



**Instituto de Física ‘Gleb Wataghin’**

**Universidade Estadual de Campinas**

**Fabricação e Caracterização de Micropeneiras e Peneiras  
Submicrométricas**

**Dissertação de Mestrado**

**Aluno: Luis Enrique Gutierrez Rivera**

Dissertação submetida ao Instituto de Física ‘Gleb Wataghin’ da Universidade estadual de Campinas como parte dos Requisitos para Obtenção do grau de Mestre em Física.

**Banca Examinadora**

**Profa. Dra. Lucila Helena Deliesposte Cescato, IFGW (Orientadora)**

**Prof. Dr. Luiz Otávio Saraiva Ferreira, FEM-UNICAMP**

**Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar, IFGW-UNICAMP**

**16 de Agosto do 2004**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Gutierrez Rivera, Luis Enrique  
**G985f                    Fabricação e caracterização de micropeneiras e  
                                 peneiras submicrométricas / Luis Enrique Gutierrez  
                                 Rivera. -- Campinas, SP : [s.n.], 2004.**

Orientador: Lucila Helena Deliesposte Cescato.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual  
de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Litografia. 2. Holografia. 3. Eletrodeposição.  
I. Cescato, Lucila Helena Deliesposte. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb  
Wataghin". III. Título.



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE LUIS ENRIQUE GUTIERREZ RIVERA – RA 014686 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 16 / 08 / 2004.

**COMISSÃO JULGADORA:**

*Lucila H. Cescato*

Profa. Dra. Lucila Helena Deliesposte Cescato (Orientadora do Candidato) – DFMC/IFGW/UNICAMP

*Luiz Otávio Saraiva Ferreira*

Prof. Dr. Luiz Otávio Saraiva Ferreira – FEM/UNICAMP

*Carlos Lenz Cesar*

Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar – DEQ/IFGW/UNICAMP

*Aos meus pais, Luis Alfredo e  
Modesta pelo apoio incondicional  
e o exemplo de vida.*

# Agradecimentos

À Lucila pela orientação, pelo aprendizado, as conversas e discussões que permitiram otimizar esta tese.

À Cida pela co-orientação e valiosas sugestões.

A Deus por proporcionar-me saúde e permitir-me oferecer esta contribuição.

Um agradecimento especial para *Noemí* pelo apoio e momentos compartilhados no Perú e no Brasil.

Ao Edson e ao Marcel E. K. pelo envolvimento no trabalho.

Aos técnicos Aparecida Do Carmo, Jorge Luiz Pires e Totó.

Aos companheiros do Laboratório de Óptica, Fabio, Fabiola, Fabrício, Gediel, Gustavo, Jacson, Wagner e aos colegas Daniel, Ivan, Marcelo Barbosa, Pedro e Renata.

Aos meus compatriotas, Carmen, Érika, Jorge, Mônica, Luis Mosquera, Robinson, Roxana, Victor pelas festas e momentos compartilhados.

Ao pessoal administrativo da Posgraduação, Maria Ignez, Armando, Alessandra, e do Laboratório de Óptica, Maria Del Carmen e a Erô pelo apoio.

A todas as pessoas que estiveram direta ou indiretamente envolvidas com este trabalho, cujos nomes não cito explicitamente, mas não por isso foram menos importantes.

E Finalmente a Capes (Coordenadora para o Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo apoio financeiro.

Ama Sua  
Ama L Lulla  
Ama Quella

*Inka ethics code*

No basta saber, se debe también aplicar.  
No es suficiente querer,  
se debe también hacer.

Actuar es fácil, pensar es difícil;  
actuar según se piensa es aún más difícil.

El único hombre que no se equivoca  
es el que nunca hace nada.

*Johann Wolfgang von Goethe*

## Resumo

Micropeneiras são dispositivos de microfiltração que se diferenciam das membranas filtrantes por apresentarem uma distribuição homogênea de poros e baixa rugosidade na sua superfície. Estas características as tornam uma melhor alternativa para processos de separação que requerem alta seletividade na indústria química, de fármacos e de biotecnologia.

Neste trabalho desenvolvemos um processo de fabricação de Micropeneiras e Peneiras Submicrométricas utilizando a associação de técnicas de litografia convencional, litografia holográfica e eletroformação. As Micropeneiras eletroformadas em Níquel foram caracterizadas num sistema de microfiltração utilizando fluxo tangencial. Foram estudadas a seletividade da filtração e a resistência ao fluxo para peneiras com mesma área furada e diferentes geometrias de orifícios. Para as peneiras submicrométricas foi possível apenas realizar uma análise da capacidade de retenção de partículas e da pressão de ruptura.

Os resultados das medidas de filtração apresentaram uma excelente seletividade na separação de partículas por tamanho, que demonstra a homogeneidade das dimensões dos orifícios das peneiras, fabricadas com esta técnica. O estudo experimental da resistência ao fluxo demonstrou que os modelos atualmente existentes (elaborados para a condição de fluxo frontal) não são adequados para descrever o comportamento das peneiras em regime de fluxo tangencial.

# Abstract

Microsieves are filtration devices that present a homogeneous distribution of pores, as well as smoother surface in comparison with filter membranes. Because of these characteristics they represent a better choice in processes of separation in the chemistry and biotechnology industries that require high selectivity.

In this work we develop a process for fabrication of Microsieves and Submicrosieves. The process associates conventional lithography, holographic lithography and electroforming techniques. The fabricated Nickel Microsieves were characterized in a cross filtration system. The selectivity and the flow resistance of the microsieves, with the same perforated area and different geometries of the orifices, were analyzed. For the submicrosieves it was possible only to check the capability of retention of particles and the pressure of rupture.

The results of the filtration measurements show high selectivity of particles by size, demonstrating the good homogeneity in the orifices of the microsieves. The analysis of the experimental results of the flow resistance measurements showed that the existing models are not appropriate for describing the behavior of microsieve in cross flow.

# Sumário

<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2. Resistência ao Fluxo através de Micropeneiras</b>	<b>4</b>
2.1 Equação Navier-Stokes	4
2.2 Vazão e Resistência ao Fluxo	4
2.2.1 Peneira formada por Arranjo de Fendas	7
2.2.2 Peneira formada por Arranjo de Furos Retangulares	7
2.3 Influência da Espessura na Resistência ao Fluxo	9
2.4 Discussão dos Resultados	11
2.5 Conclusões	12
Referências	13
<b>3. Stress e Tensão de Ruptura em Membranas</b>	<b>14</b>
3.1 Definições	14
3.1.1 Stress	14
3.1.2 Deformação de Tração	15
3.1.3 Módulo de Young	15
3.1.4 Razão de Poisson	16
3.2 A Deflexão da Membrana	16
3.3 Deflexão Máxima da Membrana	17
3.4 Tipos de Stress em Membranas Sustentadas	18
3.4.1 Stress $\sigma_m$	18
3.4.2 Stress $\sigma_b$	19
3.5 Stress Máximo	20
3.6 Deflexão para uma membrana	21
3.7 Conclusões	21
Referências	22
<b>4. Processo de Fabricação</b>	<b>23</b>
4.1 Gravação da Estrutura em Matriz em Fotorresina	24
4.1.1 Matriz Feita com Litografia Convencional	24
4.1.2 Matriz Feita com Litografia Holográfica	28
4.2 Eletroformação das Peneiras	31
4.2.1 Sistema de Eletroformação	31
4.2.2 Eletroformação de Níquel sobre a Matriz	34
4.3 Descolagem e Auto-Sustentação das Peneiras	35
4.3.1 Descolagem de Micropeneiras que envolvem Processos de	

Litografia Convencional .....	36
4.3.2 Descolagem de –Peneiras Submicrométricas que envolvem Processos de Litografia Holográfica .....	37
4.4 Conclusões .....	43
Referências .....	44
<b>5. Caracterização de Micropeneiras .....</b>	<b>45</b>
5.1 Microfiltração .....	46
5.1.1 Fluxo Frontal .....	47
5.1.2 Fluxo Tangencial .....	47
5.2 Caracterização da Filtração através de Micropeneiras .....	48
5.2.1 Caracterização da seletividade da Filtração .....	48
5.2.2 Caracterização da Resistência ao Fluxo das Micropeneiras .....	55
5.3 Caracterização de Peneiras Submicrométricas .....	67
5.3.1 Pressao de Ruptura .....	68
5.4 Conclusões .....	70
Referências .....	71
<b>Conclusões .....</b>	<b>72</b>
<b>Apêndice 1 .....</b>	<b>74</b>
<b>A1. Solução da Equação Navier Stokes para o Fluxo através de uma     Peneira na Forma de um Arranjo Infinito de Fendas .....</b>	<b>74</b>
A1.1 Condições de Contorno .....	75
A1.1.1 Região sólida da membrana .....	76
A1.1.2 A região da Membrana Furada .....	76
A1.1.3 Para as regiões muito afastadas do plano da membrana .....	77
A1.2 Solução e Análise da Equação de Stoke para as Condições de Contorno .....	77
A1.2.1 Análise das Pressões .....	78
A1.2.2 Análise da Velocidade .....	78
<b>Apêndice 2 .....</b>	<b>79</b>
<b>A2. Problemas Críticos no Processo de Fabricação de Peneiras     Submicrométricas .....</b>	<b>79</b>
A2.1 Deposito da Camada Condutora de Ouro .....	79
A2.2 Tempo de Revelação da Estrutura em Fotorresina .....	79
A2.3 Bolhas de Hidrogênio .....	80

# Capítulo 1.

## Introdução

Os processos de filtração representam um papel muito importante tanto em sistemas biológicos como em sistemas artificialmente construídos pelo homem. Em cada célula de nosso corpo existe uma membrana semipermeável que determina que substâncias podem passar e quais são retidas. Por outro lado, em diversos órgãos, as células se agrupam para formar filmes finos que funcionam como membranas filtrantes. Um exemplo bem conhecido é o rim, que pode filtrar diferentes tipos de substâncias do nosso sangue todos os dias. Outro exemplo é a absorção alimentar feita através de uma membrana muito fina localizada nas paredes dos intestinos, deixando retidos fibras e microorganismos que são eliminados do nosso organismo.

Outro exemplo de processos de filtração que pode ser encontrado dentro da nossa cozinha é a suspensão das partículas do pó de café que são usualmente separados por um papel filtro para se obter um café limpo. Certos sistemas de filtração de café utilizam tecidos metálicos que formam “peneiras” ao invés do papel filtro. Embora sejam utilizados para o mesmo propósito, estes dois tipos de filtros apresentam diferenças notáveis. A diferença principal é a forma e distribuição dos poros. No papel os poros são irregulares apresentando uma larga distribuição de tamanhos, enquanto que na peneira os poros são perfeitamente uniformes e distribuídos de forma regular e homogênea em toda uma superfície. Outra diferença importante é que os filtros de papel são descartáveis já que ele absorve o pó de café impossibilitando sua limpeza, enquanto que as “peneiras” podem durar anos já que elas podem ser facilmente lavadas e são mais resistentes.

Fora de nossa cozinha existe um vasto campo de processos de filtração, muitos deles requerem poros muito menores que os utilizados no filtro de café, atingindo-se dimensões da ordem de micrômetros ou nanômetros. Quando as partículas retidas num processo de filtração estão entre 0,1 e 1 microns, o processo é denominado microfiltração e as partículas estão na faixa denominada macromolecular, pois moléculas de peso molecular 500.000 podem ser retidas<sup>[1]</sup>. Nesta faixa se encontram os pigmentos de tinta, as menores bactérias (entre 0,1 e 40 microns), as partículas maiores da fumaça de cigarro (0,02 a 0,9 microns), gelatina, emulsão de látex, amianto e poeira (entre 0,5 e 100 microns)<sup>[2]</sup>.

A maioria dos filtros utilizados em processos de micro-filtração é mais parecido ao papel filtro do que às peneiras metálicas. Isto ocorre porque não existem atualmente tecnologias disponíveis para fazer peneiras de dimensões tão pequenas. O uso de filtros porosos apresenta, entretanto, alguns problemas, como, por exemplo, a limpeza do filtro. Em certos casos é quase impossível retirar agentes bacterianos, que ficam presos na membrana porosa. No caso das peneiras este problema de limpeza pode ser facilmente resolvido com uma retro-lavagem. Além dessa vantagem as micro-peneiras se constituem numa poderosa ferramenta para a separação, identificação e quantização rápida de materiais e microorganismos<sup>[3]</sup>. O fato dos furos nas peneiras terem diâmetros muito mais definidos, que os elementos filtrantes porosos convencionais, abre muitas possibilidades de aplicação que vão desde a separação de partículas por tamanho, até o seu uso para garantir a filtração das menores bactérias em sistemas biológicos.

Devido às pequenas dimensões dos furos, necessárias para se realizar processos de microfiltração, a fabricação de micro-peneiras só é possível através do uso de processos de microlitografia, amplamente utilizados na indústria de microeletrônica<sup>[4]</sup> e que mais recentemente têm sido empregados para fabricação de elementos e sistemas de micromecânica<sup>[5]</sup> (MEMS). Os processos de litografia convencionais, utilizando-se exposições com máscaras e luz na faixa do UV, permitem a gravação de estruturas com dimensões mínimas da ordem de alguns poucos microns. Para se atingir dimensões submicrométricas é necessário a utilização de sistemas de exposição por feixe de elétrons ou o uso de sofisticados sistemas de exposição (stepper) na região do UV profundo ou de Raio-X. Estes sistemas, além de caros se restringem a áreas muito pequenas. O uso de exposições holográficas ou de padrões de interferência tem se mostrado uma alternativa interessante<sup>[6]</sup> e de baixo custo, para gravação de estruturas com dimensões na faixa de 0.2 - 2  $\mu\text{m}$ , permitindo a gravação em áreas de até 4 polegadas de uma só vez.

O objetivo desta tese de mestrado é o estudo e o desenvolvimento de processos para fabricação de micro-peneiras. Este desenvolvimento compreende desde a escolha dos materiais e processos para a fabricação tais como: uso de técnicas de litografia convencional, uso de exposições holográficas para gravação dos padrões submicrométricos, uso de técnicas de eletrodeposição de Níquel e obtenção filmes auto-sustentados, assim como a caracterização das micro-peneiras construídas como elemento filtrante.

Esta tese está esquematizada da seguinte forma: No Capítulo 2 é feito um estudo teórico da resistência ao fluxo apresentada pelas micropeneiras e no Capítulo 3 é feito um estudo teórico do “Stress” e da tensão de ruptura em membranas finas auto-sustentadas submetidas a pressões. Estes estudos, baseados na literatura existente, servem para dar subsídios tanto para o projeto das micro-peneiras como para a caracterização das micro-peneiras em sistemas de microfiltração. O Capítulo 4 trata do tema principal da tese que consiste nos processos desenvolvidos e utilizados para fabricação de Micropeneiras e Peneiras Submicrométricas. No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos até o momento, da caracterização das micropeneiras como elemento filtrante utilizando um sistema de fluxo cruzado desenvolvido na Faculdade de Engenharia Química pelo grupo da Profa. Maria Aparecida Silva. No Capítulo 6 é feita uma discussão destes resultados assim como das perspectivas futuras do trabalho.

## Referências

- [1] <http://www.osmonics.com>
- [2] <http://lenntech.com>
- [3] Small Times - Big New in Small Tech <http://www.smalltime.com>
- [4] C.J.M. van Rijn, W. Nijdam, S. Kuiper, G.J. Veldhuis, H. van Wolferen and M. Elwenspoek, “Microsieves made with laser interference lithography for micro-filtration applications”, J. Microeng. 9 (1999), pp 170-172
- [5] SMCT- small micro channel technology <http://www.microned.nl>
- [6] Elso Luiz Ringon, “Gravação e Caracterização de Nano Estruturas Bidimensionais em Relevo”, Tese de Mestrado (2003) / Laboratório de Óptica Difractiva/ IFGW/ UNICAMP

## Capítulo 2.

# Resistência ao Fluxo através de Micropeneiras

Neste capítulo é feito um estudo teórico, da resistência ao fluxo apresentado por Micropeneiras sob fluxo frontal, baseado no material existente na literatura. O objetivo deste capítulo é entender os princípios básicos utilizados no tratamento teórico do problema, assim como apresentar um resumo dos principais resultados encontrados na literatura que deram subsídios tanto para o projeto das Micropeneiras (definição dos parâmetros geométricos), como para a caracterização das Micropeneiras fabricadas como elemento filtrante.

## 2.1. Equação Navier-Stokes

A equação Navier- Stokes é a equação geral da dinâmica de fluidos, *equação* (2.1), ela pode ser interpretada como uma versão da segunda lei de Newton aplicada a meios contínuos. Esta equação, juntamente com a equação da continuidade, governa o comportamento do fluxo de um fluido newtoniano incompressível com viscosidade constante<sup>[1]</sup>.

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = \rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho \cdot \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \vec{u} \quad (2.1)$$

Onde  $\rho$  é a densidade do fluido,  $\vec{u}$  é o vetor velocidade de um elemento de volume infinitesimal do fluido,  $\eta$  coeficiente de viscosidade do fluido,  $p$  é a pressão a que está submetida.

Para o caso de um escoamento onde haja conservação da massa, isto é onde não haja fontes nem sorvedouros de fluidos, a equação de continuidade se reduz à *equação* (2.2).

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (2.2)$$

Neste caso, a equação Navier-Stoke pode ser reescrita de forma adimensional como:

$$\frac{\rho U_c L_c}{\eta} \left[ \frac{\partial \vec{u}^*}{\partial t^*} + \vec{u}^* \cdot \nabla^* \vec{u}^* \right] = -\nabla^* p^* + \nabla^{2*} \vec{u}^* \quad (2.3)$$

definindo-se as seguintes grandezas características:  $L_c$  (Comprimento característico) e  $U_c$  (velocidade característica) e utilizando-se as seguintes variáveis adimensionais:

$$\vec{u}^* = \frac{\vec{u}}{U_c} \quad (2.4)$$

$$t^* = \frac{t U_c}{L_c} \quad (2.5)$$

$$\nabla^* = L_c \nabla \quad (2.6)$$

$$\nabla^{2*} = L_c^2 \nabla^2 \quad (2.7)$$

$$p^* = \frac{p}{(\eta U_c / L_c)} \quad (2.8)$$

A partir desta equação (2.3) podemos definir o Número de Reynolds como:

$$\text{Re} = \frac{\rho U_c L_c}{\eta} \quad (2.9)$$

Para Números de Reynolds pequenos ( $\text{Re} < 1$ ) os termos inerciais (do lado esquerdo) podem ser desprezados e podemos dizer que o escoamento é laminar.

Para Números de Reynolds ( $\text{Re}$ ) entre 2000 e 3000 (tubos circulares) temos a transição entre o escoamento lamelar e o turbulento.

