são produzidos em descarboxilações que posteriormente se estabilizam para formar neutros, incluindo Polipropileno e metanol.

2.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS DO PMMA

Os resultados mais recente da capacidade térmica do PMMA na região de 330- 550 K, que cobre os intervalos de sólidos, transição vítrea e líquidos, foi medido por (BARES; WUNDERLICH, 1973). A densidade e condutividade térmica foram retirados de (YOUNG; BRANDRUP, 1975) e a difusividade térmica foi tirado de (TOULOUKIAN, 1973) que pode ser observado na tabela 1.

O processo de combustão já foi apresentado nas seções anteriores e foi identificado que

Tabela 1: Propriedades físicas do PMMA

<i>property</i>	<i>value</i>
Melting point (K)	404
Heat capacity (J/g/K)	$0.045 + 4.4 \times 10^{-3}T$ 298-378 $-3.545 + 1.39 \times 10^{-2}T$ 378-404 $1.1 + 2.4 \times 10^{-3}T$ 404-550
Density	1.19 at 298 K
Absorption coefficient (cm ⁻¹)	1.0×10^4
Thermal diffusivity (cm ² /s)	6×10^{-4}
Evaporation rate (g/s)	$\log w = 5.87 - 6.77 \times 10^3/T$

Fonte: (BERRIE; BIRKETT, 1980)

o PMMA se degrada a 90% monômero (metil metacrilato) quando aquecido, a taxa de degradação sendo independente do peso molecular do polímero. O restante da fração degradada consistia nos agentes de ativação da polimerização. A partir desses resultados, foi possível derivar a taxa de produção de monômero de polímero em função da temperatura, e a equação derivada foi extrapolada para temperaturas mais altas.

2.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PMMA

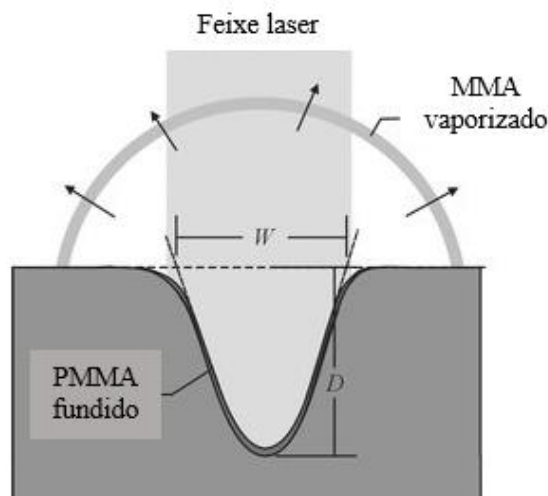
A investigação detalhada de ótica linear e não linear nos permite fabricar materiais, que são adequadamente projetados no nível molecular para um dispositivo específico. O PMMA é um material rígido e transparente com uma temperatura de transição vítrea de 125 ° C, além disso é um material polar e tem uma grande constante dielétrica. Para projetar componentes o uso da matriz PMMA é promissor devido sua resistência à hidrólise e sua boa resistência às intempéries ao ar livre (DORRANIAN; GOLIAN; HOJABRI, 2012). É um dos meios poliméricos promissores para ótica integrada e para fabricação de fibra óptica.

PMMA é um polímero representativo com excelente transparência óptica. Além de sua transparência óptica, verifica-se que pode produzir uma grande diferença de índice de refração com fotopolímero à base de acrilamida (DORRANIAN; GOLIAN; HOJABRI, 2012). No ramo comercial, fibras ópticas e guias de onda de PMMA já foram desenvolvidos para a faixa espectral visível.

2.4 ESCRITA DIRETA A LASER EM PMMA

O mecanismo de escrita a laser é uma combinação complexa de processos fotoquímicos e fototérmicos (SRINIVASAN, 1993). Nesse processo algumas ligações químicas da substância são quebradas diretamente durante o processo de absorção de fótons, enquanto outros são quebrados termicamente pelo calor liberado daquelas moléculas excitadas que não se quebram fotoquimicamente (KLANK, HENNING; KUTTER, JÖRG P; GESCHKE, OLIVER, 2002).

Figura 7- Diagrama esquemático do feixe de laser



Fonte: adaptado de (ROMOLI; TANTUSSI; DINI, 2011)

Quando o feixe de laser se move sobre a superfície da peça, no ponto em que ele colide com a peça de trabalho ele cria uma poça de polímero fundido. Essa poça é dirigida longe do ponto de colisão para todas as direções pelo gás aquecido dos plásticos que se vaporizam (figura 7), enquanto a maior parte do material derretido ressolidifica em determinados pontos da peça de trabalho. Desta forma, o movimento do feixe de laser é capaz de cortar estruturas como canais e poços na peça de trabalho.

2.4.1 Lasers de potência

Lasers operando no ultravioleta (UV), como lasers excímero e lasers de estado sólido, são frequentemente usados para realizar microestruturas em material polimérico. Em contraste com o laser UV, um laser de CO₂ emite radiação infravermelha em um comprimento de onda de 10,6 μm . Isso significa que o feixe de laser de CO₂ sempre faz a remoção do material subjacente fototermicamente. As dimensões de qualquer estrutura que passou por um processo de remoção de material a laser, dependem da configuração óptica e mecânica do sistema de laser e as propriedades do material.

As variáveis ópticas mais importantes são a frequência e o comprimento de onda do feixe de laser em que altas frequências e pequenos comprimentos de onda causarão canais rasos. Os lasers ultravioleta são normalmente operados em modo pulsado no regime de nanossegundos. Esses lasers têm a vantagem de ser capaz de gerar protuberâncias menores em comparação com um laser de CO₂, devido ao seu menor comprimento de onda e seu mecanismo de ablação. As ligações químicas são quebradas fotoquimicamente sem criar quantidades excessivas de calor ou as ligações são quebradas fototermicamente, caso em que apenas pequenos volumes são afetados devido aos pulsos de laser muito curtos. No entanto, os mesmos pulsos causam uma remoção desigual da superfície tratada e o equipamento de laser UV é relativamente caro comparado ao laser comercial de CO₂.

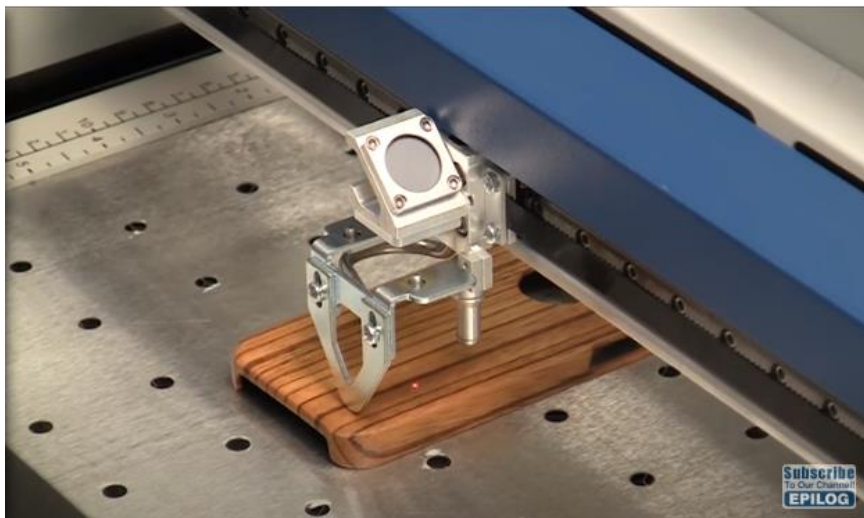
Ao contrário de um laser UV, um laser de CO₂ emite radiação continuamente. Sempre que o feixe de laser focalizado encontra a superfície da peça de trabalho, a temperatura do ponto irradiado aumentará tão rapidamente, que o material vai primeiro derreter e depois se decompor, deixando um vazio na peça de trabalho. O mecanismo de decomposição real depende muito da energia das ligações químicas (Entalpia) dos monômeros que compõem o polímero e a estrutura do próprio polímero. No caso do PMMA, o material vaporiza na forma de monômeros quando atinge sua temperatura de ebulição. Isso leva a cavidades na peça de trabalho que não estão

contaminadas por componentes de degradação. Quando o feixe de laser está se movendo pela superfície da peça de trabalho, ele cria uma poça de polímero fundido em um ponto onde colide na superfície. A poça de polímero fundido é afastada do ponto quente para todas as direções pelos gases aquecidos do plástico de vaporização, enquanto a maior parte do material derretido está se solidificando na sequência do feixe. Desta forma, o feixe de laser em movimento é capaz de cortar estruturas como canais e poços na peça de trabalho.

2.4.2 Usinagem a laser de CO2 em PMMA

Todos os métodos de fabricação mencionados até agora não são apenas relativamente complexo, mas também caro em comparação com o laser de microfabricação. A ação de corte pode ser vista como abrangente em alguns regimes como: derretimento e remoção de líquido por meios externos, como um jato de ar, explosão e vaporização sub-superficial; o modo exato sendo determinado por uma combinação de intensidade, condutividade de calor, coeficiente de absorção e vapor de pressão. Essas configurações do laser de CO2, que foi originalmente pro-

Figura 8- Usinagem a laser.



Fonte: Disponível em: <<https://www.epiloglaser.com/laser-machines/mini-helix-engraver-cutter/>>.

Acesso em: 24 de abril de 2021.

jetada para marcar objetos com logotipos, assinaturas ou códigos de barras (figura 8). Esta configuração de laser pode fabricar sistemas de canais microestruturado complexo em alguns segundos.

Em termos de fabricação de canal do chip microfluídico, é um método de processamento simples e conveniente onde a potência do laser de CO₂ pode ser controlada de maneira apropriado para processar uma variedade de formas do canal, produzindo projetos complexos na folha de PMMA. Vários trabalhos encontrados na literatura demonstraram estudos para avaliar o efeito do processamento de parâmetros (potência do laser e velocidade de corte) sob a qualidade do corte do PMMA. A fabricação de microestruturas em um material plástico adequado pode ser obtida por técnicas de adição de material ou processo de remoção. O primeiro grupo inclui todas as técnicas de adição de material camada por camada. Uma segunda abordagem envolve técnicas de remoção, como processos de frisamento convencionais e usinagem a laser.

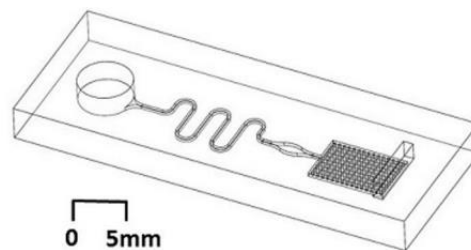
O processo de remoção de material é puramente térmico e ocorre devido à fusão e vaporização. A placa de PMMA absorve fortemente o laser de CO₂ e vaporiza imediatamente assim que a potência média do laser ultrapassa certo limite. Portanto, o corte está quase limpo com muito pouco ou nenhum defeito. No entanto, alguns efeitos de carbonização e queima são bastante visíveis nas bordas que formam a zona de abaulamento. O único efeito indesejável é na zona amolecida e a formação de protuberâncias nas superfícies adjacentes do material. Sob o feixe de laser incidente, a temperatura da superfície imediatamente sobe para sua temperatura de vaporização e se decompõe em monômero MMA (metacrilato de metila), dióxido de carbono (CO₂), monóxidos de carbono (CO) e água (H₂O). Todos os subprodutos são perfeitamente voláteis por natureza e não causam qualquer outra reação no substrato de PMMA (PRAKASH; KUMAR, 2015).

3 ESTUDOS DE CASOS

A gravação a laser tem um potencial considerável para a fabricação rápida e econômica de dispositivos microfluídicos poliméricos. No entanto, os dispositivos fabricados são dificultados por grande rugosidade superficial nas áreas gravadas, o que pode perturbar o fluxo do fluido suave e pode danificar componentes biológicos sensíveis. Os trabalhos encontrados em (MOHAMMED; ALAM; KOUZANI; GIBSON, 2016) apresentaram técnicas de fabricação para superar limitação na produção dos microcanais e defeitos na estrutura dos canais que já foram apresentados nesse trabalho.