Para  $\text{Re} < 1$ , escoamento laminar, a equação de Navier Stoke fica reduzida a:

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla p = \eta \nabla^2 \vec{u} \\ \nabla \cdot \vec{u} = 0 \end{array} \right. \quad (2.10)$$

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (2.11)$$

Mantendo a equação de continuidade na sua forma original.



Por outro lado, a resistência ao fluxo que o orifício oferece pode ser definida como a diferença de pressão entre os dois lados do furo  $\Delta p$ , dividida pela vazão:

$$R_f = \frac{\Delta p}{Q} \quad (2.13)$$

### 2.2.1. Peneira formada por Arranjo de Fendas

Para o caso de uma peneira, formada por um arranjo de fendas infinitas de largura  $d$ , separadas de uma distância  $\delta$  com espessura infinitesimal. Utilizando-se os resultados para a velocidade e pressão do fluido ( $u_{y \rightarrow +\infty}$  dado pela equação (A21) do Apêndice I) e as equações (2.12) e (2.13) temos:

$$R_f = -\frac{4\pi\eta}{A_f \cdot \delta \cdot \ln[\cos(\pi k/2)]} \quad (2.14)$$

sendo  $k=d/\delta$ , a constante de porosidade.

De uma forma geral para uma micropeneira de forma arbitrária, podemos definir a constante de porosidade  $k$  como:

$$k = \frac{\text{Area.Furada.da.Peneira}}{\text{Area.Total.da.Peneira}} \quad (2.15)$$

### 2.2.2 Peneira formada por Arranjo de Furos Retangulares

Utilizando o mesmo procedimento para solução da Equação de Navier-Stokes para o caso de um arranjo de furos retangulares, podemos calcular  $R_r$  a resistência ao fluxo de uma Micropeneira devido a um arranjo periódico de furos retangulares com espessura infinitesimal <sup>[2]</sup>:

$$R_r = \frac{-4\eta\pi \cdot k_r}{L \cdot d^2 \ln[\cos(\pi \cdot k_r / 2)]} \quad (2.16)$$

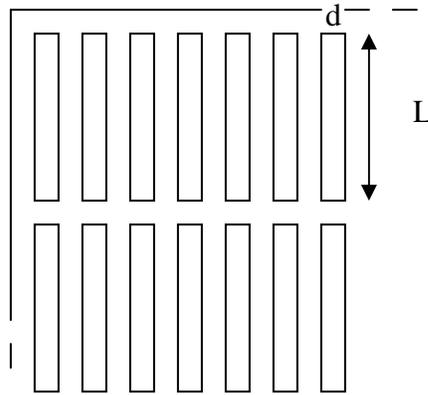


Figura 2.2 Arranjo de furos retangulares com dimensões  $L$  e  $d$

Onde  $k_r$  é a constante de porosidade definida na equação (2.15) para uma Micropeneira com arranjo de furos retangulares,  $L$  e  $d$  são respectivamente as dimensões laterais de cada furo retangular.

### 2.2.3. Peneira Formada por Arranjo de Furos Circulares

Analogamente para o caso de furos circulares podemos obter  $R_c$  a resistência ao fluxo através de uma Micro-Peneira com um arranjo de furos circulares com espessura infinitesimal<sup>[2]</sup>

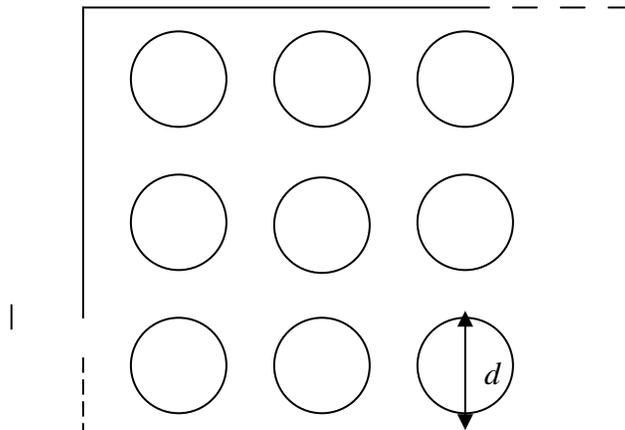


Figura 2.3 Arranjo de orifícios circulares com diâmetros iguais  $d$

$$R_c = \left( \frac{24\eta}{d^3} \right) f(k_c) \quad (2.17)$$

Onde  $k_c$  é a constante de porosidade para uma Micropeneira com furos circulares e a função  $f_c$ , pode ser descrita obtida através da série:

$$f(k_c) = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} a_i k_c^{i+\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

Para  $k \ll 1$  esta série pode ser cortada nos primeiros três termos, com valores  $a_1=0,344$ ;  $a_2=0,111$  e  $a_3=0,066$  respectivamente <sup>[3]</sup>.

### 2.3. Influência da Espessura na Resistência ao Fluxo

A influência da espessura na resistência ao fluxo para uma Micropeneira com espessura  $h$  pode ser considerada como o produto dos valores da resistência ao fluxo de uma Micropeneira muito fina (infinitesimal) e uma função  $T(t)$  da razão de aspecto  $t = h/d$ , onde  $h$  é a espessura e  $d$  a menor dimensão. A função  $T(t)$  depende da forma dos furos.

a) Para um furo circular de diâmetro  $d$  e espessura  $h$  a razão de aspecto  $t$  pode ser escrita como  $t = h/d$  e a função  $T(t)$  <sup>[4,5]</sup>, pode se escrever como:

$$T(t) = (16t/\pi) + 3 \quad (2.19)$$

Neste caso a resistência ao fluxo é dada por <sup>[1]</sup>:

$$R_c = T(t) \left[ \frac{8\eta}{d^3} \cdot f(k_c) \right] \quad (2.20)$$

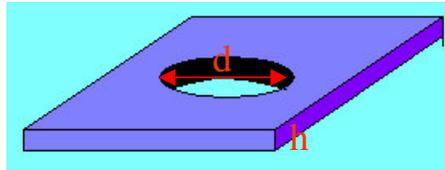


Figura 2.4 Orifício circular com diâmetro  $d$  e espessura  $h$

Ou também:

$$R_c = \left[ \frac{128 h \cdot \eta}{\pi \cdot d^4} + \frac{24 \eta}{d^3} \right] \cdot f(k_c) \quad (2.21)$$

b) Similarmente para um orifício retangular com espessura  $h$  temos a resistência ao fluxo é dada por <sup>[3]</sup>:

$$R_r = \left[ \frac{12h\eta}{L.d^3} + \frac{32\eta}{\pi.L.d^2} \right].g(k_r) \quad (2.22)$$

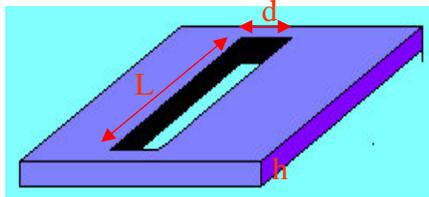


Figura 2.5 Orifício retangular  $L \times d$ , com espessura  $h$

Onde  $g(k_r)$  é uma função da constante de porosidade definida como:

$$g(k_r) = \frac{-\pi^2 k_r^2}{8 \ln[\cos(\pi k_r / 2)]} \quad (2.23)$$

Para valores de  $k_r \approx 1$  e  $L > d$

## 2.4 Discussão dos Resultados

A fig. (2.5) mostra a variação da resistência ao fluxo em função da razão de aspecto  $h/d$  das Micropeneiras para dois tipos de orifícios: circulares e retangulares com a mesma constante de porosidade  $k_c=0,23$ ;  $k_r=0,23$ . Estas curvas foram obtidas a partir das equações (2.21) e (2.23), onde se utilizou o valor da viscosidade da água destilada  $\eta=1,32 \times 10^{-3} \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . No caso dos furos retangulares foi escolhida uma razão entre a largura e o comprimento dos furos de  $1/5$  ( $d/L$ ).

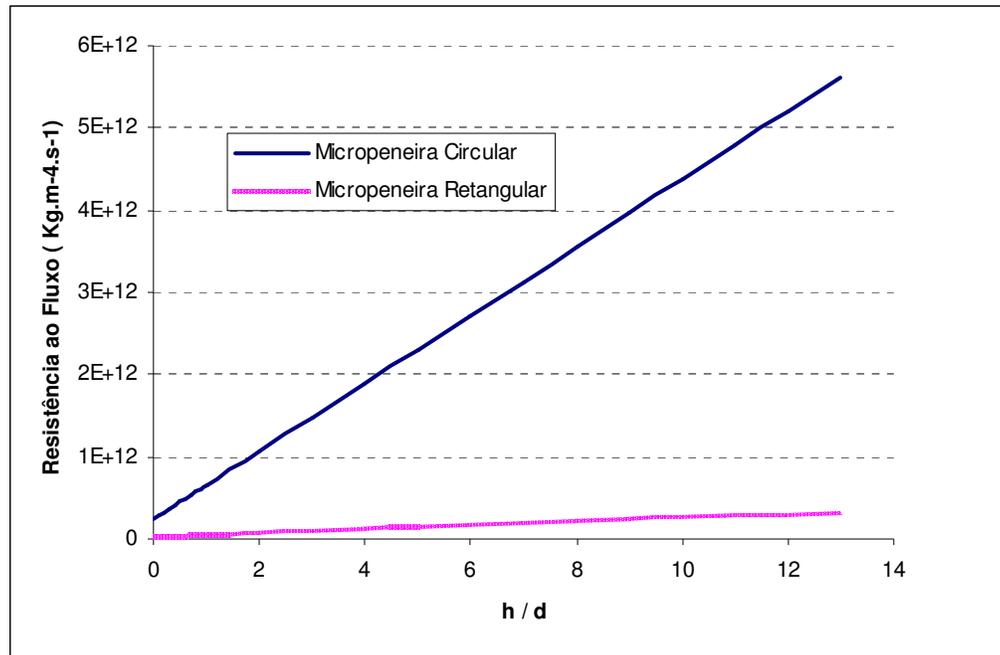


Figura 2.6.- Micropeneiras com arranjo de furos circulares oferecem maior resistência ao fluxo que Micropeneiras com arranjo de furos retangulares para a mesma razão de aspecto e uma mesma constante de porosidade  $k=0,23$ .

A *tabela 2.1* apresenta valores das resistências ao fluxo  $R_c$  e  $R_r$ , para cada razão de aspecto  $h/d$ , assim também a razão das resistências ao fluxo  $R_c/R_r$  para cada valor da razão de aspecto, assim como a razão entre elas.

$h/d$	$R_c(Kg.m-4.s-1)$	$R_r(Kg.m-4.s-1)$	$R_c / R_r$
0,1	2,8416E+11	2,2348E+10	12,71529
0,2	3,2544E+11	2,4701E+10	13,17528
0,5	4,4928E+11	3,1760E+10	14,14632
1,0	6,5568E+11	4,3524E+10	15,06479
5,0	2,3069E+11	1,3764E+11	16,76024
10,0	4,3709E+12	2,5529E+11	17,12157

Tabela 2.1

Destas curvas observa-se que conforme aumenta a razão de aspecto (espessuras das peneiras), temos um aumento das resistências ao fluxo, assim como um pequeno aumento na razão das resistências ao fluxo entre as peneiras circulares e retangulares  $R_c/R_r$ .

A resistência ao fluxo varia fortemente com a constante de porosidade, entretanto a razão entre as resistências ao fluxo para furos circulares e retangulares praticamente não varia com a constante de porosidade.

Por exemplo, para Micropeneiras com constantes de porosidades pequenas 0,1 e razões de aspecto 0,1; temos que a razão entre resistências ao fluxo  $R_c/R_r$  tem um valor de 12, enquanto que para Micropeneiras com constantes de porosidades bem maiores 0,9 e mesma razão de aspecto 0,1; temos que a razão  $R_c/R_r$  possui um valor de 13.

## **2.5 Conclusões**

A resistência ao fluxo através das Micropeneiras aumenta linearmente com a razão de aspecto (espessura da peneira) para ambas formas de furo.

Micropeneiras com furos de forma retangular (1:5) apresentam resistência ao fluxo bem menor (de 12 vezes) que as Micropeneiras com furos circulares para a mesma constante de porosidade 0,23. A influência da espessura na resistência ao fluxo (tangente da curva) também é menor para os furos retangulares.

Dada uma peneira circular e outra retangular com a mesma razão de aspecto e a mesma constante de porosidade o valor da razão de resistências ao fluxo entre elas não muda significativamente com a constante de porosidade nem com a espessura da peneira.

## **Referências**

- [1] Huges and Brighton “Dinamica dos Fluidos”, Copyright © 1974, Editora McGraw-Hill do Brasil,Ltda.
- [2] k-Kiong Tio and Satwindar Singh Sadhal, Applied Scientific Research, Vol. 52 N<sup>o</sup> 1 pag.(1-20) , January 1994.
- [3] Stein Kuiper,PHD thesis University of Twente, The Netherlands, August 2000
- [4] Dagan, Z., Weibaum, S. and Pfeffer, R., An infinite-series solution for the creeping motion through an orifice of finite length. J. Fluid Mech. 115 (1982) 505-523.
- [5] Roscoe, R., The flow of viscous fluids round plane obstacles. Philosophical Magazine 40 (1949) 338-351.

## Capítulo 3.

### Stress e Tensão de Ruptura em Membranas

Para estudar tensão de ruptura de uma membrana submetida a uma pressão homogênea produzida por exemplo por o fluxo lamelar líquido, utilizamos a configuração de uma membrana não furada sustentada sobre dois pontos de apoio.

#### 3.1 Definições

Para a análise da tensão de ruptura em membranas precisamos definir algumas grandezas básicas como o Stress  $\sigma$ , a Deformação de Tração que também é chamada de alongação unitária  $\epsilon$ , do Modulo de Young  $E$  e da Razão de Poisson  $\nu$ .

##### 3.1.1 Stress

Definimos o Stress  $\sigma$ , como a Tensão por unidade de área da seção transversal, isto é, dada uma força de Tensão  $S$  aplicada a uma secção de área  $A$  de uma barra <sup>[1]</sup>:

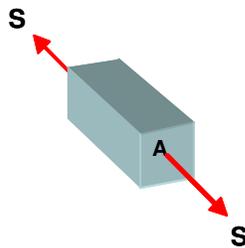


Figura 3.1

$$\sigma = \frac{S}{A} \quad (3.1)$$

### 3.1.2 Deformação de Tração

Definimos a Deformação de Tração  $\epsilon$  ou deformação unitária como a deformação referente à mudança relativa nas dimensões ou na forma de um corpo sujeito a uma tensão.

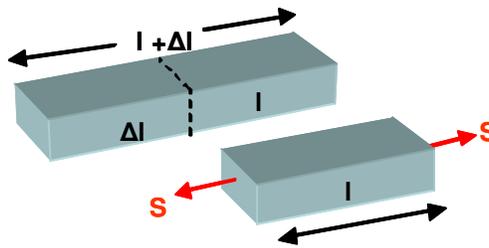


Figura 3.2

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (3.2)$$

A fig. (3.2) mostra uma barra de comprimento natural  $l$  que se distende até um comprimento  $l + \Delta l$ , a Deformação de Tração  $\epsilon$ , na barra é definida como a razão entre o acréscimo no comprimento e o comprimento inicial.

### 3.1.3 Módulo de Young

A tensão necessária para produzir uma dada deformação depende da natureza do material. A razão entre o stress e a deformação de tração é chamada modulo de alongamento ou Modulo de Young  $E$  do material. Quanto maior o modulo de Young , maior será a tensão necessária para produzir uma dada deformação unitária  $\epsilon$ .

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3.3)$$

Esta equação também pode ser interpretada como uma relação linear entre a deformação e a força aplicada, que é conhecida como Lei de Hooke, e descreve o comportamento dos materiais dentro dos limites elásticos. Desta forma, conhecendo-se o módulo de Young de cada material, é possível se medir a deformação produzida em função da força aplicada.

### 3.1.4 Razão de Poisson

Experimentalmente pode se mostrar que se uma barra é submetida a uma Tensão  $S$  como na fig. (3.1) vamos ter uma elongação axial (na direção da tensão  $S$ ), sempre acompanhada de uma contração lateral da barra (na direção perpendicular à força de tensão  $S$ ), a razão destas duas magnitudes é uma constante para uma barra dada, esta constante é chamada razão de Poisson  $\nu$ .

$$\nu = \frac{\text{unidade.de.contração.lateral}}{\text{unidade.de.elongação.axial}} \quad (3.4)$$

## 3.2 A Deflexão da Membrana

A curva de deflexão  $w(x)$  de uma membrana com dimensões  $m$  e  $h$  sustentada em seus dois extremos  $x=0$  e  $x=m$ , esticada com uma tensão axial  $S$  na direção do eixo  $X$  e submetida a uma pressão  $P$  uniforme é dada pela solução da equação <sup>[1]</sup>:

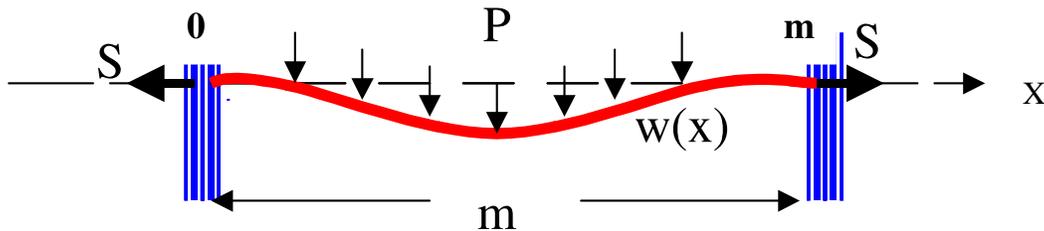


Figura 3. 3

$$D \frac{d^4 w(x)}{dx^4} - S \frac{d^2 w(x)}{dx^2} = P \quad (3.6)$$

Onde  $D$  é um parâmetro definido em função do modulo de Young  $E$ , a razão de Poisson  $\nu$  e a espessura da membrana  $h$ .

$$D = \frac{E.h^3}{12(1-\nu^2)} \quad (3.7)$$

Sendo a função  $w(x)$  que descreve a forma resultante da membrana para estas condições dada por:

$$w(x) = \frac{Pm^4}{16F^3 D \tanh(F)} \left\{ \frac{\cos[h(F(1 - \frac{2x}{m})]}{\cosh(F)} - 1 \right\} + \frac{Pm^2(m-x)x}{8F^2 D} \quad (3.8)$$

Onde

$$F = \frac{m}{2h} \sqrt{\frac{12.S(1-\nu^2)}{E.h}} \quad (3.9)$$

Ou também

$$F^2 = \frac{Sm^2}{4D} \quad (3.10)$$

### 3.3 Deflexão Máxima da Membrana

A deflexão máxima  $W_{max}$  da membrana, ocorre em  $x = m/2$  e pode ser calculado para um valor de  $F \gg 1$

$$W_{max} = \frac{Pm^4}{32F^2 D} \quad (3.11)$$

esta deflexão na membrana produz um alongamento na membrana  $\Delta m$ <sup>[2]</sup>

$$\Delta m = \frac{8.W_{max}^2}{3m} \quad (3.12)$$

Por outro lado, este alongamento esta relacionado à expansão elástica da membrana devido à aplicação de uma tensão<sup>[2]</sup>.

$$\Delta m = S \left[ \frac{(1-\nu^2)m}{hE} \right] = \frac{4DF^2}{m^2} \left[ \frac{(1-\nu^2)m}{hE} \right] \quad (3.13)$$

Substituindo o valor de  $W_{max}$  da equação (3.11) na equação (3.12) obtemos outra expressão para  $\Delta m$

$$\Delta m = \frac{8}{3m} \left( \frac{P^2 m^8}{32^2 F^4 D^2} \right) \quad (3.14)$$

Igualando as equações (3.13) e (3.14) para  $\Delta m$ , podemos calcular o valor de  $F$  para a deflexão máxima

$$F = \sqrt[6]{\frac{9(1-\nu^2) P^2 m^8}{8E^2 h^8}} \quad (3.15)$$

Tendo calculado  $F$  para a deflexão máxima substituímos na equação (3.11) para calcular a deflexão máxima  $W_{max}$

$$W_{max} = \frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{Pm^4 (1-\nu^2)^2 E^2 h^8}{9}} \quad (3.16)$$

### 3.4 Tipos de Stress em Membranas Sustentadas

Uma membrana sustentada como mostra a Fig. (3.4), apresenta dois tipos de stress: um stress  $\sigma_m$  devido à tensão  $S$  (ver fig. 3.3) e outro stress  $\sigma_b$  que é produzido pela curvatura que se forma na borda da base de sustentação.