Pesquisas recentes analisaram o comportamento do método de gravação a laser, utilizando quatro tipos diferentes de dispositivos microfluídicos que foram projetados e fabricados. Os dispositivos em análise incluem um sistema microfluídico de ação capilar, um sistema microfluídico passivo de misturador, uma plataforma de microbiorreator baseada em células e um reator microfluídico de fluxo direto. O chip de ação capilar consistiu em um canal serpentino sinuoso de 500 μm de largura (comprimento ~ 25 mm) que conecta uma porta de entrada em uma câmara cheia de micro-pilares com diâmetro de 200 μm .

Figura 9 – Sistema microfluídico de ação capilar. Esse sistema é composto por um reservatório de entrada que é responsável por transferir o fluido para uma região de mistura.



Fonte: (MOHAMMED; ALAM; KOUZANI; GIBSON, 2016)

A câmara do pilar atua como uma bomba microfluídica, que fornece fluxo contínuo no dispositivo por meio de enchimento da estrutura (MOHAMMED; DESMULLIEZ, 2014). A representação tridimensional (3D) do design do chip microfluídico é apresentada na figura 9. Esse chip permitiu a avaliação de vários defeitos de fabricação através da superfície óptica direta e cinemática de fluxo capilar qualitativo, onde defeitos alteraram a capacidade de regimes

de fluxo fluídico suaves a ser estabelecido. Além disso, foi demonstrado a influência da multipassagem de corte e abordagens de fabricação de laser com PMMA amplamente disponível.

As estruturas foram projetadas em um software comercial (SOLIDWORKS 2014) e depois foi transferida a imagem em formato bidimensional para o software Adobe Illustrator (Adobe Systems, EUA) que funciona direto no software do laser. Sistemas como o Corel Draw funcionam diretamente como software do laser.

O substrato de fabricação foram folhas pré-moldadas de PMMA (Resiplex, Austrália) e para o processo de ablação a laser foi utilizado um sistema comercial de gravação / corte a laser CO₂ (Trotec P500, Austrália). O laser opera em um comprimento de onda de 10,6 μm e uma potência máxima de saída de cerca de 100 W em modo de operação de onda contínua. O sistema foi configurado usando uma lente de gravação de 1,5', que oferece uma resolução de > 500 dpi, e que tem um alto grau de repetibilidade de fabricação (aproximadamente ± 10 μm).

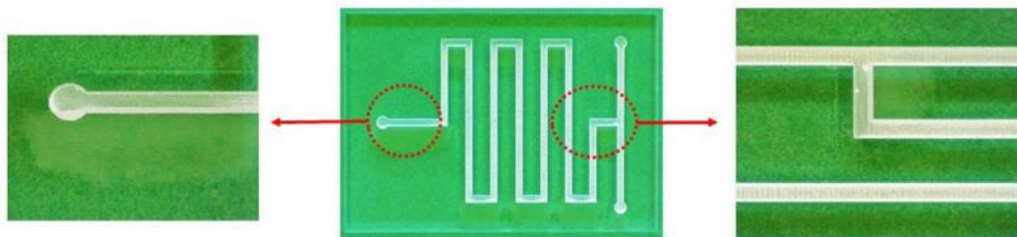
Os valores de potência do laser, velocidade operacional e frequência foram otimizados para gravar uma profundidade de microcanal desejado. Diferentes estratégias foram implementadas para fabricar o dispositivo microfluídico mencionado acima. Um dos métodos foi o de passes múltiplos, pelo qual o número de passes em cada etapa de gravação foi aumentado até um ponto onde resíduos de PMMA foram observados a olho nu na superfície do material. O número de passes foi restrito a um máximo de três, de modo que o tempo de fabricação de um dispositivo ficou por volta de 8-10min por chip. Para melhorar ainda mais o acabamento da superfície da gravação a laser foi realizado um acabamento com refluxo de polímero de vapor de solvente. Esta técnica foi encontrada em (PRAKASH; KUMAR, 2015), os chips fabricados foram inicialmente limpos com um detergente neutro e água, antes da limpeza com um pano sem fiapos embebido em 50% da solução de metanol por não mais do que 20 s. Em seguida esses chips eram então completamente limpo com água deionizada para remover qualquer metanol residual, antes de serem secos os canais foram submetidos a um jato de nitrogênio.

A medição do perfil de superfície das estruturas expostas foi realizada usando um perfilômetro de superfície infinita Focus (Alicona, Austrália) para obter imagens de superfície e medir a rugosidade média da superfície. Além disso, um microscópio óptico foi usado para obter imagens com um fator de ampliação de (5–10 \times) da superfície do chip depois da etapa de ligação, que foi utilizada para selar os canais. A necessidade primária de ligação é selar os canais e garantir que o vazamento não ocorra a curto e longo prazo. Os resultados encontrados em (MOHAMMED; ALAM; KOUZANI; GIBSON, 2016) analisaram a eficácia da ligação das

estruturas microfluídicas, e utilizou-se um corante colorido para auxiliar a visualização de algum possível vazamento ou bloqueio do fluxo de fluido. Os testes mostraram que um fluxo capilar suave foi inicialmente alcançado e nenhum vazamento foi observado durante um período de 48h, indicando a eficácia da ligação térmica.

3.1.1 Gravação a laser de passagem única

Figura 10 – Chip de mistura produzido com a técnica de gravação de apenas uma passagem. A imagem ampliada do lado direito foi rotacionada em 90° no sentido anti-horário.



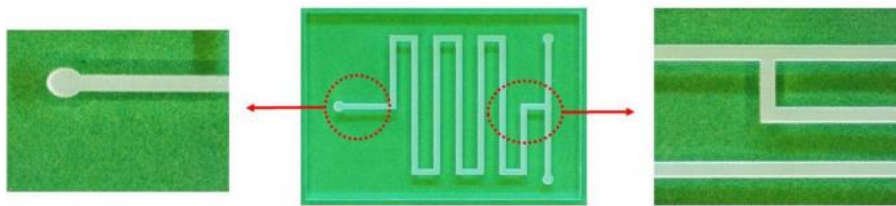
Fonte: (MOHAMMED; ALAM; KOUZANI; GIBSON, 2016)

Em microcanais rasos, em que foi fabricado com apenas uma passagem, foi observado um aumento na rugosidade média e conforme a potência aumentou para realizar canais mais profundos a rugosidade aumenta. Este efeito foi minimizado usando limpeza de refluxo com vapor de solvente. Em profundidades acima de 350 μm gravado por apenas uma passagem foi encontrada um volume significativo de partículas residuais de PMMA nas paredes laterais dos canais. Esses resíduos não puderam ser removidos por baixa abrasão convencional ou métodos de limpeza, e só foram removidos por raspagem mecânica severa da superfície gravada. Por isso (MOHAMMED; ALAM; KOUZANI; GIBSON, 2016) examinou a capacidade de refluxo de solvente de polímero para eliminar essas imperfeições. No entanto, quando implementado, o volume relativamente grande dos resíduos resultou na condensação do material se fundindo na parede lateral do canal.

3.1.2 Gravação a laser de várias passagens

A abordagem de gravação em várias passagens visa, em última análise, controlar a energia do laser transmitida ao produto fabricado. Foi observado que com essa abordagem houve uma melhoria no processo de fabricação através da energia transmitida mais controlada, e a

Figura 11 - Chip de mistura produzido com a técnica de gravação de múltiplas uma passagem. A imagem ampliada do lado direito foi rotacionada em 90° no sentido anti-horário.



Fonte: (MOHAMMED; ALAM; KOUZANI; GIBSON, 2016)

rugosidade média da superfície foi reduzida, conseqüentemente houve um aumento no tempo de fabricação. Quanto menor a energia, menos material é removido por passagem, e quanto maior o tempo de fabricação, maior é a profundidade do canal. Portanto, no interesse de manter um processo de fabricação relativamente rápido, que é a principal vantagem da técnica de gravação a laser, o tempo de fabricação não foi aumentado além de 6–8 minutos por chip, o que se traduz aproximadamente ao uso de não mais do que 3 passagens do laser para um respectivo design.

A potência foi variada em múltiplos de 5 até que a gravação foi observada na superfície do PMMA, para obter a mínima configuração de corte. Verificou-se que para uma potência de

Tabela 2 - Parâmetros de gravação a laser otimizados para múltipla passagens.

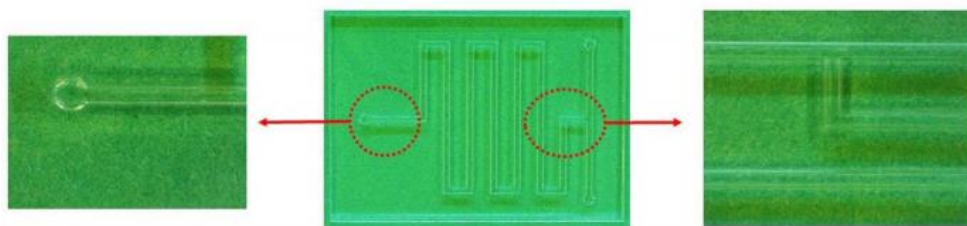
Power (%)	Speed (%)	No passes	Average depth (μm)	Max error (μm)	Min error (μm)
50	100	1	51	5	4
50	100	2	135	4	5
50	100	3	214	3	4
60	100	1	126	3	3
60	100	2	228	4	3
60	100	3	336	4	5
70	100	1	162	4	4
70	100	2	328	5	6
70	100	3	472	6	9

Fonte: (MOHAMMED; ALAM; KOUZANI; GIBSON, 2016)

laser de 50W, uma gravação de $50 \pm 5 \mu\text{m}$ foi o limite inferior da técnica de gravação multipassagem. Posteriormente, verificou-se que para três passagens poderia ser executado nesta configuração sem qualquer resíduo perceptível sendo formado dentro das paredes do canal microfluídico. A Figura 11 mostra um chip microfluídico gravado por este processo, onde pode ser visto que as formações de resíduos de PMMA são eliminadas. Os resultados indicaram que este processo de fabricação de canais microfluídicos com profundidades entre 50 e 470 μm podem ser gravados de forma reproduzível sem formação de resíduos.

Um resumo dos parâmetros de fabricação e geometrias relativas obtidos podem ser encontrados na tabela 2. Os resultados para a profundidade média estão descritos na tabela 2 e foram verificados a partir de medidas de perfilometria em 10 medições repetidas, calculando a média entre largura dos canais de teste. As medições de rugosidade superficial em média ficaram na faixa de 1,5–2,5 μm em todas as configurações e profundidades examinadas. Esta rugosidade superficial relativamente baixa em comparação com os canais gravados de passagem única foi atribuído a uma redução na altura das trincheiras produzidas pelas múltiplas varreduras do laser durante a gravação de maiores larguras de canal. A redução da profundidade da trincheira é devido à redução de energia total transmitida à superfície do polímero durante cada passagem de gravação do laser.

Figura 12 – Gravação a laser de passagem tripla com exposição a clorofórmio e melhorada pela exposição ao vapor de solvente. A imagem ampliada do lado direito foi rotacionada em 90° no sentido anti-horário.

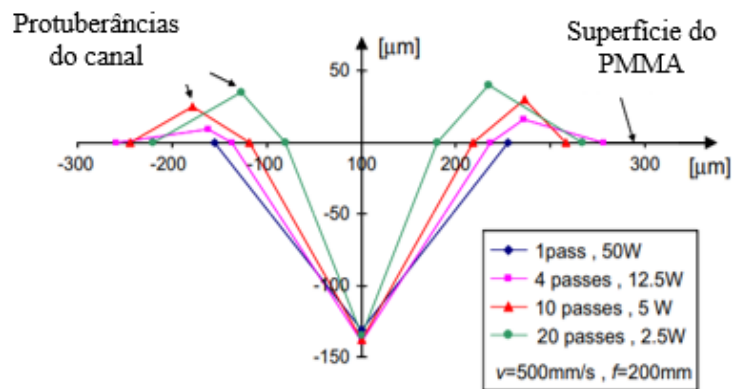


Fonte: (MOHAMMED; ALAM; KOUZANI; GIBSON, 2016)

Após a fase de gravação, as estruturas microfluídicas foi submetida a um refluxo de solvente que resultou na melhora da rugosidade e clareza da superfície que pode ser visto na figura 12.