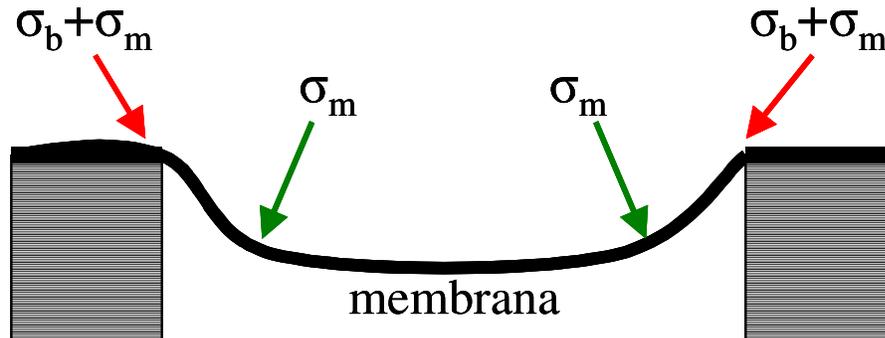


Figura 3. 4

#### 3.4.1 Stress $\sigma_m$

De acordo à definição de stress da equação (3.1), consideremos em nossa análise uma fita de membrana de largura unitária com espessura  $h$ . Neste caso, o stress  $\sigma_m$  que esta agindo ao longo de toda a fita de membrana (fig. 3.4), é dado por<sup>[3]</sup>:

$$\sigma_m = \frac{S}{h} = \frac{4F^2 D}{h.m^2} \quad (3.17)$$

Utilizando as equações (3.7) e (3.15) e substituindo os parâmetros  $F$  e  $D$  obtemos:

$$\sigma_m = k_1(\nu) \sqrt[3]{\frac{P^2 m^2 E}{h^2}} \quad (3.18)$$

onde  $k_1(\nu)$  é uma função da razão de Poisson  $\nu$ , definida na seção 1.4

### 3.4.2 Stress $\sigma_b$

O stress produzido na membrana devido a borda da estrutura que sustenta a membrana (fig. 3.4) pode ser analisado utilizando-se a fig. (3.5)

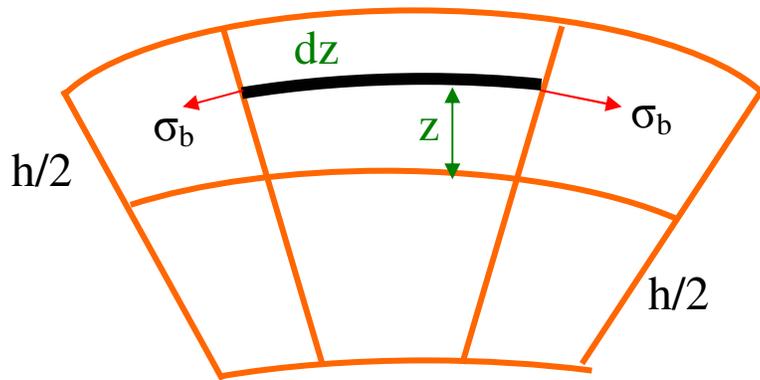


Figura 3.5 Curvatura produzida na borda devido ao ponto de apoio que sustenta a membrana

A curvatura da curva de deflexão pode-se escrever como  $-d^2w/dx^2$ , onde  $w(x)$ , a deflexão da membrana na direção  $z$  é considerada pequena em comparação com o comprimento da membrana  $m$ . A deformação unitária  $\epsilon_b$  da fita de membrana a uma distancia  $z$  do meio da superfície Fig. (3.5) é então  $-zd^2w/dx^2$ . Utilizando a Lei de Hooke podemos calcular  $\sigma_b$ <sup>[1]</sup>

$$\sigma_b = \frac{E}{1-\nu^2} \left[ \frac{d^2w(x)}{dx^2} \right] z \quad (3.19)$$

O stress vai ser Máximo para  $x = 0$  e  $z = h/2$ , por tanto vamos a obter:

$$\sigma_b = \frac{3P}{2F \cdot \tanh(F)} \left[ \frac{m}{h} \right]^2 \quad (3.20)$$

Substituindo o valor de  $F$  obtemos:

$$\sigma_b = k_2(\nu) \sqrt[3]{\frac{P^2 m^2 E}{h^2}} \quad (3.21)$$

Sendo  $k_2(\nu)$  uma função da razão de Poisson.

### 3.5 O Stress Máximo

O Stress Máximo, é produzido nos lugares da membrana onde os dois stress  $\sigma_b$  e  $\sigma_m$  atuam, isto ocorrerá na borda de cada coluna de sustentação fig. (3.4). É por isso que o stress máximo esta definido como:

$$\sigma_{\max} = \sigma_b + \sigma_m \quad (3.22)$$

$$\sigma_{\max} = g(\nu) \sqrt[3]{\frac{P^2 m^2 E}{h^2}} \quad (3.23)$$

onde  $g(\nu)$  é uma função da razão de Poisson.

### 3.6 Deflexão para uma Membrana Perfurada

Para uma membrana perfurada em toda sua área salvo perto das paredes de sustentação, a deflexão deve ser maior que aquela de uma membrana não perfurada como conseqüência disto vamos ter uma maior deflexão quando uma pressão é aplicada.

Uma maior deflexão envolve uma maior curva no eixo de sustentação, como conseqüência disto um maior incremento na tensão na borda  $\sigma_b$ .

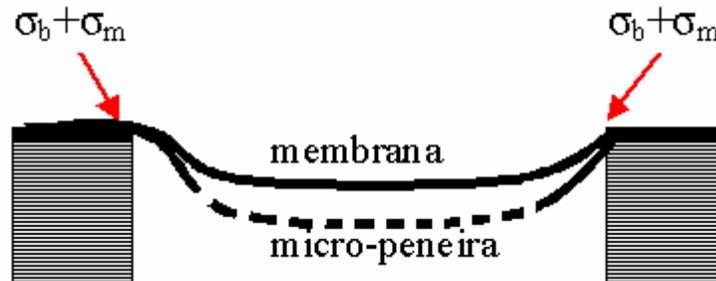


Figura 3.6 Comparação da curva de deflexão de uma membrana (não furada) e uma Micropeneira, para uma mesma pressão aplicada.

### **3.7 Conclusões**

O stress numa membrana diminui com o aumento de sua espessura com uma função de  $h^{-2/3}$  e aumenta com a separação entre os pontos de apoio com uma função  $m^{2/3}$ .

O stress é máximo ocorre nos extremos de sustentação da membrana. Por este motivo a ruptura de uma membrana ou peneira submetida a pressão deve ocorrer sempre próximo aos pontos de sustentação.

Considerando-se a primeira conclusão existe uma relação linear entre  $h$  e  $m$  para a o mesmo stress de ruptura. Isto é quando dobramos a distancia entre os pontos de apoio, devemos dobrar a espessura da membrana para evitar seu rompimento.

Medindo-se experimentalmente a pressão de ruptura (pressão máxima suportada até romper a membrana), e conhecendo-se as características da membrana tais como espessura, comprimento, módulo de Young e razão de Poisson do material é possível se encontrar o stress máximo suportado pela membrana.

## **Referências**

- [1] S.P. Timoshenko and S. Woinowsky-Krieger, “Theory of Plates and Shells”. New: York, MacGraw-Hill, ch 1
- [2] Cees van Rijn van der Wekken, Wietze Nijdman, and Miko Elwenspoek, “Deflection and Maximun load of Microfiltration Membrane Sieves Made with Silicon Micromachining”, Journal of Microelectromechanical, Vol. 6. N0 1, March 1997
- [3] Timoshenko “Theory of Plates and Shells”,. New: York, MacGraw-Hill, ch 12, 1959

## Capítulo. 4

### Processo de Fabricação

Neste capítulo descreveremos o processo utilizado para a fabricação das Micropeneiras e Peneiras Submicrométricas. Podemos dividir o processo de fabricação em 3 etapas.

- A gravação da estrutura matriz em fotorresina, que define a geometria das peneiras.
- A eletroformação em níquel (que é a formação da peneira propriamente dita).
- A descolagem da membrana do substrato (que faz com que a peneira fique auto-sustentada).

Um esquema geral do processo de fabricação ilustrando cada uma destas três etapas é mostrado na fig. (4.1).

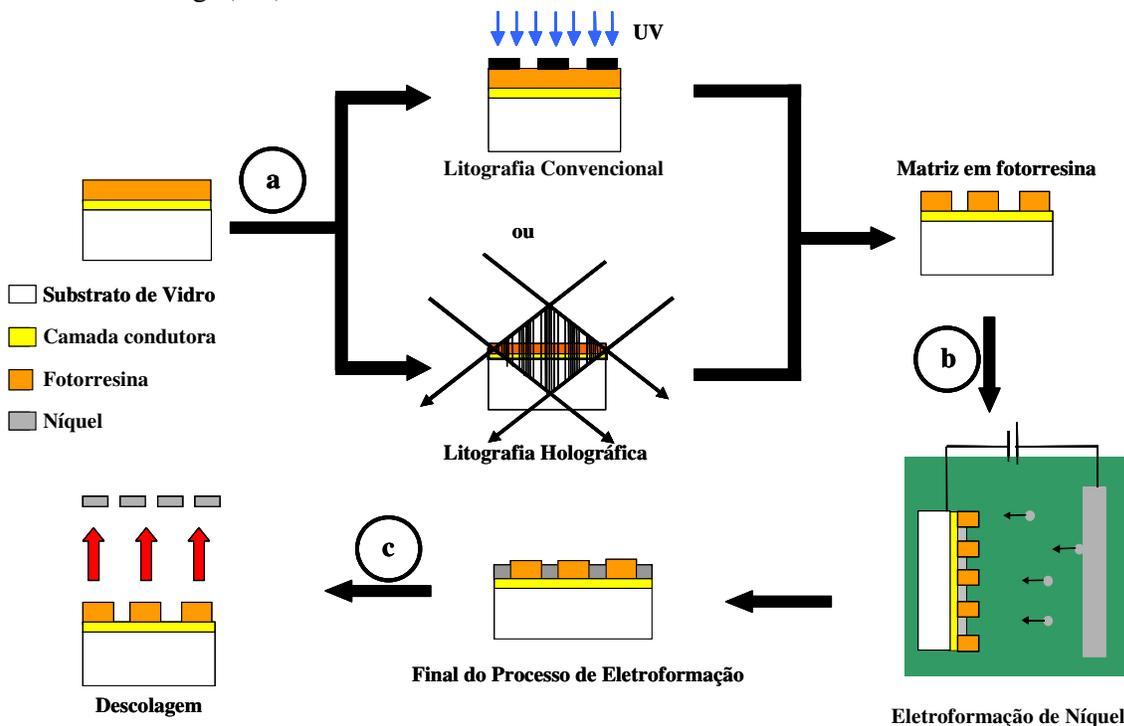


Figura 4.1. Esquema geral do processo de fabricação de Micropeneiras e das Peneiras Submicrométricas: a) Preparação do substrato e gravação (convencional ou holográfica) da matriz em fotorresina; b) Eletroformação da peneira; c) Descolagem da peneira.

## 4.1 Gravação da Estrutura Matriz em Fotorresina

A etapa inicial do processo de fabricação consiste em gerar as estruturas geométricas, que definirão as peneiras, num filme de fotorresina depositado sobre um substrato de vidro. A gravação destas estruturas é feita utilizando-se litografia convencional ou holográfica, dependendo das dimensões dos furos da peneira.

### 4.1.1 Matriz feita com Litografia Convencional

Esta técnica para formar a matriz consiste na fotogração de padrões compostos por arranjos de círculos, quadrados ou retângulos que definirão a forma dos orifícios da Micropeneira. O diâmetro dos cilindros ou a largura e comprimento dos paralelepípedos formados após da revelação correspondem às dimensões dos padrões de círculos ou retângulos das máscaras, enquanto que a altura das estruturas formadas corresponde à espessura inicial do filme de fotorresina. A figura 4.2 mostra um esquema do processo de fotogração convencional.

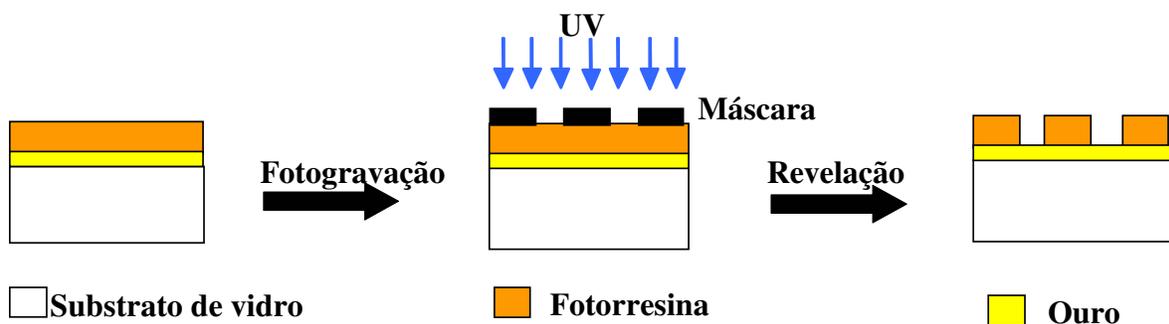


Figura 4.2 Esquema da confecção das matrizes de Micro-Peneiras com Litografia Convencional

#### a) Fotorresinas Utilizadas e Preparação dos Filmes

Para cada faixa de geometria das estruturas desejada é necessário se escolher a fotorresina apropriada. Neste trabalho utilizamos três tipos de fotorresina AZ-1518, AZ4620, e SU-8/25.

As fotorresinas da serie AZ são amplamente utilizadas em microeletrônica por terem alta resolução espacial. São formadas por uma matriz polimérica (Novolack) e um material fotossensível (Diazoquinona) que inibe a dissolução da matriz em soluções alcalinas. A presença da luz transforma a Diazoquinona num Acido Carboxílico acelerando sua dissolução, em soluções alcalinas. Por este motivo estas resinas são positivas, isto é as regiões expostas à luz são removidas após a revelação. A fotorresina AZ1518 é a mais apropriada para as gravações holográficas no azul porque além dela possuir uma sensibilidade espectral mais larga (podendo ser exposta desde o ultravioleta próximo – linha I, até a região azul do espectro visível - linha G), ela apresenta maior resolução

especial. A fotorresina AZ-4620 embora também seja sensível à linha G, é mais apropriada para gravar estruturas mais espessas devido à sua alta viscosidade.

A fotorresina negativa SU-8 é uma resina epóxi bastante utilizada em micro-mecânica<sup>[4]</sup> devido à sua resistência mecânica e à possibilidade de formar filmes depositados por centrifugação com espessuras maiores de 100  $\mu\text{m}$ . A fotorresina SU-8 é sensível entre 300nm e 400nm, apresenta alta resolução, baixa absorção óptica, e permite a gravação de estruturas com alta razão de aspecto.

### **Preparação de Filmes**

Sobre um substrato de vidro de área 2,5 x 2,5  $\text{cm}^2$  e um 1mm de espessura, previamente limpo, foi depositada uma fina camada de ouro por “Sputtering” durante um período de tempo de 20 segundos obtendo uma espessura de aproximadamente 30nm (camadas mais espessas atrapalham o processo de gravação). Logo após é feita a deposição do filme, através de centrifugação (utilizando-se um spinner da Headway Research Inc.). A espessura do filme de fotorresina pode ser controlada pela viscosidade ou concentração da fotorresina e pela velocidade de centrifugação. No caso de filmes espessos depende também do tempo de centrifugação.

Para a gravação de Peneiras Submicrométricas é necessário o uso de filmes também submicrométricas.

Para se obter filmes mais finos, depositamos a resina AZ-1518 diluída em thinner apropriado razão (1:1) e utiliza-se uma velocidade de centrifugação de 1000rpm durante 24 segundos, obtendo uma camada de espessura do filme de aproximadamente 0,5 $\mu\text{m}$ . Utilizando-se a fotorresina AZ-1518 concentrada (fabricada pela Hoescht), a maior espessura que pode ser depositada sem comprometimento da homogeneidade do filme é 5 $\mu\text{m}$  com uma velocidade de centrifugação de 1000rpm durante 25s, com dupla deposição conseguimos depositar filmes homogêneos com espessura de 10 $\mu\text{m}$ . Devido à sua sensibilidade espectral, a utilizamos para gravar estruturas submicrométricas que serão utilizadas como matriz das Peneiras Submicrométricas.

Utilizando-se a fotorresina AZ-4620 concentrada conseguimos depositar filmes homogêneos de até 15  $\mu\text{m}$  com uma velocidade de centrifugação de 1200rpm durante 40s.

A deposição de filmes de SU-8/25 foi feita por centrifugação a 3000rpm durante 25s que resultaram em filmes com espessuras de 25  $\mu\text{m}$ . Após a centrifugação a amostra é aquecida (pré-bake) para evaporação do solvente e formar uma película. O “pré bake” é realizado nas seguintes condições (para filmes com esta espessura): 5min aquecido a 75° C e 15min a 95° C.

### **b) Máscaras utilizadas na Fotogravação**

Para a fotogravação utilizamos máscaras de formas geométricas que foram impressas em fotolitos na empresa Cad Service. Os padrões destas figuras geométricas foram gerados no programa *Autocad 14*. Foram desenhados quatro tipos de máscaras: Círculos de 50 $\mu\text{m}$  de diâmetro espaçados de centro a centro 100  $\mu\text{m}$ , padrões de retângulos de 50 $\mu\text{m}$  por 250 e quadrados de 50 $\mu\text{m}$  de lado espaçados de centro a centro 100  $\mu\text{m}$ , figura 4.3.

O desenho destas máscaras foi feito de tal forma que a soma total das áreas das figuras geométricas em cada máscara sejam iguais, isto é, para que todas as peneiras tivessem a mesma área furada (mesma constante de porosidade), figura 4.3.

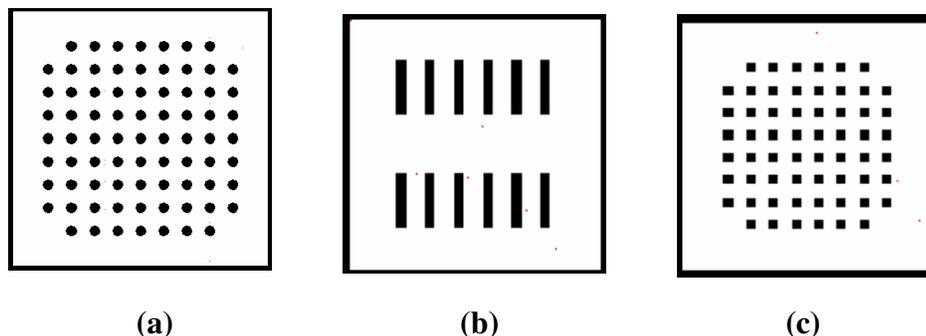


Figura 4.3 Esquema representativo do tipo de máscaras utilizadas: a) máscara de círculos, b) máscara de retângulos e c) máscara de quadrados.

### **c)Fotogravação**

Para a fotogravação de filmes com fotorresinas AZ4620, se procedeu da forma descrita a seguir. O filme foi exposto por contato direto entre o fotolito e a fotorresina utilizando-se uma foto alinhadora de marca Karl-Suss (UV), modelo MJB3 de  $10\text{mW}/\text{cm}^2$  de irradiância. O tempo de exposição e a energia de exposição utilizados dependem da espessura do filme. Assim, por exemplo, para um filme de fotorresina AZ4620 de  $12\mu\text{m}$  de espessura foram necessários 4 minutos de exposição. O passo seguinte consiste em revelar o filme retirando o material das regiões expostas à luz. Para isto utilizamos o revelador AZ-400, diluído em água deionizada na razão 1:4. Nas condições descritas acima, o tempo de revelação necessário é de 2 minutos 50 segundos para o mesmo filme de  $12\mu\text{m}$  de espessura. Após a exposição e revelação são obtidas estruturas tridimensionais no formato do fotolito (máscara) utilizado, onde a altura da estrutura corresponde à espessura do filme de fotorresina. Exemplos destas estruturas gravadas podem ser vistos na figura 4.4a e figura 4.4b

Para o caso da resina SU-8/25, o filme também é exposto à máscara após o “pre-bake”. Neste caso a luz polimeriza as moléculas deixando a região exposta insolúvel, ou seja, o SU-8 atua como uma fotorresina negativa, necessitando, portanto de uma máscara oposta à utilizada para a exposição das resinas positivas AZ1518 e AZ4620. Utilizando-se uma lâmpada de mercúrio de marca Oriel (UV) de 1000W de potência, na configuração de colimação e expansão utilizada, a irradiância sobre as amostras, é da ordem de  $15\text{mW}/\text{cm}^2$ . Foram necessários 20 min para a total sensibilização do filme, o que resulta numa dose de  $18\text{J}/\text{cm}^2$ . Além do “pré bake” o processo de revelação de SU-8 requer um “pós bake” (posterior a exposição). O aquecimento é feito em duas etapas: 15min a  $75^\circ\text{C}$  e 15min a  $95^\circ\text{C}$ . A etapa final do processo é a revelação, feita por imersão durante 80s no revelador apropriado e lavagem em álcool isopropílico para cessar a revelação. As estruturas gravadas com SU-8 são mostradas na Figura 4.4d.

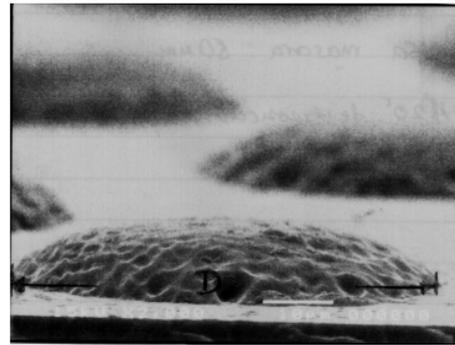
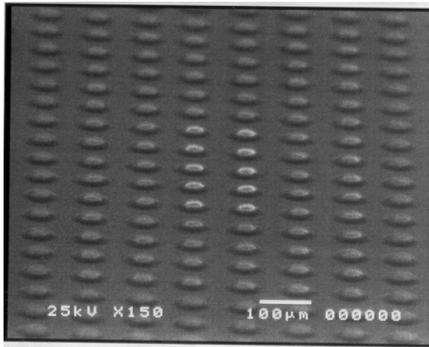


Figura 4.4 a Estruturas em fotorresina AZ1518 com diâmetros na base de 50µm e altura de 9 µm

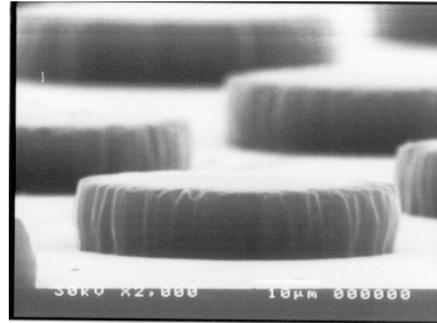
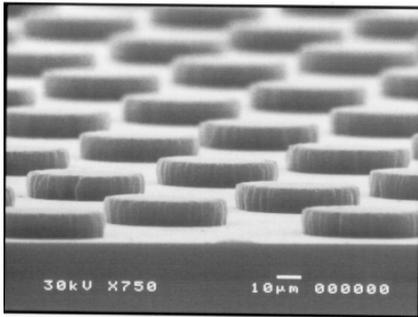


Figura 4.4 b Estruturas cilíndricas em fotorresina AZ4620 com diâmetros na base de 50µm e altura de 12 µm

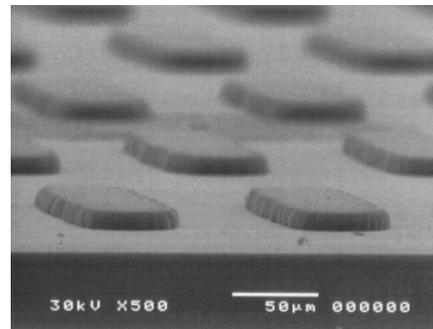
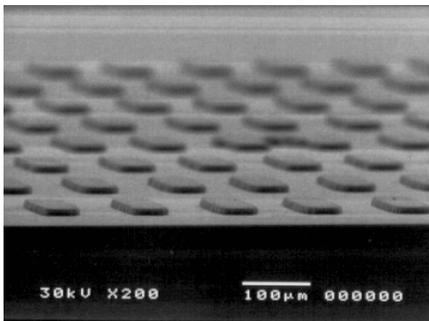


Figura 4.4 c.- Estruturas de paralelepípedos em fotorresina AZ4620 com base retangular (50x250 µm) e altura de 12 µm

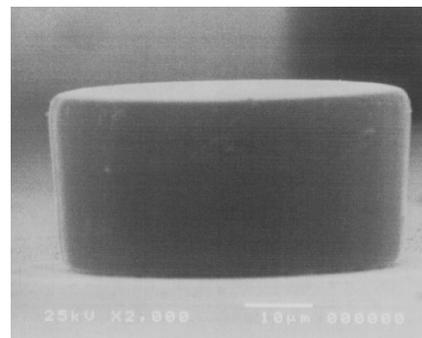
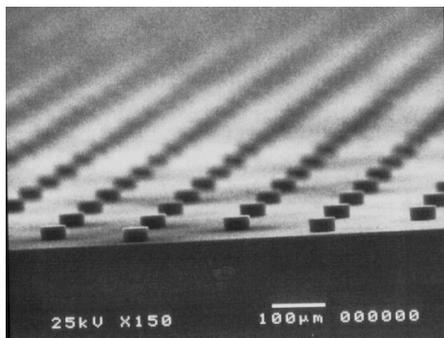


Figura 4.4 d Estruturas cilíndricas em fotorresina SU-8 com diâmetros na base de 50µm e altura de 25 µm

Conforme pode ser observado comparando-se as figuras 4.4b e 4.4d, as estruturas gravadas em SU-8 apresentam as paredes muito mais definidas, indicando maior resolução. Entretanto, devido à pequena quantidade de SU-8 de que dispúnhamos, não foi possível a gravação das matrizes de Micropeneira em SU-8, por este motivo as matrizes de dimensões na faixa de dezenas de micros foram gravadas em AZ-4620.

Foram feitas também tentativas de gravações destas estruturas em filmes de AZ1518 com 10 $\mu$ m de espessura, entretanto os perfis das estruturas gravadas ficaram muito piores (ver figura 4.4a). Isto ocorre provavelmente devido a uma maior linearidade da resina AZ1518 que reproduz com maior fidelidade os defeitos da máscara de fotolito.

### 4.1.2 Matriz feita com Litografia Holográfica

O processo de gravação holográfica consiste basicamente em expor um filme de fotorresina a um padrão luminoso obtido pela interferência de dois feixes de luz coerentes. Para obter a matriz em fotorresina que formará a Peneira Submicrométrica, precisamos de duas exposições sobre nosso filme, que é girado 90 graus entre uma e outra exposição. Após a exposição, a fotorresina é revelada convertendo o padrão luminoso numa estrutura em relevo, Figura 4.5.

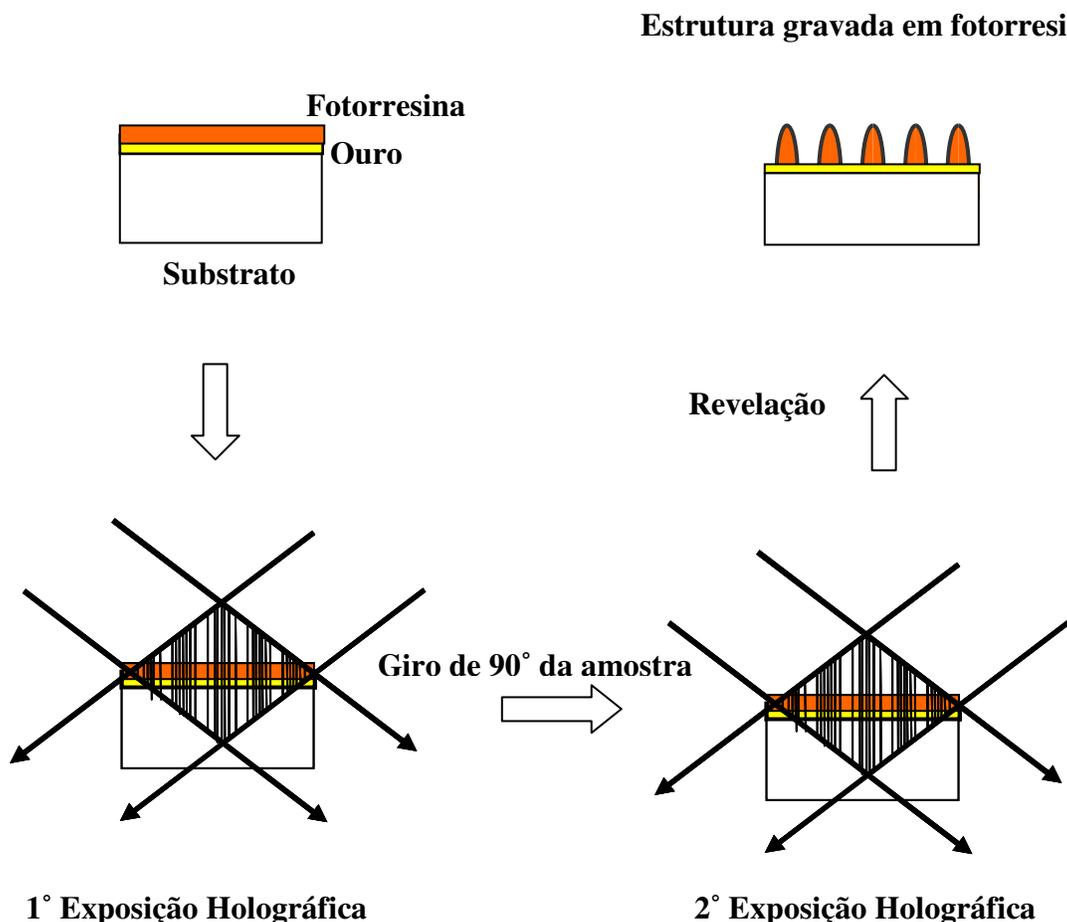


Figura 4.5 Esquema da confecção das matrizes de Micro-Peneiras com Litografia Holográfica

A exposição do filme de fotorresina é realizada na montagem holográfica esquematizada na figura 4.6, utilizando a linha 457,9nm (azul) de um laser de Argônio. Embora neste comprimento de onda a sensibilidade da fotorresina seja significativamente menor que na região espectral do ultravioleta ( $\approx 365\text{nm}$ ), a exposição no azul é interessante porque permite a gravação de estruturas em relevo em fotorresina com alta razão de aspecto (razão entre altura e período). Isto ocorre devido à baixa absorção desta fotorresina neste comprimento de onda. Como as exposições utilizadas na nossa montagem são longas, é utilizado um sistema eletrônico para fixar o padrão de interferência<sup>[1]</sup>. O mesmo sinal de autodifração, utilizado para estabilizar o padrão de franjas de interferência, pode também ser utilizado para monitorar a gravação nos filmes de fotorresina<sup>[2,3]</sup>. Desta forma é possível gravar estruturas com alto contraste e grande repetibilidade.

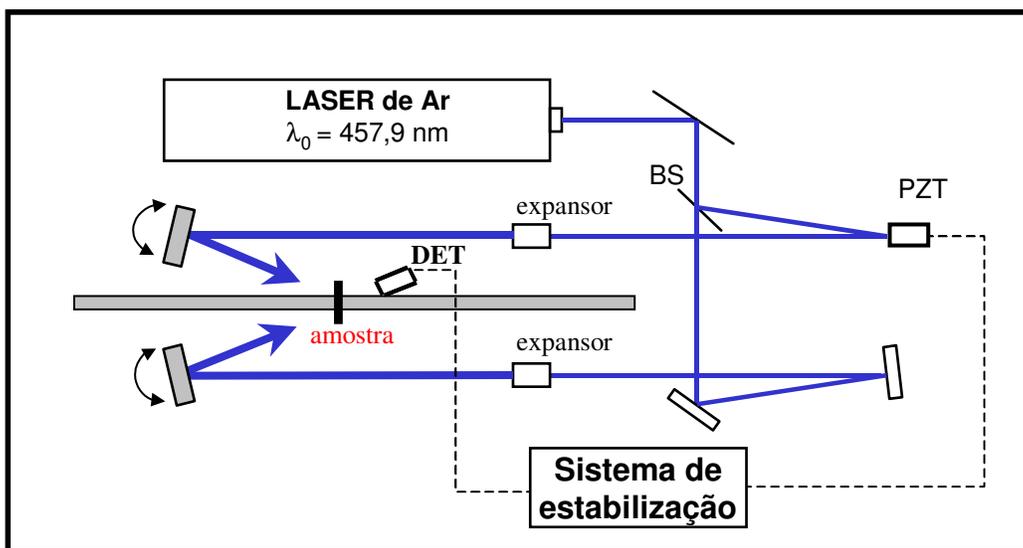


Figura 4.6 Esquema da montagem utilizada para a exposição holográfica

A montagem holográfica, utilizada nas gravações, consiste num interferômetro que gera padrões de luz cujo período ( $\Lambda$ ) pode ser escolhido desde  $0,3\mu\text{m}$  até  $1,7\mu\text{m}$ . No nosso caso utilizamos o período de  $1\mu\text{m}$ . Este período, ajustado pelo ângulo ( $2\theta$ ) formado entre os feixes que interferem, Figura 4.7, é dado pela equação (4.1)

$$\Lambda = \lambda_0 / 2 \sin \theta \quad (4.1)$$

onde  $\lambda_0$  ( $457,9\text{nm}$ ) é o comprimento de onda da radiação do laser utilizado.

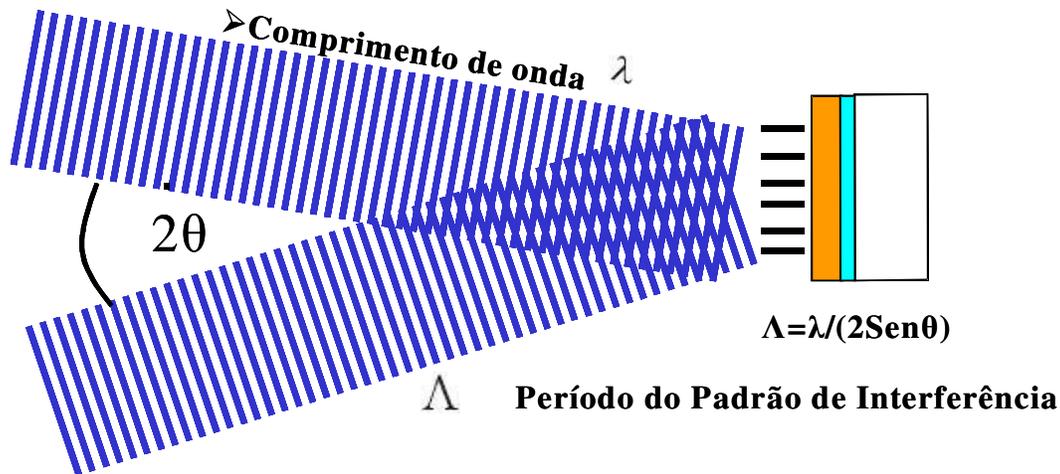


Figura 4.7 Detalhe da formação do padrão luminoso devido à interferência dos feixes do interferômetro.

O período dividido por dois  $\Lambda/2$  vai determinar aproximadamente o diâmetro dos furos da Peneira Submicrométrica.