Em contrapartida aos resultados encontrados em (MOHAMMED; ALAM; KOUZANI; GIBSON, 2016), foi demonstrado em (ROMOLI; TANTUSSI; DINI, 2011) que um número maior de passes em menor potência do laser geraram canais mais estreitos, pois a quantidade de energia transferida para os arredores por condução não excede a temperatura de remoção. A fig. 13 mostra o eixo x que representa a superfície do polímero enquanto as linhas coloridas definem os perfis do canal obtido a partir de diferentes combinações de número de passes e potência do laser incidente. Neste estudo, foi observado que com o aumento do número de

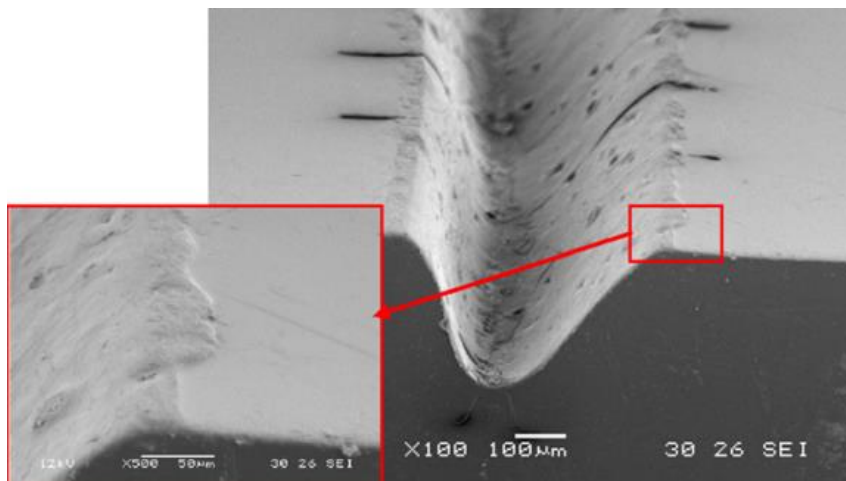
Figura 13 – Profundidade do canal mantendo velocidade e frequência constantes.



Fonte: adaptado de (ROMOLI; TANTUSSI; DINI, 2011)

passagens, grandes protuberâncias foram desenvolvidas ao longo das arestas de corte.

Figura 14 - Formação de protuberâncias do canal após 10 passagens com $P = 5W$, $v = 5mm/s$ e $f = 2 mm$.



Fonte: (ROMOLI; TANTUSSI; DINI, 2011)

Para investigar este comportamento profundamente, as protuberâncias foram medidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que pode ser observada na Fig. 14. Segundo (SNAKENBORG; KLANK; KUTTER, 2003) a formação desses defeitos é provavelmente devido ao amolecimento da densidade do polímero causada pela irradiação, que resulta em um aumento de volume e, portanto, um aumento do material polimérico. Os experimentos revelaram que a deposição e solidificação de uma pequena porcentagem de material fundido que leva à formação de protuberâncias desempenhou um papel insignificante. O mecanismo de remoção está, de fato, mais próximo de um processo ablativo e vapores de monômero são ejetados pela onda de choque evoluindo sem a formação de uma fase líquida relevante.

3.1.3 Testes de fluxo de ação capilar

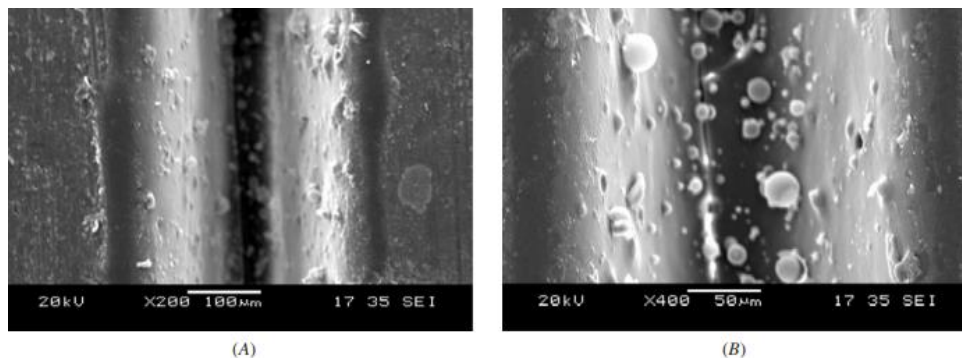
Para testar a capacidade da gravação em várias passagens, foi realizado uma limpeza com solvente e procedimento de ligação térmica, várias estruturas microfluídicas de ação capilar foram fabricadas e testadas. Os sistemas microfluídicos de ação capilar fornecem uma base de teste muito boa para investigar as capacidades das técnicas de fabricação como um fluxo suave e reproduzível é altamente dependente da fabricação de canais microfluídicos de baixa rugosidade superficial média e ligação eficiente de um determinado chip. Enquanto o sistema capilar opera pelo enchimento de uma determinada estrutura, em casos em que as paredes laterais dos microcanais estão ásperas, a migração da frente do menisco pode estar propensa a definir e interferir na formação de defeitos. Esta fixação do menisco deixa o fluido migratório estacionário no local do defeito e, finalmente, se traduz em falha de um respectivo processo de fluido.

Os chips de ação capilar foram gravados em uma profundidade de aproximadamente $330 \pm 4 \mu\text{m}$ usando uma velocidade de 254cm/s e potência de 70 W em uma gravação de duas passagens. O chip serpentino forneceu uma visão sobre as características de fabricação para sistemas geométricos complexos como canais curvos, câmaras de pilar, etc. Para o chip de serpentina, um volume de $40 \mu\text{l}$ foi pipetado para a porta de carregamento, em cujo ponto a ação capilar impulsionou o fluido para dentro do sistema até que ele preenchesse em sua totalidade. Verificou-se que os chips demoravam aproximadamente $40 \pm 3\text{s}$ para preencher totalmente, sem vazamento observado e uma consistente progressão da frente fluídica migratória. Os testes confirmaram qualitativamente a eficiência do processo de fabricação e a ligação térmica de estruturas microfluídicas de alta clareza óptica e baixa rigidez da superfície.

3.1.4 Fabricação de microcanais em PMMA

Os trabalhos encontrados em (NAYAK; LAM; YUE; SINHA, 2008) descreveram o processo de escrita direta a laser de CO₂ em PMMA e observaram a formação de saliências de materiais resolidificado nas margens dos microcanais com peso molecular de 96,7 kDa. Foi também observado que a diminuição da profundidade era menos pronunciada do que a diminuição da largura com um aumento do peso molecular de 96,7 kDa a 996 kDa. Com uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas medições da rugosidade da superfície dos micro-canais de PMMA de vários pesos moleculares com uma potência laser de 0,5 W e uma velocidade laser de 20,48 mm/s.