Para nosso caso particular, trabalhamos com um período de  $\Lambda=1\mu\text{m}$ , resultando em diâmetros dos furos de  $0,45\mu\text{m}$ .

A gravação de filmes de fotorresina AZ1518 de aproximadamente  $0,5\mu\text{m}$  de espessura foi realizada com um processo de dupla exposição, fig.(4.4), recebendo a mesma dose de energia em cada exposição:  $300\mu\text{W}/\text{cm}^2$ .

O processo de revelação consiste na imersão da amostra já exposta em um revelador apropriado (MIF 1:1)<sup>[10]</sup>. A agitação da amostra nesta etapa é fundamental para garantir a remoção homogênea do material sensibilizado. O tempo de revelação, que para este caso foi de 37 segundos, é utilizado para controlar a profundidade das estruturas gravadas em relevo.

As estrutura gravada por litografia holográfica, utilizada na fabricação de Peneiras Submicrométricas, consiste numa distribuição periódica de formas aproximadamente cilíndricas, com um diâmetro da base aproximadamente de  $0,45\mu\text{m}$  e uma altura de  $0,4\mu\text{m}$ , distribuídas numa área de  $2,5 \times 2,5\text{ cm}^2$ , figura 4.8.

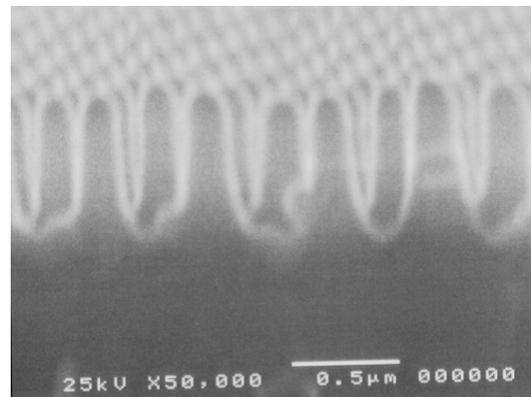
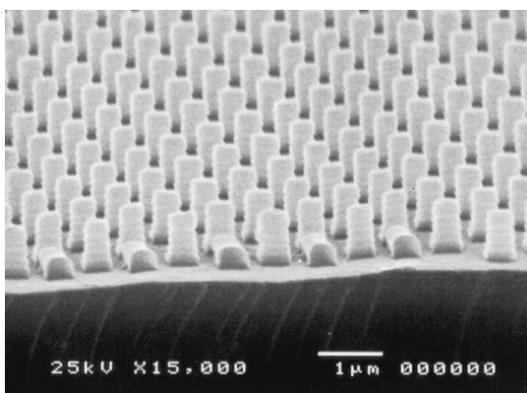


Figura 4.8 Estrutura matriz de Micro-Peneira gravada com litografia holográfica

## 4.2 Eletroformação das Peneiras

Nesta etapa é onde formamos a Peneiras a partir da matriz gravada em fotorresina. O níquel presente no banho é depositado eletroquimicamente nas regiões expostas do substrato onde existe contato elétrico com a fonte de tensão.

### 4.2.1 Sistema de Eletroformação

Para formar as Micro-Peneiras metálicas de Níquel utilizamos um sistema de eletroformação montado no laboratório pelo estudante de doutorado Edson Jose de Carvalho<sup>[10]</sup>. Este sistema foi construído inicialmente para a formação de moldes em relevo de elementos difrativos. O sistema consiste basicamente numa célula eletrolítica (catodo e anodo), uma placa quente, um sistema de agitação e circulação da solução e uma fonte de tensão. Outros instrumentos como o multímetro digital e o pH-metro são utilizados na operação e manutenção do banho. O sistema utilizado é mostrado na figura 4.9

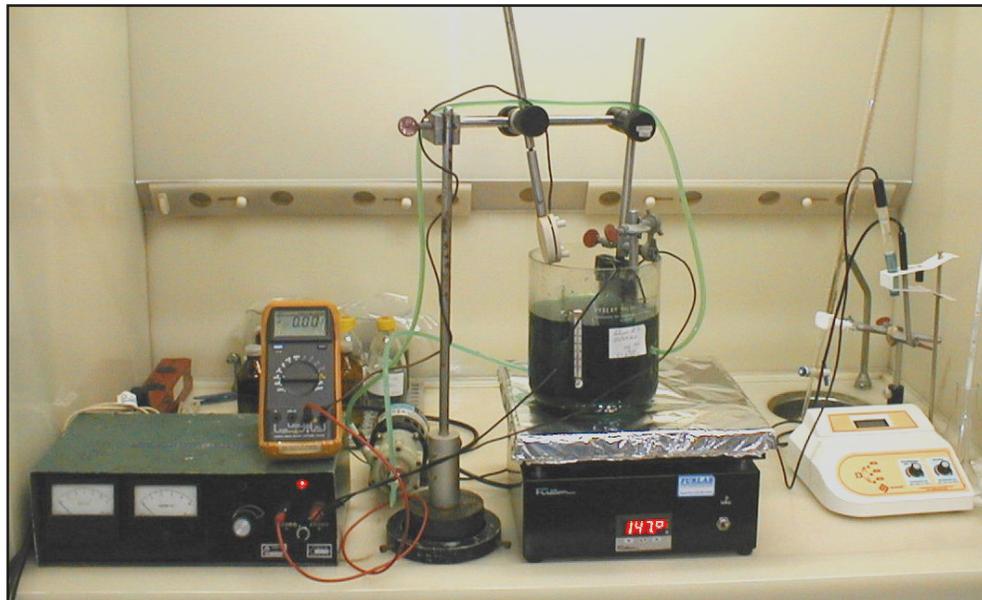


Figura 4.9 Esquema da montagem do sistema de eletrodeposição de Níquel

#### a) Solução Eletrolítica

Utilizamos um banho com um volume de 2 litros, cuja composição é Sulfamato de Níquel, Cloreto de Níquel, Acido Bórico<sup>[4,5]</sup>. A solução é preparada diluindo os produtos químicos, nas suas devidas concentrações, em água deionizada. O Sulfamato de Níquel  $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$  é a principal fonte de íons metálicos que serão depositados no cátodo. O Cloreto de Níquel  $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  cede alguns íons de níquel para a solução, mas sua principal função é fornecer íons cloreto que promovem a corrosão anódica<sup>[6]</sup>, auxiliando na

manutenção do teor de níquel metálico na solução. Além disso, a presença de íons cloreto aumenta o valor máximo da densidade de corrente catódica<sup>[6,7]</sup>. O Ácido Bórico exerce a função de tampão na solução evitando variações bruscas do pH principalmente na interface solução cátodo, denominada filme catódico.

### **b) Reações Químicas durante a Eletroformação**

Aplicando-se uma diferença de potencial elétrico entre o catodo e o anodo inicia-se o processo de eletrólise. No ânodo ocorre a reação de oxidação do ânion cloreto, promovendo a corrosão anódica do eletrodo de Níquel. No cátodo ocorre a reação de redução do íon metálico<sup>[6,8]</sup>:



Além desta reação que descreve o depósito do níquel metálico, outras duas reações envolvendo o hidrogênio são relevantes neste processo<sup>[8]</sup>. A primeira descreve a formação de gás hidrogênio na superfície catódica:



neste caso, o gás hidrogênio é formado a partir da redução dos íons hidrogênio. A segunda reação diz respeito à dissociação da água:



Deste conjunto de reações podemos verificar que o banho não tem 100% de eficiência, pois parte do potencial elétrico aplicado é consumido na formação de gás hidrogênio (4.3) dissociação da água (4.4). A partir da reação (4.4) podemos verificar que durante o processo de eletroformação ocorre a formação de OH<sup>-</sup>, o que resulta num aumento do ph da interface cátodo – solução. Neste sentido, o ácido bórico atua completando os íons de hidrogênio no filme catódico mantendo o ph local equilibrado.

### **c) Condições de Operação para a Eletroformação de Peneiras**

Sendo a eletroformação a etapa do processo onde se forma as peneiras de níquel é importante saber que a operação do banho de eletroformação provoca alterações nas concentrações iniciais dos componentes químicos que podem inviabilizar o processo de eletroformação das Micropeneiras e Peneiras Submicrométricas.

Para obter uma boa eletroformação de Micropeneiras e Peneiras Submicrométricas, precisou-se de otimizar os parâmetros seguintes:

**i) pH:** O pH do banho é mantido numa faixa de 3,0 a 5,0<sup>[9,7]</sup>. Para o caso das Micropeneiras e Peneiras Submicrométricas trabalhamos numa faixa de pH entre 3,8 e 4,2. O monitoramento do pH permite acompanhar as variações na composição do banho. O

aumento do pH indica o decréscimo da concentração de sais de ácido bórico na solução. A redução do pH indica o decréscimo da concentração do cloreto de níquel na solução, conseqüentemente menor corrosão dos anodos. A correção do pH do banho pode ser feita com a adição de dois compostos<sup>[7]</sup>: para aumentar o pH de 0,1 adiciona-se 0,04g/l de carbonato de níquel; para reduzir o pH do banho de 0,1 acrescenta-se 0,06g/l de ácido sulfâmico.

**ii) Temperatura:** A operação do banho para a eletroformação de Micropeneiras e Peneiras Submicrométricas realiza-se a uma temperatura de 50°C. Variações na temperatura em torno de  $\pm 5^\circ\text{C}$  não alteram de maneira significativa as propriedades de uniformidade e resistência mecânica na eletroformação. O efeito mais significativo da temperatura é sentido na condutividade da solução. Temperaturas mais altas necessitam de uma menor tensão para manter uma determinada corrente<sup>[6]</sup>. Além de promover a homogeneidade da solução, o aquecimento do banho é fundamental para a dissolução dos sais de ácido bórico auxiliando a manutenção do pH no filme catódico.

**iii) Agitação:** A agitação do banho é feita através de uma bomba figura 4.9 que promove a circulação da solução. A agitação, além de promover a homogeneidade da solução, é responsável pela reposição dos sais de ácido bórico na região do filme catódico. A agitação também desempenha a função de expelir as bolhas de gás hidrogênio formado, segundo as reações (4.3) e (4.4), sobre o filme catódico.

#### **d) Configuração do Sistema de Eletroformação**

A configuração anodo-catodo no sistema de eletroformação juntamente com a agitação produzem uma camada eletroformada de níquel homogênea e com boa resistência mecânica. A montagem que utilizamos para alcançar esta performance nas propriedades da membrana eletroformada possui dois anodos eletrolíticos. A área anódica resultante é 1,3 dm<sup>2</sup> e a disposição dos anodos formando um ângulo de 90° entre si. A posição relativa dos anodos em relação ao cátodo e ao fluxo da solução é esquematicamente detalhado na figura 4.10. Outro detalhe considerado diz respeito ao revestimento dos anodos. No processo de corrosão anódica algumas partículas sólidas (“pedaços” do anodo ou impurezas) podem se desprender do anodo. Estas partículas, insolúveis no banho podem se incorporar ao eletrodepósito causando aspereza. Para solucionar este problema, os ânodos imersos no banho são revestidos com um papel filtro que impede a passagem de partículas sólidas. O catodo está constituído por nossa amostra (matriz da micropeneira) que é colocado num porta amostra circular de 6cm<sup>2</sup> descrito em detalhe na referência<sup>[9]</sup>.

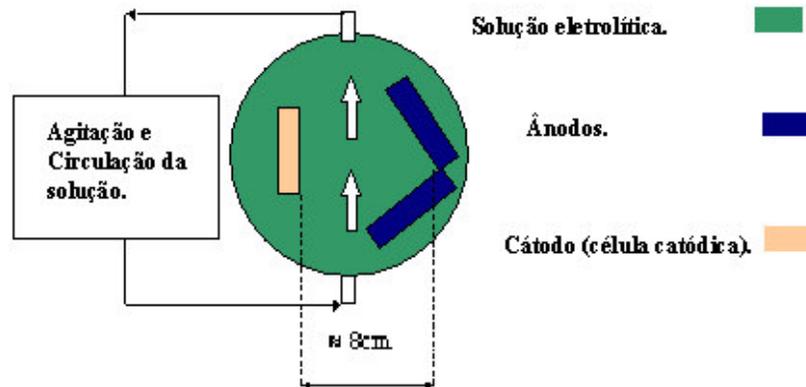


Figura 4.10 Representação esquemática da vista superior da célula eletrolítica ilustrando a posição dos eletrodos e o sentido do fluxo da agitação

## 4.2.2 Eletroformação de Níquel sobre a Matriz

O processo de eletroformação começa, a partir da matriz de estruturas em relevo de fotorresinas, conforme descrito na *seção 4.1.1 e 4.1.2*, sobre o um filme de ouro que serve como condutor elétrico. As matrizes são imersas no banho eletroquímico, onde a resina funciona como máscara (isolante) ao contato elétrico (camada de ouro). Desta forma o níquel é depositado apenas nas regiões onde a camada de ouro esta em contato com a solução (banho se Sulfamato de Níquel), conforme o esquema mostrado na figura 4.11.

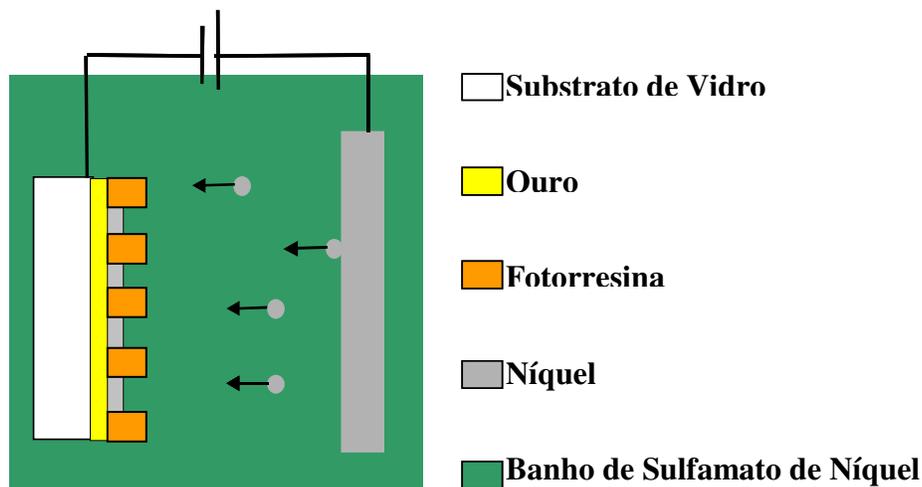


Figura 4.11 Esquema do sistema do sistema de eletrodeposição de Níquel

A espessura da camada de níquel depositada para a formação de Micropeneiras esta limitada pela altura das estruturas gravadas em fotorresina (sec. 4.1.1, 4.1.2). Para evitar o fechamento dos furos pela eletrodeposição a espessura de níquel depositada deve atingir no máximo 80% da altura das estruturas em fotorresina. A figura 4.12 mostra a membrana de níquel depositada até aproximadamente  $\frac{3}{4}$  partes da altura da estrutura gravada (matriz) e a figura 4.12 b a membrana após a remoção da fotorresina. As membranas eletrodepositadas utilizando estas condições apresentam uma rugosidade média de 40nm.

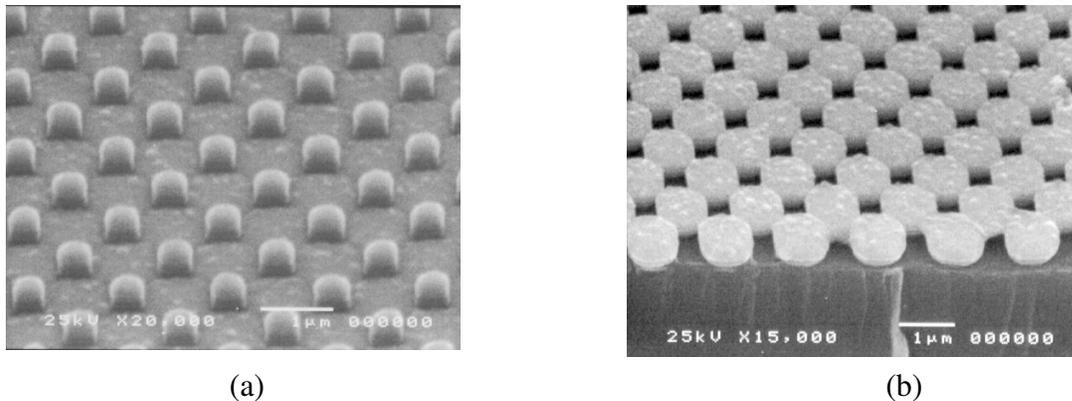


Figura 4.12 a) Níquel depositado entre as estruturas de fotorresinas obtidas por litografia holográfica. b) Formação de membrana furada de níquel após de tirar a estrutura em fotorresina

Para o caso das Micropeneiras feitas com litografia convencional, foi eletroformada uma camada de níquel homogênea de espessura de até 10 $\mu$ m. Para obter isto, aplicamos uma intensidade de corrente no sistema de eletroformação de 400mA durante 6 minutos, também utilizamos as condições de operação do banho descritas na secção 4.1.2 e configuração da figura 4.10.

A espessura da camada de níquel eletroformada será a espessura da Micropeneira. Com a matriz feita em fotorresina positiva AZ1518 conseguimos fazer Micropeneiras de espessura máxima de 7 $\mu$ m e com a matriz de fotorresina AZ4620 conseguimos fazer Micropeneiras com espessuras de até 10 $\mu$ m. No caso da fotorresina negativa SU-8/25 conseguimos atingir espessuras até 20 $\mu$ m.

Para o caso de eletroformação das Peneiras Submicrométricas, onde a matriz é gravada por litografia holográfica, as estruturas em fotorresina possuem uma altura de 0,5  $\mu$ m., por tanto conseguimos eletroformar camadas de níquel com espessuras de até 0,35 $\mu$ m. Para estas deposições utilizamos uma intensidade de corrente no sistema de eletroformação de 200 mA durante 22 segundos. Neste caso também se utilizou as mesmas condições de operação do banho descritas nas secções 4.1.2-c; 4.1.2-d.

Uma descrição detalhada dos principais problemas e dificuldades encontradas no processo de fabricação das Peneiras Submicrométricas estão descritas em detalhe no *Apêndice 2*.

## 4.3 Descolagem e Auto-Sustentação das Peneiras

A descolagem das peneiras do substrato é a etapa mais crítica e importante do processo porque só assim elas serão viáveis como dispositivos de microfiltração.

Depois da eletroformação temos parte da matriz coberta com níquel, ainda colada sobre o substrato de vidro, figura 4.12(a). O processo de descolagem depende da espessura da peneira eletroformada. As micropeneiras com espessuras micrométricas fabricadas utilizando litografia convencional ficam auto-sustentadas sem enrolar em áreas de até  $2\text{cm}^2$  enquanto que as peneiras com espessura submicrométricas requerem a construção de uma estrutura adicional de sustentação.