Figura 15 – (a) perfil de superfície do microcanal usinado a laser com peso molecular de 96,7 kDa a uma potência de laser de 0,5 W e velocidade de 20,48 mm/s. (a) sem defeitos de fabricação. (b) com defeitos de fabricação.



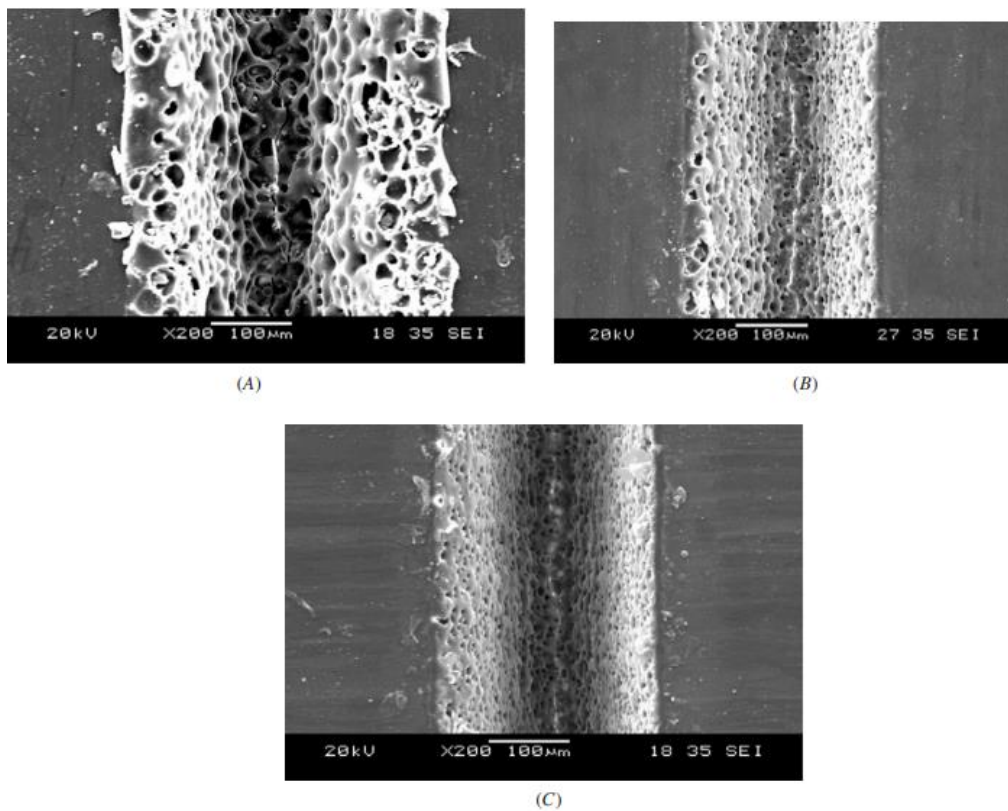
Fonte: (NAYAK; LAM; YUE; SINHA, 2008)

O PMMA com um peso molecular de 96,7 kDa tem uma superfície de canal lisa, embora contivesse detritos no interior do microcanal e pequenas protuberâncias de material resolidificado nas bordas do microcanal. Os polímeros condensados formaram pequenas gotículas com diâmetros da ordem de 10-20 μm . Foi investigado dois fenômenos diferentes que podem ter desenvolvido os inchaços na borda do canal: diminuição do peso molecular e polímeros fundidos resolidificado (MALEK, 2006).

Uma das hipóteses levantadas por (NAYAK; LAM; YUE; SINHA, 2008) é que o desenvolvimento de bolhas é devido ao rebaixamento da densidade do polímero como resultado da irradiação, resultando num aumento de volume na superfície do material polimérico. A densidade é provavelmente reduzida no processo de aquecimento, porque algumas cadeias de polímeros podem ser cortadas em cadeias mais curtas sem serem ablacionadas (SRINIVASAN, 1993).

A figura 16 mostra a formação de poros na superfície dos microcanais de PMMA com pesos moleculares de 120 kDa, 350 kDa e 996 kDa. O PMMA de 120 kDa apresentou o maior tamanho dos poros e diminuiu com o aumento do peso molecular. É bem conhecido que as bolhas se desenvolvem em PMMA aquecido. Durante a decomposição do PMMA, alguns monômeros de MMA são formados e pode expandir-se a partir do foco do laser na superfície do polímero (NAYAK; LAM; YUE; SINHA, 2008).

Figura 16 – Perfil de superfície do microcanal usinado a laser a uma potência de laser de 0,5 W e velocidade de 20,48 mm/s. (a) 120kDa (b) 350kDa (c) 996kDa.



Fonte: (NAYAK; LAM; YUE; SINHA, 2008)

A formação de bolhas foi atribuída à resolidificação do polímero fundido por arrefecimento do ar atmosférico na borda do canal após salpicos de gás ou pela alta pressão. A formação dessas estruturas foram explicadas por (NAYAK; LAM; YUE; SINHA, 2008), quando um feixe laser de CO₂ de alta potência (que está focalizado na superfície do PMMA) é utilizada como fonte de calor, a energia é transferida para o PMMA num prazo muito curto. A camada líquida na zona fundida entre o substrato sólido e o gás evaporado será empurrado para fora da zona de trabalho, pela alta pressão do gás evaporado. Por isso, inchaços são formados à medida que o

material ejetado vai ao encontro do ar frio atmosférico, e são acumulados como material resolidificado nas bordas dos microcanais.

4 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo apresentar técnicas de escrita direta a laser em material polimérico Polimetilmetacrilato (PMMA) para aplicações no desenvolvimento de dispositivos microfluídicos de baixo custo. Esse tipo de tecnologia apresentou grande potencialidade para aplicação no processo de fabricação, todavia necessita de maiores controles dos parâmetros físicos/químicos durante a fabricação. A análise do processo de combustão do PMMA feita pela ação térmica do feixe laser, foi demonstrado que quando uma fonte próxima de calor se aproxima da superfície do material as ligações químicas começam a se quebrar. Devido as reações intermediárias os produtos de baixa massa molar que foi gerado migra através do polímero e sai para o estágio gasoso. Em segundo lugar, esses produtos voltam para o polímero em massa causando danos nos microcanais. Na ausência de oxigênio, a decomposição térmica do PMMA não é afetada pelo ambiente e o produto predominante é o monômero MMA.