### 4.3.1 Descolagem de Micropeneiras que envolvem Processos de Litografia Convencional

Para a descolagem de membranas furadas com espessura de alguns microns utilizamos o seguinte procedimento, dissolvemos a matriz em fotorresina por imersão em acetona (Figura 4.13a), logo após o conjunto é colocado em água deionizada, também por imersão. A água deionizada ajuda a lavar os resíduos de fotorresina, assim como faz com que a Micropeneira flutue (Figura 4.12-b), ficando livre do substrato. Depois disso a Micropeneira esta pronta para ser utilizada como dispositivo filtrante. Micropeneiras de níquel com espessuras de  $5\mu\text{m}$  apresentam boa autosustentabilidade mecânica em áreas de  $1\text{-}2\text{cm}^2$ . Para espessuras menores que  $5\mu\text{m}$  as micropeneiras enrolam dificultando sua manipulação.

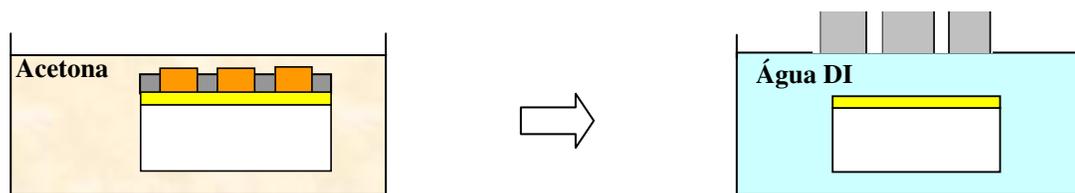
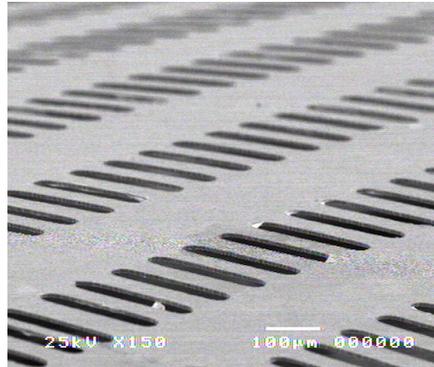
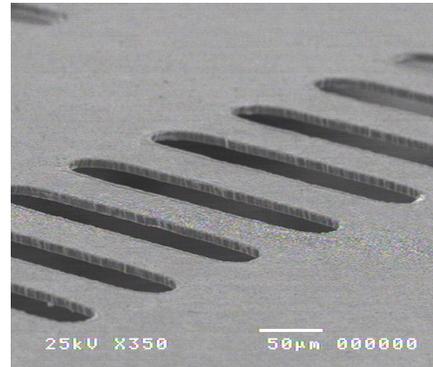


Figura 4.13 Esquema da descolagem de uma Micropeneira do substrato de vidro

As figuras 4.14 mostram fotografias de microscopia eletrônica das micropeneiras descoladas, fabricadas utilizando litografia convencional.

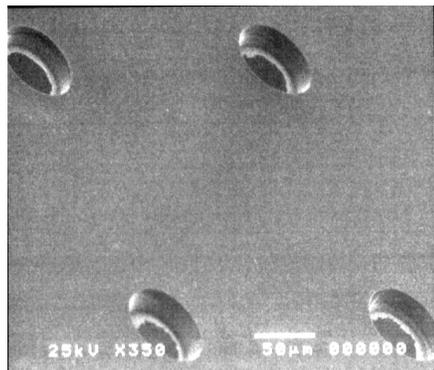


(a)

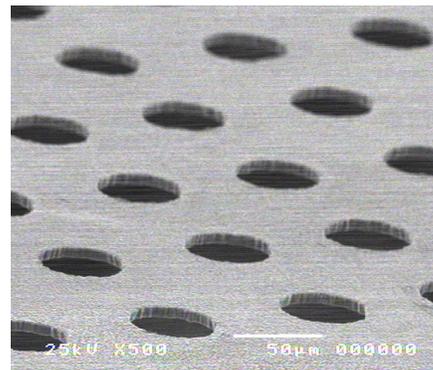


(b)

Figura 4.14.- a) e b) Micropeneiras com orifícios retangulares em níquel de 50x250µm com uma espessura de 10µm.



(c)



(d)

Figura 4.14.- c) Micropeneira circular em níquel com diâmetro de 50µm e espessura de 20 µm confeccionada utilizando-se uma matriz de fotorresina SU-8, d) Micropeneira circular em níquel de 50µm de diâmetro com espessura de 10µm utilizando uma matriz em fotorresina AZ4620.

### 4.3.2 Descolagem de –Peneiras Submicrométricas que envolvem Processos de Litografia Holográfica

No caso de Peneiras Submicrométricas temos membranas com espessura de  $0,35\mu\text{m}$ . Esta espessura é muito fina e não tem resistência mecânica. Quando se tenta utilizar o mesmo processo de descolagem das Micropeneiras *seção 4.3.1*, ela enrola ou rompe.

Para dar sustentabilidade à Peneira Submicrométrica foi necessário crescer uma estrutura de sustentação sobre a membrana furada que permitisse dar estabilidade à membrana. Diferentes estruturas de sustentação foram testadas, tais como: um anel de níquel espesso depositado, no contorno da membrana (que não permitiu descolar a membrana na sua totalidade deixando a parte central da membrana sem muita rigidez) e a deposição de uma grade de níquel com largura de 2mm através de toda a superfície da membrana furada, que permitiu superar este problema. Com o objetivo de aproveitar a maior área útil da membrana furada (membrana com maior quantidade de orifícios utilizáveis), decidimos utilizar o conceito de empacotamento hexagonal, por tanto utilizamos uma estrutura de sustentação tipo “colméia de abelha”. A figura 4.15 mostra um esquema de confecção da estrutura de sustentação assim como do processo de descolagem. Os itens a,b,c seguintes apresentam mais detalhes sobre este processo de descolagem das Peneiras Submicrométricas.

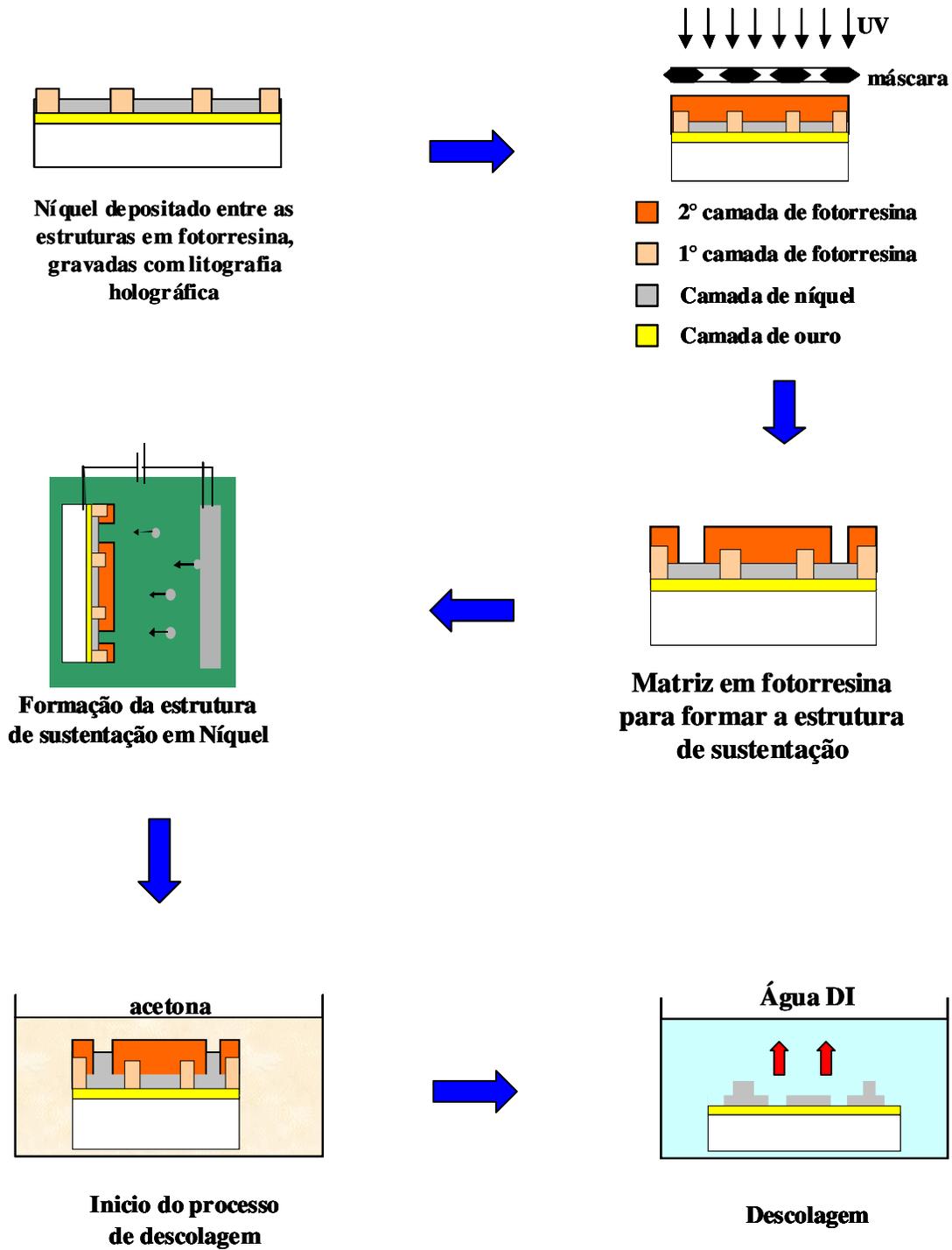


Figura 4.15. Processo de formação da estrutura de sustentação e descolagem de Peneiras Submicrométricas

Para crescer uma estrutura de sustentação de níquel sobre a membrana de níquel furada com espessura  $0,35\mu\text{m}$ , foi realizado o seguinte procedimento.

### a) Gravação da Estrutura de Sustentação por Litografia convencional

Para a fabricação desta estrutura de sustentação desenhamos uma máscara com células hexagonais (impressas em fotolito pela empresa CADSERVICE). Hexágonos cujos lados são de  $250\mu\text{m}$ , tendo uma separação de paredes de  $50\mu\text{m}$ , figura 4.16.

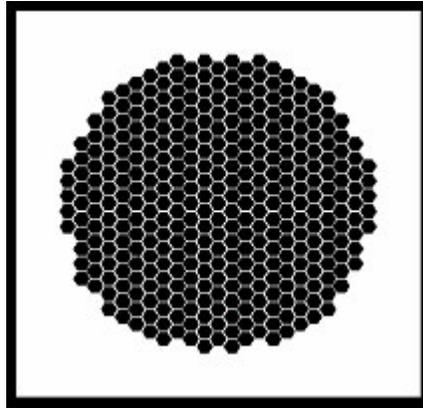


Figura 4.16.- Desenho da máscara utilizada no processo de fotogração convencional para formar a estrutura de sustentação

Depois de eletroformadas as estruturas submicrométricas *seção 4.2.2.b*, mas ainda presa ao substrato, depositamos sobre elas uma espessa camada de  $10\mu\text{m}$  de fotorresina AZ1518 concentrada (segunda camada de fotorresina, Figura 4.15). Esta camada de fotorresina é depositada por centrifugação a  $1000\text{ rpm}$  por  $25$  segundos. As amostras foram então expostas à máscara com as estruturas hexagonais na lâmpada de Hg, fig. (4.14), a uma irradiância média de  $15\text{mW}/\text{cm}^2$  durante  $20$  minutos e depois reveladas durante  $45$  segundos no revelador MIF (diluído em água deionizada 1:1).

### b) Formação da Estrutura de Sustentação

Após a fotogração e revelação, a amostra é colocada novamente no banho da solução eletrolítica (eletroformação) para fazer crescer a nossa estrutura de sustentação. Para obter uma espessura de quase  $7\mu\text{m}$  precisamos aplicar uma intensidade de corrente de  $200\text{ mA}$  no sistema de eletroformação, durante  $2$  minutos e  $35$  segundos. Após da remoção da resina com acetona, temos uma estrutura semelhante à mostrada na figura 4.17.

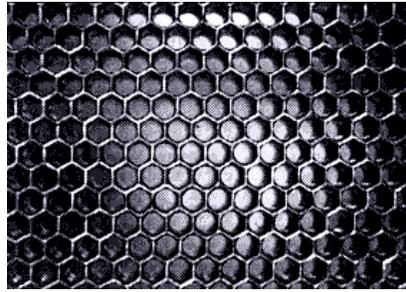


Figura 4.17 Fotografia da estrutura de sustentação da membrana, onde a parede de hexágonos representam um relevo de níquel de aproximadamente  $7\mu\text{m}$  de altura dentro dos hexágonos localiza-se a membrana furada com  $0,35\mu\text{m}$  de espessura.

Os detalhes da interface estrutura de sustentação–membrana são mostrados na figura 4.18. Na figura 4.18c observa-se a diferença de espessura entre a Peneira Submicrométrica e a estrutura de sustentação.

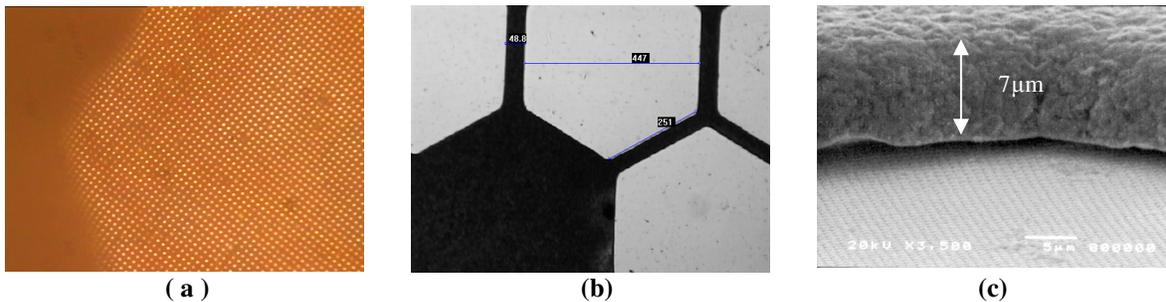
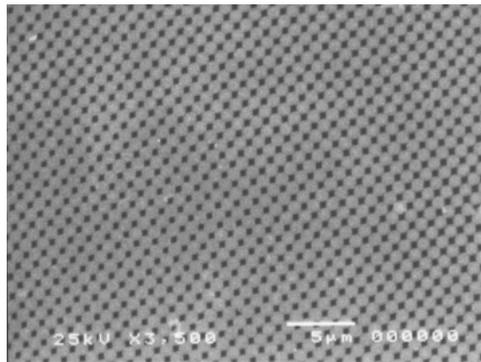


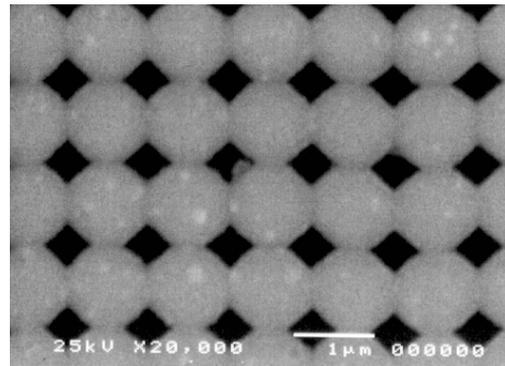
Figura 4.17 a) microscopia óptica da estrutura de sustentação onde pode se observar os orifícios da Peneira Submicrométrica b) microscopia óptica das dimensões da estrutura de sustentação, hexágonos de aproximadamente  $250\mu\text{m}$  de lado, com largura de  $50\mu\text{m}$ , c) microscopia eletrônica da interface membrana furada e estrutura de sustentação, onde se observa a espessura de sustentação de  $7\mu\text{m}$ .

### c) Descolagem das Peneiras Submicrométricas

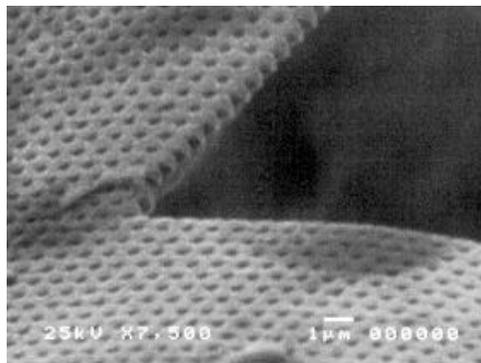
Após remover a fotorresina entre os hexágonos, a Peneira Submicrométrica ainda permanece colada ao substrato. Isto se deve ao fato de termos entre os orifícios da Peneira Submicrométrica um remanescente de fotorresina aderida ao substrato e também à Peneira Submicrométrica. Nesta etapa do processo, às vezes precisaremos fazer mais de uma imersão em acetona, fazendo-se uma imersão em água deionizada entre imersões em acetona. Esta etapa é muito crítica e a manipulação deve ser muito cuidadosa para evitar que ela se danifique durante a descolagem. A figura 4.20 apresenta a microscopia eletrônica de uma Peneira Submicrométrica descolada com orifícios de  $450\text{nm}$ .



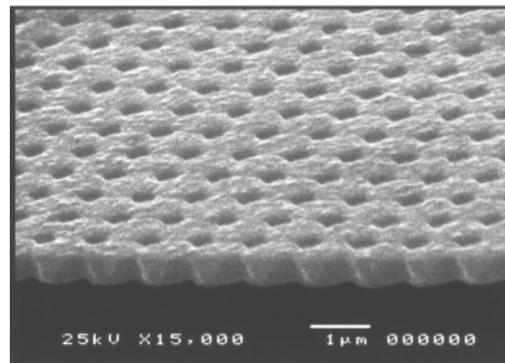
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.20.- a) e b) microscopia eletrônica onde observa-se furos homogeneamente distribuídos através de toda a membrana com uma diagonal aproximada a  $0,45\mu\text{m}$ . c) e d) microscopia eletrônica do perfil da Peneira Submicrométrica já descolada, com espessura de  $0,35\mu\text{m}$

A figura 4.21 mostra uma foto de uma Peneira Submicrométrica descolada, observa-se a difração da luz produzida pelos orifícios submicrométricos existentes na membrana de níquel.

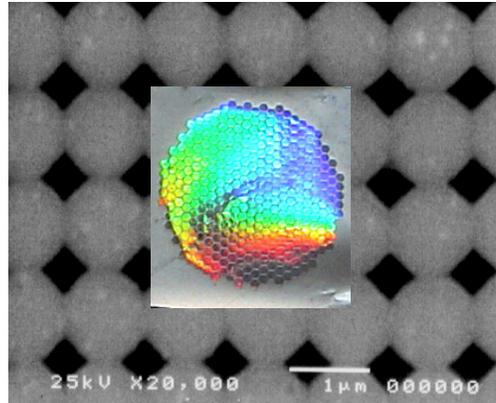


Figura 4.21.- Fotografia de uma Peneira Submicrométrica descolada, feita em níquel, com formato quadrado de 11mm de lado, onde observa-se na parte central um círculo de 7mm de diâmetro formado por hexágonos de 250µm de lado dentro dos quais encontram-se distribuídos os orifícios submicrométricos de 450nm que podem ser observados na figura 4.20b, que é utilizada como fundo desta figura.

## 4.4 Conclusões

Foram desenvolvidos processos para a fabricação de Micropeneiras e Peneiras Submicrométricas através da associação de técnicas de litografia convencional, litografia holográfica com a eletroformação de níquel.

As Peneiras fabricadas apresentam boa resistência mecânica e baixa rugosidade. Além disso, são autosustentadas, de forma similar às peneiras e membranas utilizadas em dispositivos filtrantes convencionais.

O principal problema encontrado durante o processo de fabricação das peneiras submicrométricas foi a presença de furos cujas causas foram investigadas em detalhe no *Apêndice 2*.

A associação da eletrodeposição em níquel à litografia holográfica é uma técnica inédita a nível mundial o que nos motivou a submeter um pedido de patente que esta em andamento via agencia Inovação da Unicamp e Nuplitech da Fapesp.

## Referências

- [1] J. Frejlich, L. Cescato and G. F. Mendes, “Analysis of an Active Stabilization System for an Holographic Setup”, *Appl. Opt.* 27, 1967-1976 (1988).
- [2] L. Cescato and J. Frejlich, “Self-diffraction for Intrinsic Optical Modulation Evolution Measurement in Photoresist”, *Appl. Optics* 27, 1984-1987 (1988).
- [3] Paulo M. Garcia, L. Cescato and J. Frejlich, “Phase-Shift Measurement in Photorefractive Holographic Recording” *J. Appl. Phys.* 66, 47-49 (1989).
- [4] P. Spiro, “Electroforming: a comprehensive survey of theory, practice and commercial applications”, 2<sup>o</sup> edition, Robert Draper LTD (1971).
- [5] “Processo de sulfamato de níquel”, Manual técnico, Surtec do Brasil (2001).
- [6] P. C. A. Oliveira, N M. Fernandes, ”Fundamentos de Eletrólise e Eletrodeposição”, ETECAP (2001).
- [7] H. T. Yeh, “Fabrication and cooling test of high-aspect-ratio electroplated microchannels”, University of Califórnia, Master thesis (1998).
- [8] S. K. Griffiths, R. H. Nilson, J. M. Hruby, “Modeling Electrodeposition for LIGA microdevice fabrication”, Sandia National Laboratories, comunicação encontrada no site [http://www.ca.sandia.gov/liga/process\\_archives.html](http://www.ca.sandia.gov/liga/process_archives.html).
- [9] “Processo de sulfamato de níquel”, Manual técnico, Surtec do Brasil (2001).
- [10] Edson Jose de Carvalho, “Desenvolvimento de Processos de Replicação de elementos Ópticos Difrativos”, tese de mestrado, IFGW/Unicamp, Brasil 2003.
- [11] Kuiper, Stein “Development and application of Microsieves”, Ph.D. thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands 2000

## Capítulo. 5

### Caracterização de Micropeneiras

Neste capítulo, apresentamos alguns conceitos básicos de filtração assim como faremos uma breve descrição do processo e do sistema utilizado para teste de microfiltração das peneiras fabricadas.

Para a caracterização das Micropeneiras foram analisados três parâmetros:

- 1) A seletividade da filtração.
- 2) A resistência ao fluxo, para diferentes formas de orifícios e mesma área furada.
- 3) A pressão de ruptura, para o caso das Peneiras Submicrométricas.

O sistema utilizado para microfiltração utiliza um fluxo tangencial sobre a peneira e foi construído pelo estudante de Iniciação Científica, Marcos Alexandre Contrí<sup>[1]</sup>, na Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Termofluidinâmica. A vantagem do fluxo tangencial é que ele exerce menor pressão sobre a peneira produzindo simultaneamente sua limpeza.

Um diagrama do sistema de micro filtração utilizado é mostrado na figura 5.1.

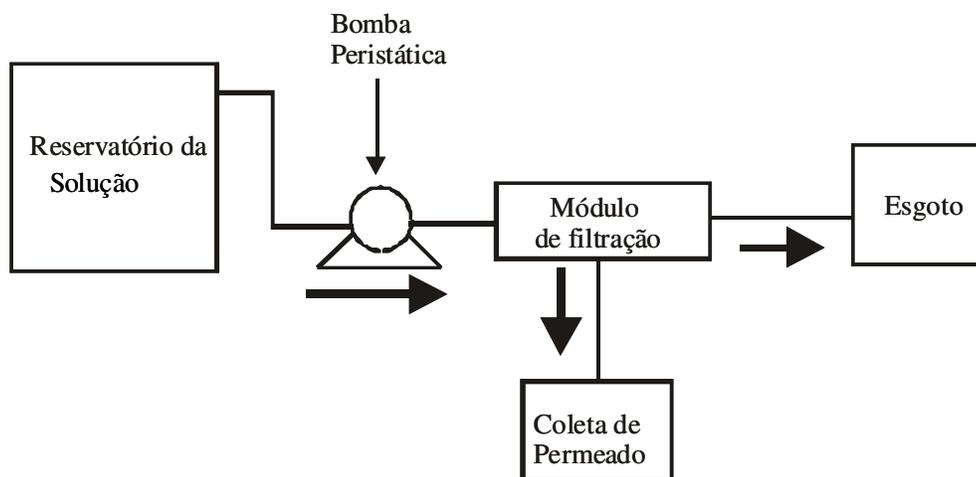


Figura 5.1 Sistema de Microfiltração utilizado para caracterização de Micropeneiras

## 5.1 Micro-Filtração

O uso da tecnologia de membranas filtrantes para separação tem crescido nas últimas décadas. A vantagem desta tecnologia se deve a fato de não trabalhar com produtos químicos e utilizar um nível relativamente baixo de energia. O princípio utilizado é simples, a membrana filtrante deixa passar o fluído e retém os sólidos suspensos. Existem vários métodos para forçar as substâncias a atravessar uma membrana filtrante, tais como: diferença de pressão entre ambos lados da membrana, manutenção de um gradiente de concentração ou a introdução de um potencial elétrico.

Há dois fatores que determinam a eficiência de um processo de filtração: a seletividade e a produtividade. Estes fatores dependem não apenas do elemento utilizado como filtro, mas também do tipo de dispositivo filtrante.

A filtração de partículas pode se dividir em: a) escala de micropartículas (de 1 $\mu$ m até 100 $\mu$ m) que corresponde ao processo denominado de microfiltração; b) a escala macromolecular (de 0,1 $\mu$ m até 1  $\mu$ m) que corresponde à ultrafiltração; c) a escala molecular (na faixa de 10nm), que corresponde à nanofiltração. A Figura 5.2 ilustra estas diferentes escalas dos processos de filtração.

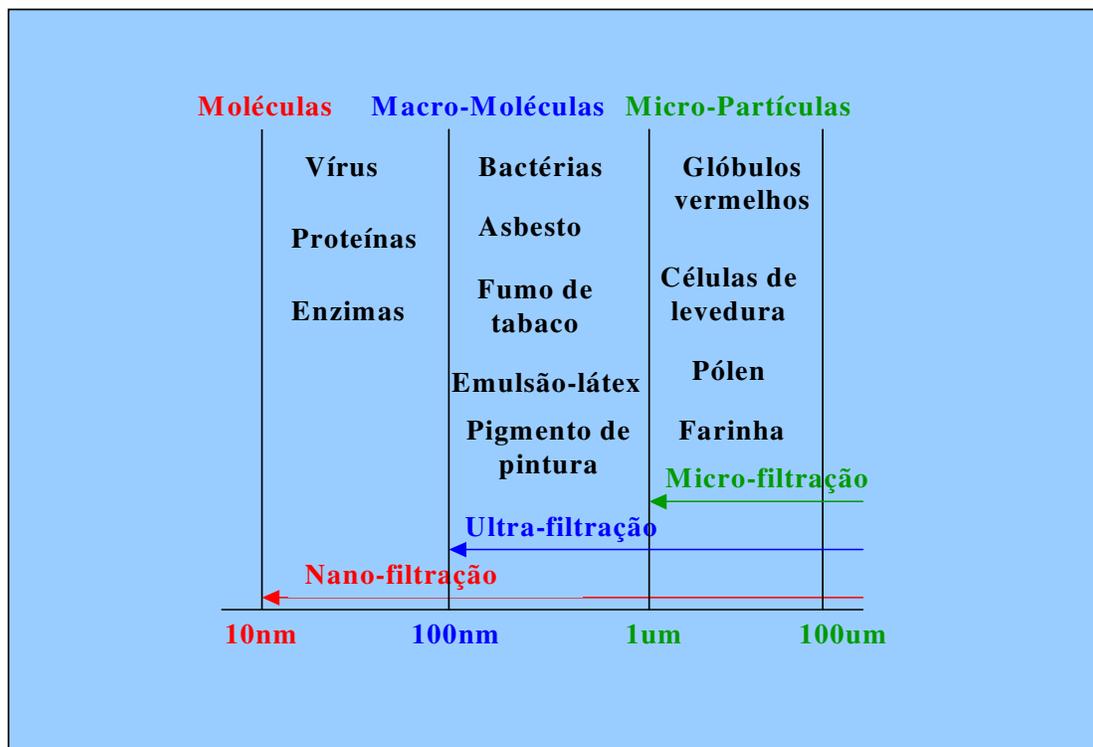


Figura 5.2.- Exemplos de filtração de partículas em diferentes escalas

Podemos também classificar os sistemas de filtração em dois tipos: fluxo frontal e fluxo tangencial. A filtração frontal ocorre quando todo o fluxo e a pressão são perpendiculares à membrana filtrante. A filtração tangencial ocorre quando o fluxo principal é tangencial à membrana. Um esquema ilustrando os dois tipos de fluxo é mostrado na figura 5.3.

### 5.1.1 Fluxo Frontal

Na configuração de fluxo frontal (Figura 5.3a), a suspensão encontra o dispositivo de filtração na direção perpendicular ao fluxo, e os sólidos da suspensão ficam retidos no meio filtrante. Este depósito retido é denominado de bolo ou torta e sua espessura aumenta com a operação. O líquido que atravessa o meio é denominado permeado. Neste tipo de processo a durabilidade da membrana filtrante é determinada pela quantidade de material retido.

### 5.1.2 Fluxo Tangencial

Ao utilizar-se uma configuração de fluxo tangencial (Figura 5.3b), a suspensão encontra a micropeneira na direção paralela ao fluxo. Devido a uma diferença de pressão entre as duas faces da micropeneira, uma parte do fluxo denominado “permeado” atravessa os poros da micropeneira. A outra parte, que circula ao longo da membrana sem atravessá-la, carrega-se com os compostos rejeitados. Isto permite a obtenção de uma maior eficiência na filtragem porque a formação da torta sobre a micropeneira pode ser minimizada ou até mesmo eliminada. Além disso, o fluxo rejeitado pode ser introduzido novamente no sistema, formando um circuito fechado com várias passagens.

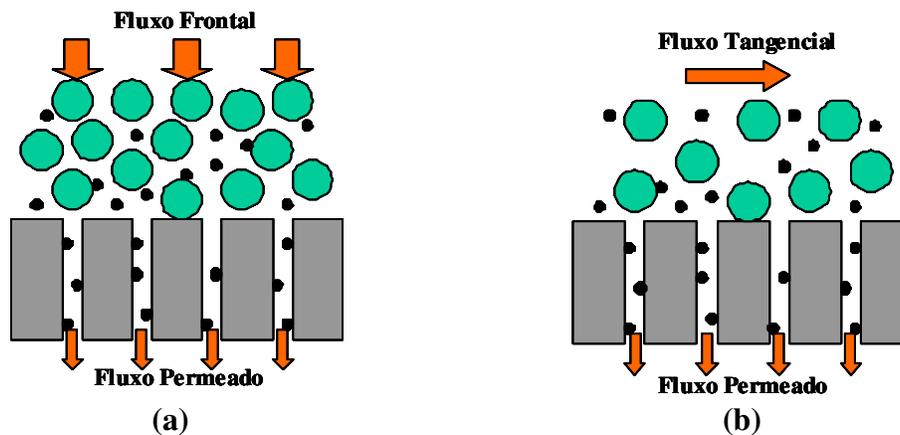


Figura 5.3 a) Representação do fluxo frontal, b) Representação do fluxo tangencial utilizado para sistemas de micro e nanofiltração.

## 5.2 Caracterização da Filtração através de Micropeneiras

### 5.2.1 Caracterização da Seletividade da Filtração

Para avaliar a seletividade da filtração foi preparada uma solução de Rutina-Água destilada com uma concentração de  $1,12 \text{ gr/cm}^3$  e foi feita a medida da distribuição de tamanho do particulado sólido antes e depois da passagem pelas Micropeneiras. Para a medida da distribuição utilizou-se o equipamento Mastersizer S, marca Malvern, cujas condições de operação foram pré-determinadas, conforme descrito no manual do equipamento<sup>[1]</sup>. Os gráficos apresentados são diretamente os resultados obtidos no Mastersizer.

Para este teste utilizamos Micropeneiras com orifícios circulares de  $50\mu\text{m}$  de diâmetro e Micropeneiras com orifícios retangulares de  $50 \times 250\mu\text{m}$ , com uma espessura de  $10\mu\text{m}$ . Foram feitas análises do Mastersizer para três soluções: solução inicial (do reservatório), solução filtrada (coleta do permeado) e solução rejeitada (coleta do esgoto). As três análises utilizaram um volume de 500ml.



Figura 5.4.- Mastersizer S marca Malvern utilizado na caracterização do permeado. Os dados obtidos são processados diretamente por um computador NEC que é parte do sistema. Na parte inferior esquerda da figura é mostrado o recipiente onde é colocada a solução que será analisada assim que começar a circular para a cavidade de análises.

## **Análise da filtração para Micropeneiras com orifícios circulares de 50 $\mu$ m de diâmetro**

Os resultados das análises das três soluções (inicial, filtrada, rejeitada) para peneiras circulares, estão mostrados nas figuras (5.5), (5.6) e (5.7) respectivamente.

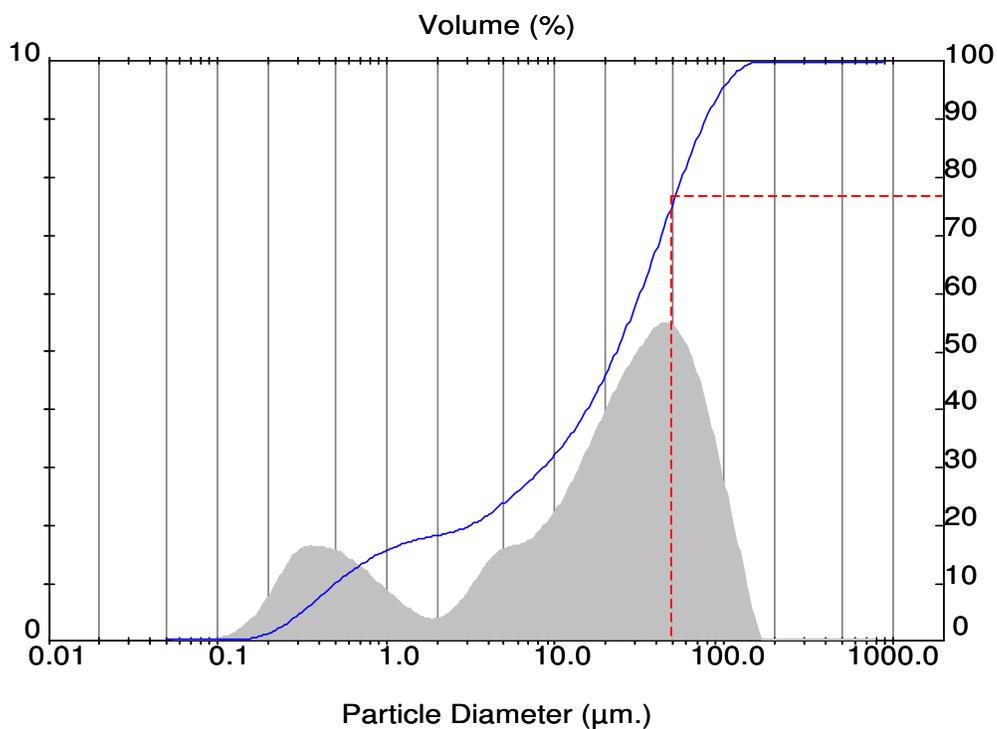


Figura 5.5.- Solução Inicial (reservatório). Porcentagem em volume da solução em função do diâmetro das partículas na solução. A distribuição do diâmetro das partículas (em cinza) e a curva que representa sua integral (em azul), nos permite saber, que temos na solução inicial, uma porcentagem de 24,2% de partículas maiores que 50 $\mu$ m (linha vermelha).