As pesquisas recentes descritas nesse trabalho demonstraram que com o controle de alguns parâmetros do laser e com o uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível determinar a quantidade de passagens suficientes para produzir microcanais com profundidades bem definidas, mas foi observado que para microcanais fabricados com apenas uma passagem houve um aumento da quantidade de material resolidificado nas paredes dos microcanais e um aumento da rugosidade média. Em alguns casos em que ainda ficaram alguns materiais na superfície dos microcanais, alguns trabalhos apresentaram o uso de refluxo de solvente que melhorou a transparência óptica e removeu as sobras de materiais do dispositivo. A formação de saliências e inchaços na superfície do PMMA foi atribuída a resolidificação do polímero fundido e diminuiu com o aumento do peso molecular do PMMA, e não houve formação de poros para PMMA com peso molecular de 96,7kDa. Esse trabalho é um projeto para um estudo maior voltado para técnicas e controle dos processos de fabricação de dispositivos microfluídicos e uma das técnica que vem sendo desenvolvida é o uso do nitrogênio no processo de fabricação dos microcanais, por ser um gás inerte não reage com outras substâncias e tem a capacidade de deslocar gases inflamáveis.

5 REFERÊNCIAS

ABGRALL, P.; GUE, A. Lab-on-chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem—a review. **Journal of micromechanics and microengineering**, 17, n. 5, p. R15, 2007.

ANSCOMBE, N. Direct laser writing. **Nature Photonics**, 4, n. 1, p. 22-23, 2010.

BARES, V.; WUNDERLICH, B. Heat capacity of molten polymers. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, 11, n. 5, p. 861-873, 1973.

BATCHELOR, C. K.; BATCHELOR, G. **An introduction to fluid dynamics**. Cambridge university press, 2000. 0521663962.

BAUM, A.; SCULLY, P. J.; PERRIE, W.; SHARP, M. *et al.*, 2007, **NUV and NIR femtosecond laser modification of PMMA**. Citeseer. 1-5.

BERRIE, P.; BIRKETT, F. The drilling and cutting of polymethyl methacrylate (Perspex) by CO2 laser. **Optics and Lasers in Engineering**, 1, n. 2, p. 107-129, 1980.

BOZZOLA, J. J.; RUSSELL, L. D. **Electron microscopy principles and techniques for biologists**. Sudbury, Mass. [u.a.: Jones and Bartlett, 2006. 0763701920 9780763701925.

BRUUS, H. **Theoretical microfluidics**. Oxford: Oxford University Press, 2008. (Oxford master series in physics 18. 9780191528583
9780199235087
9780199235094.

BUBENDORFER, A.; LIU, X.; ELLIS, A. V. Microfabrication of PDMS microchannels using SU-8/PMMA moldings and their sealing to polystyrene substrates. **Smart materials and structures**, 16, n. 2, p. 367, 2007.

CHARTOFF, R. P.; SIRCAR, A. K. Thermal analysis of polymers. **Encyclopedia of polymer science and technology**, 2002.

CULLIS, C. F.; HIRSCHLER, M. M. **The combustion of organic polymers**. Oxford University Press, USA, 1981. 0198513518.

DORRANIAN, D.; GOLIAN, Y.; HOJABRI, A. Investigation of nitrogen plasma effect on the nonlinear optical properties of PMMA. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, 6, n. 1, p. 1-8, 2012.

EDEM, I. F.; MATIVENGA, P. T. Modelling of energy demand from computer numerical control (CNC) toolpaths. **Journal of cleaner production**, 157, p. 310-321, 2017.

ENGELHARDT, S. Direct laser writing. *In: Laser Technology in Biomimetics*: Springer, 2013. p. 13-65.

FENIMORE, C. P.; MARTIN, F. J. Flammability of polymers. **Combustion and Flame**, 10, n. 2, p. 135-139, 1966.

FORMAN, R.; MACKINNON, H.; RITCHIE, P. Studies in pyrolysis. Part XXV. Acrylic, methacrylic, and crotonic acid, and some derivatives: novel decarbonylation of $\alpha\beta$ -unsaturated carboxylic acids. **Journal of the Chemical Society C: Organic**, p. 2013-2016, 1968.

GARCIA-CORDERO, J. L.; MAERKL, S. J. Microfluidic systems for cancer diagnostics. **Current opinion in biotechnology**, 65, p. 37-44, 2020.

GEDDE, U. Thermal analysis of polymers. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, 16, n. 17, p. 2465-2486, 1990.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W. *et al.* **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. Springer, 2017. 1493966766.

GRASSIE, N.; SCOTT, G. Degradation and Stabilization of Polymers. Cambridge University Press London, UK: 1985.

HNATOVSKY, C.; TAYLOR, R.; SIMOVA, E.; BHARDWAJ, V. *et al.* Polarization-selective etching in femtosecond laser-assisted microfluidic channel fabrication in fused silica. **Optics letters**, 30, n. 14, p. 1867-1869, 2005.

HOU, H.; YANG, R.; FU, L.; TSAI, C. *et al.*, 2011, **Disposable Glucose Concentration Detection Microfluidic Chip Fabricated by CO₂ Laser Ablation**. Information Engineering Research Institute. 503-506.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. **São Paulo: Giz**, 1, p. 80, 2005.

KASHIWAGI, T.; INABA, A.; BROWN, J. E.; HATADA, K. *et al.* Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly (methyl methacrylates). **Macromolecules**, 19, n. 8, p. 2160-2168, 1986.

KASHIWAGI, T.; INABI, A.; HAMINS, A. Behavior of primary radicals during thermal degradation of poly (methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, 26, n. 2, p. 161-184, 1989.

KLANK, H.; KUTTER, J. P.; GESCHKE, O. CO₂-laser micromachining and back-end processing for rapid production of PMMA-based microfluidic systems. 2002/09/17 2002.

KLANK, H.; KUTTER, J. P.; GESCHKE, O. CO₂-laser micromachining and back-end processing for rapid production of PMMA-based microfluidic systems. **Lab on a Chip**, 2, n. 4, p. 242-246, 2002.

LEE, D.-S.; YANG, H.; CHUNG, K.-H.; PYO, H.-B. Wafer-scale fabrication of polymer-based microdevices via injection molding and photolithographic micropatterning protocols. **Analytical chemistry**, 77, n. 16, p. 5414-5420, 2005.

LIN, T.-Y.; DO, T.; KWON, P.; LILLEHOJ, P. B. 3D printed metal molds for hot embossing plastic microfluidic devices. **Lab on a Chip**, 17, n. 2, p. 241-247, 2017.

LU, C.; VERBRIDGE, S. S. **Microfluidic methods for molecular biology**. Springer, 2016.

MALEK, C. G. K. Laser processing for bio-microfluidics applications (part II). **Analytical and bioanalytical chemistry**, 385, n. 8, p. 1362-1369, 2006.

MAUK, M.; SONG, J.; BAU, H. H.; GROSS, R. *et al.* Miniaturized devices for point of care molecular detection of HIV. **Lab on a Chip**, 17, n. 3, p. 382-394, 2017.

MOHAMMED, M. I.; ALAM, M. N. H. Z.; KOUZANI, A.; GIBSON, I. Fabrication of microfluidic devices: improvement of surface quality of CO₂ laser machined poly(methylmethacrylate) polymer - IOPscience. 2016-11-21 2016. Text.

MOHAMMED, M. I.; DESMULLIEZ, M. P. Y. Characterization and theoretical analysis of rapidly prototyped capillary action autonomous microfluidic systems. **Journal of Microelectromechanical Systems**, 23, n. 6, p. 1408-1416, 2014.

NAYAK, N. C.; LAM, Y. C.; YUE, C. Y.; SINHA, A. T. CO₂-laser micromachining of PMMA: the effect of polymer molecular weight - IOPscience. 2008-08-13 2008. Text.

PAN, Y. V.; DENTON, D. D. Plasma dissociation reaction kinetics. I. Methyl methacrylate. **Journal of applied polymer science**, 73, n. 1, p. 1-16, 1999.

PHAM, D.; DIMOV, S.; LACAN, F. Selective laser sintering: applications and technological capabilities. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture**, 213, n. 5, p. 435-449, 1999.

PRADO, A. R.; LEAL-JUNIOR, A. G.; MARQUES, C.; LEITE, S. *et al.* Polymethyl methacrylate (PMMA) recycling for the production of optical fiber sensor systems. **Optics express**, 25, n. 24, p. 30051-30060, 2017.

PRAKASH, S.; KUMAR, S. Fabrication of microchannels on transparent PMMA using CO₂ Laser (10.6 μm) for microfluidic applications: An experimental investigation. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing**, 16, n. 2, p. 361-366, 2015-02-06 2015. OriginalPaper.

ROMOLI, L.; TANTUSSI, G.; DINI, G. Experimental approach to the laser machining of PMMA substrates for the fabrication of microfluidic devices. **Optics and Lasers in Engineering**, 49, n. 3, p. 419-427, 2011.

SAITO, S. K.; LOVADINO, J. R.; KROLL, L. B. Rugosidade e pigmentação superficial de materiais iônicos. **Pesquisa Odontológica Brasileira**, 14, n. 4, p. 351-356, 2000.

SCHMIDT, V.; BELEGRATIS, M. R. **Laser technology in biomimetics**. Springer, 2016. 3662508834.

SCULLY, P.; JONES, D.; JAROSZYNSKI, D. Femtosecond laser irradiation of

polymethylmethacrylate for refractive index gratings. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, 5, n. 4, p. S92, 2003.

SIVASHANKAR, S.; AGAMBAYEV, S.; MASHRAEI, Y.; LI, E. Q. *et al.* A “twisted” microfluidic mixer suitable for a wide range of flow rate applications. **Biomicrofluidics**, 10, n. 3, p. 034120, 2016.

SNAKENBORG, D.; KLANK, H.; KUTTER, J. P. Microstructure fabrication with a CO₂ laser system. **Journal of Micromechanics and microengineering**, 14, n. 2, p. 182, 2003.

SONG, J.; FISCHER, C.-H.; SCHNABEL, W. Thermal oxidative degradation of poly (methyl methacrylate). **Polymer degradation and stability**, 36, n. 3, p. 261-266, 1992.

SRINIVASAN, R. Ablation of polymethyl methacrylate films by pulsed (ns) ultraviolet and infrared (9.17 μm) lasers: A comparative study by ultrafast imaging. **Journal of applied physics**, 73, n. 6, p. 2743-2750, 1993.

TABELING, P. **Introduction to microfluidics**. Oxford ; New York: Oxford University Press, 2005. vii, 301 p. p. 0198568649 (acid-free paper).

TEAM, E. Introduction to lab-on-a-chip 2020: review, history and future. **Elveflow**, 2021.

TOULOUKIAN, Y. Thermal Properties of Matter, Vol. 10, Thermal Diffusivity, IFI. Plenum, New York 1973.

WATANABE, A. Development and characterization of a novel microfluidic chip for exosome isolation and its application in neuroscience. 2017.

WHITESIDES, G. M. The origins and the future of microfluidics. **nature**, 442, n. 7101, p. 368-373, 2006.

WU, C.-Y.; LIAO, W.-H.; TUNG, Y.-C. Integrated ionic liquid-based electrofluidic circuits for pressure sensing within polydimethylsiloxane microfluidic systems. **Lab on a Chip**, 11, n. 10, p. 1740-1746, 2011.

XAVIER, P. H. Preparação de cerâmicas nanoestruturadas de Ca₃Co₄O₉ para aplicação em dispositivos termoelétricos. 2018.

YOUNG, L.; BRANDRUP, J. EH Immergut edit., “Poly mer Handbook”. John Wiley and Sons, Inc., New York, NY 1975.

ZENG, W.; LI, S.; CHOW, W. K. Review on chemical reactions of burning poly (methyl methacrylate) PMMA. **Journal of Fire Sciences**, 20, n. 5, p. 401-433, 2002.