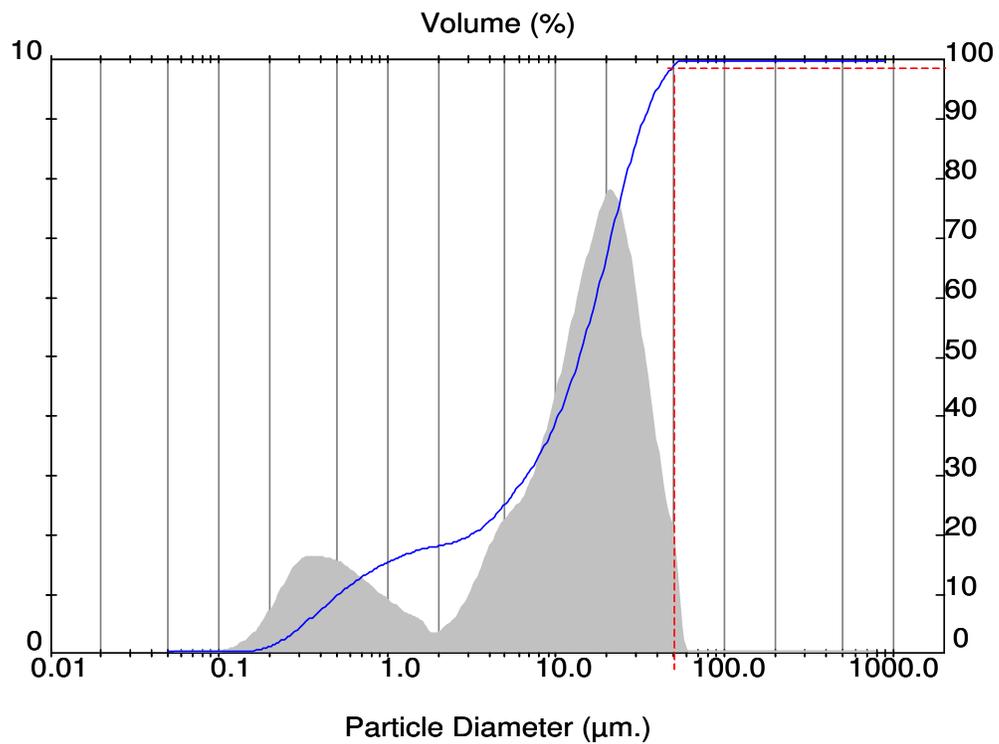


Figura 5.6.- Solução Filtrada (permeado). Porcentagem em volume da solução em função do diâmetro das partículas na solução. A distribuição do diâmetro das partículas (em cinza) e a curva que representa a integral desta distribuição (em azul), nos permite saber que temos na solução filtrada, uma porcentagem de 1,1% de partículas maiores que  $50\mu\text{m}$  (linha vermelha) e praticamente nenhuma partícula acima de  $60\mu\text{m}$

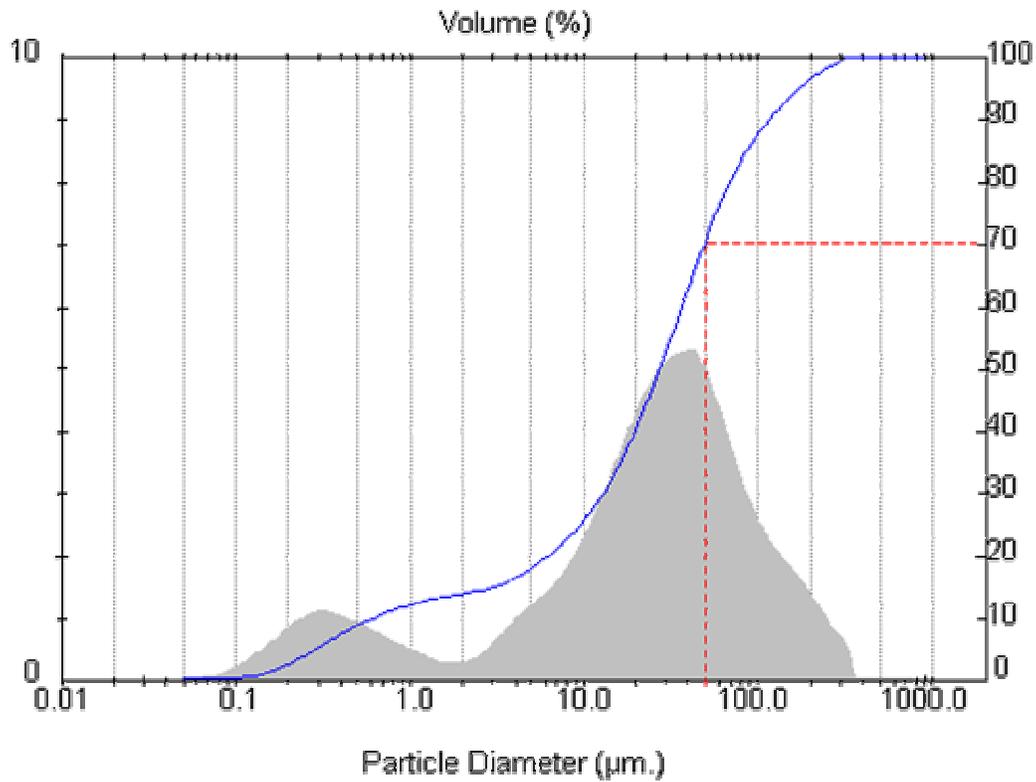


Figura 5.7.- Solução Rejeitada. Porcentagem em volume da solução em função do diâmetro das partículas na solução. A distribuição do diâmetro das partículas (em cinza) e a curva que representa a integral desta distribuição (em azul), nos permite saber que temos na solução rejeitada, uma porcentagem de 28,99% de partículas maiores que 50 $\mu\text{m}$  (linha vermelha).

## Análise da filtração para Micropeneiras com orifícios retangulares de 50 $\mu\text{m}$ x 250 $\mu\text{m}$

As figuras (5.8), (5.9) e (5.10) mostram resultados similares para peneiras com orifícios retangulares.

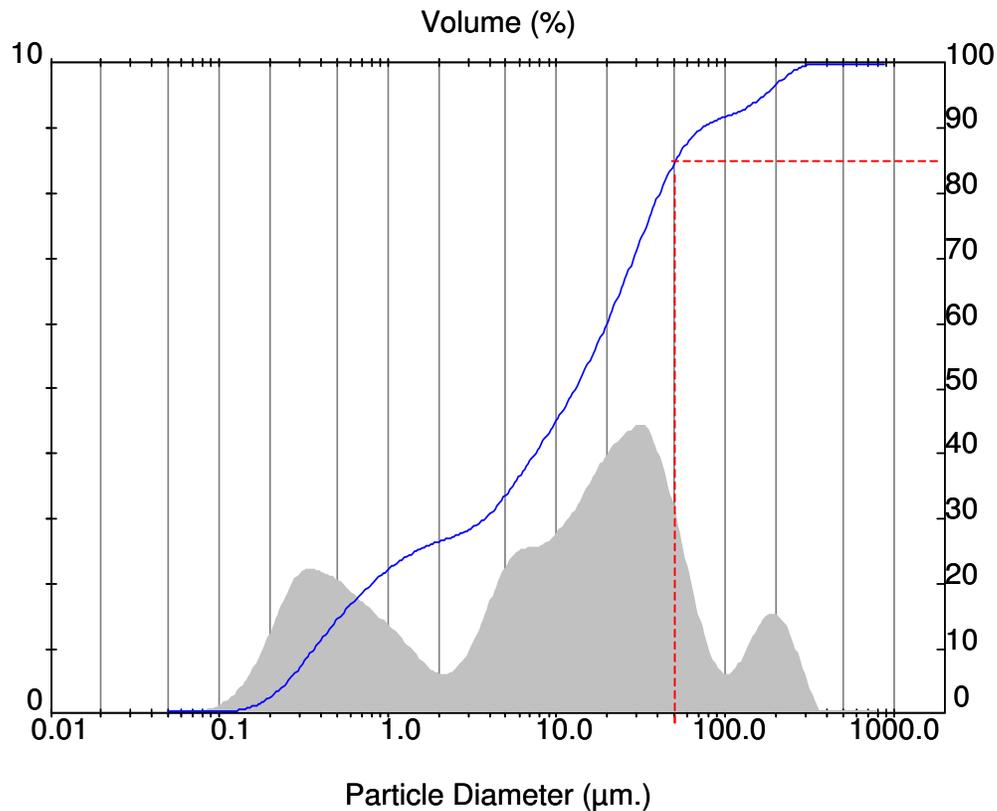


Figura 5.8.- Solução Inicial (reservatório). Porcentagem em volume da solução em função do diâmetro das partículas na solução. A distribuição do diâmetro das partículas (em cinza) e a curva (em azul) representa a integral desta distribuição, nos permite saber que temos na solução inicial, uma porcentagem de 17% de partículas maiores que 50 $\mu\text{m}$  (linha vermelha).

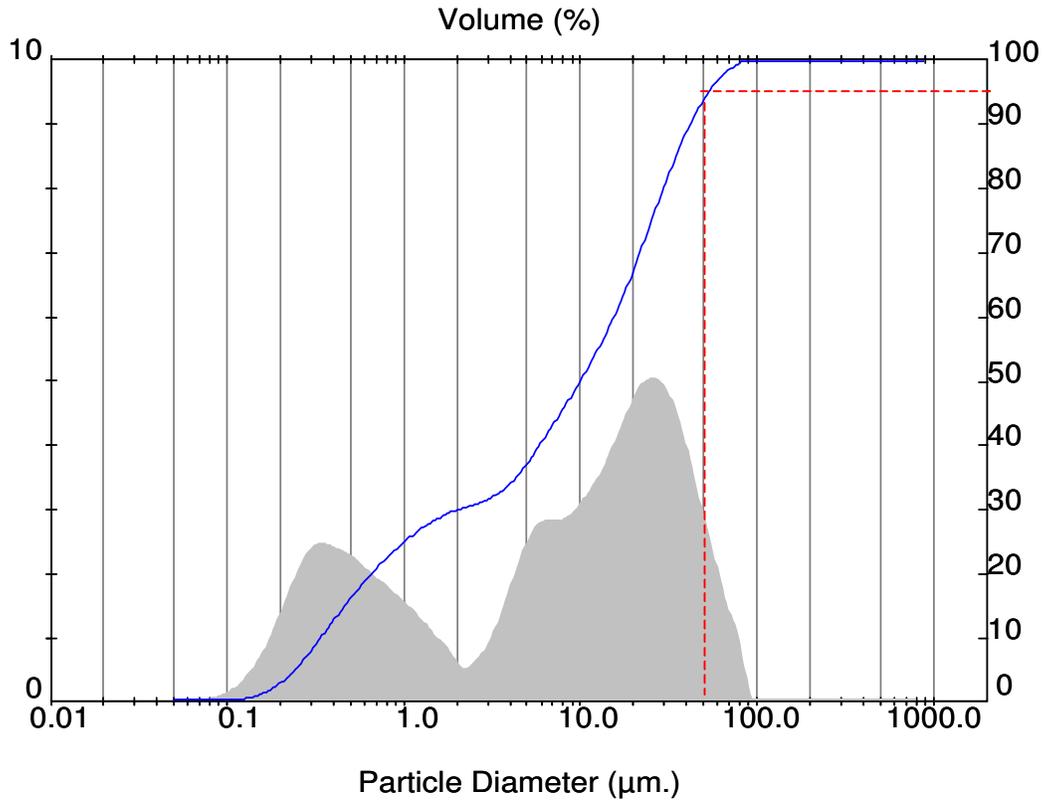


Figura 5.9.- Solução Filtrada (permeado) Porcentagem em volume da solução em função do diâmetro das partículas na solução. A distribuição do diâmetro das partículas (em cinza) e a curva (em azul) que representa a integral desta distribuição, nos permite saber que temos na solução filtrada, uma porcentagem de 6% de partículas maiores que 50µm (linha vermelha) e praticamente nenhuma partícula acima de 90µm.

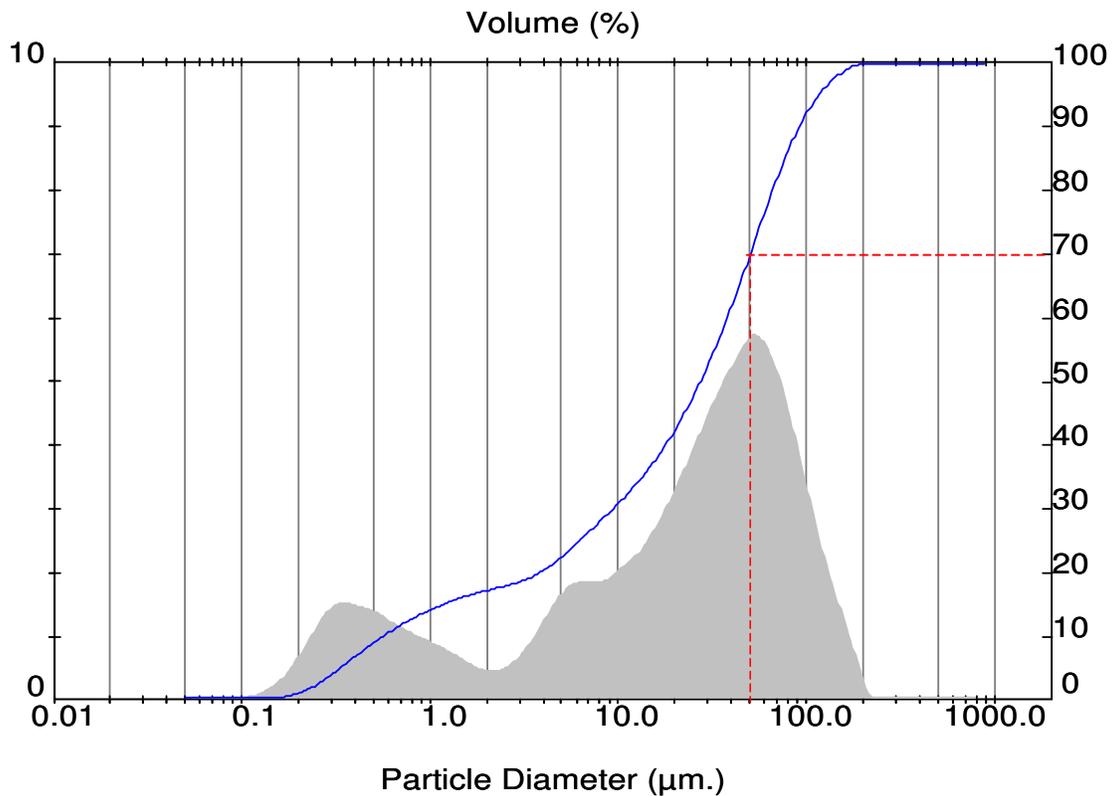


Figura 5.10 Solução Rejeita, Porcentagem em volume da solução em função do diâmetro das partículas na solução. A distribuição do diâmetro das partículas (em cinza) e a curva que representa a integral desta distribuição (em azul) nos permite saber que temos na solução rejeitada, uma porcentagem de 30% de partículas maiores que 50 $\mu\text{m}$  (linha vermelha).

Estes resultados mostram que ambas as formas de peneiras são efetivas no processo de micro-filtração. As peneiras circulares, entretanto apresentam um corte muito mais abrupto para partículas com dimensões do tamanho dos diâmetros dos furos, do que as peneiras retangulares. Isto ocorre provavelmente devido ao fato da forma retangular permitir a passagem de partículas assimétricas maiores.

## **5.2.2 Caracterização da Resistência ao Fluxo das Micropeneiras**

As Micropeneiras, como todo dispositivo filtrante, oferecem uma resistência ao fluxo na direção do filtrado. A resistência ao fluxo, segundo o modelo de fluxo frontal tratado no capítulo 2, depende da área furada, assim como da geometria dos orifícios e da espessura da peneira.

### **Resistência ao fluxo produzida pela geometria da área furada**

Para caracterizar experimentalmente como a resistência ao fluxo varia para diferentes geometrias dos orifícios das Micropeneiras foram fabricados dois tipos de Micropeneiras com a mesma área furada, mas diferentes geometrias dos orifícios (conforme descrito no Capítulo 4). Uma com orifícios circulares de 50 $\mu$ m de diâmetro e outra com orifícios retangulares (50 $\mu$ m x 250 $\mu$ m), ambas com as mesmas constantes de porosidades (0,23) e a mesma espessura (10 $\mu$ m). As peneiras foram feitas de níquel e possuem uma área total quadrada de 11x11mm<sup>2</sup> (Figura 4.21).

### **Configuração Experimental**

O sistema de microfiltração, é composto basicamente por uma bomba peristáltica e um módulo de microfiltração desenvolvido no Laboratório de Termofluidodinâmica da Engenharia Química, pelo aluno de iniciação científica Marcos Alexandre Contri<sup>[1]</sup>. Um esquema ilustrativo do sistema de microfiltração utilizado pode ser observado na Figura 5.11. Os detalhes do módulo de microfiltração assim como as dimensões do canal podem ser vistas na figura 5.12.

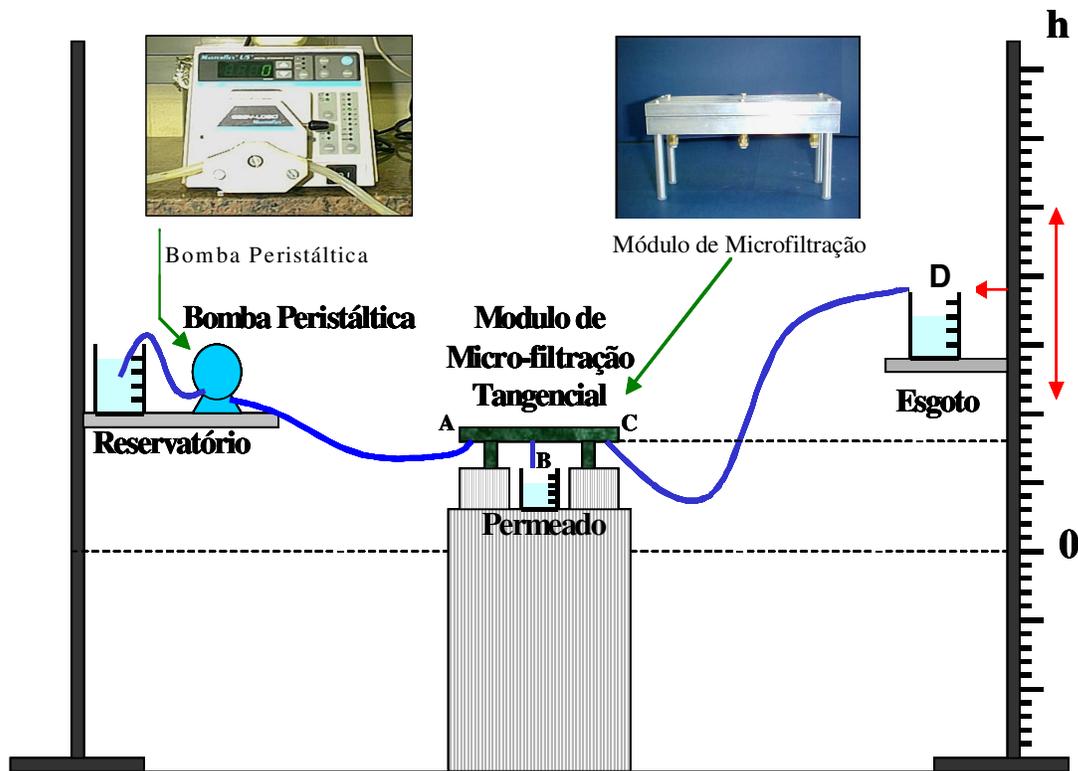


Figura 5.11 Montagem experimental do sistema de microfiltração onde se observa nas fotografias os detalhes do módulo de microfiltração e da bomba peristáltica. O ponto A é a entrada do fluido vindo da bomba peristáltica, o ponto B é a saída do permeado (fluido filtrado), C é a saída do fluido rejeitado e o ponto D, que pode se deslocar ao longo da escala desenhada para variar a pressão e conseqüentemente equilibrar a razão entre o fluxo do permeado e o rejeitado.

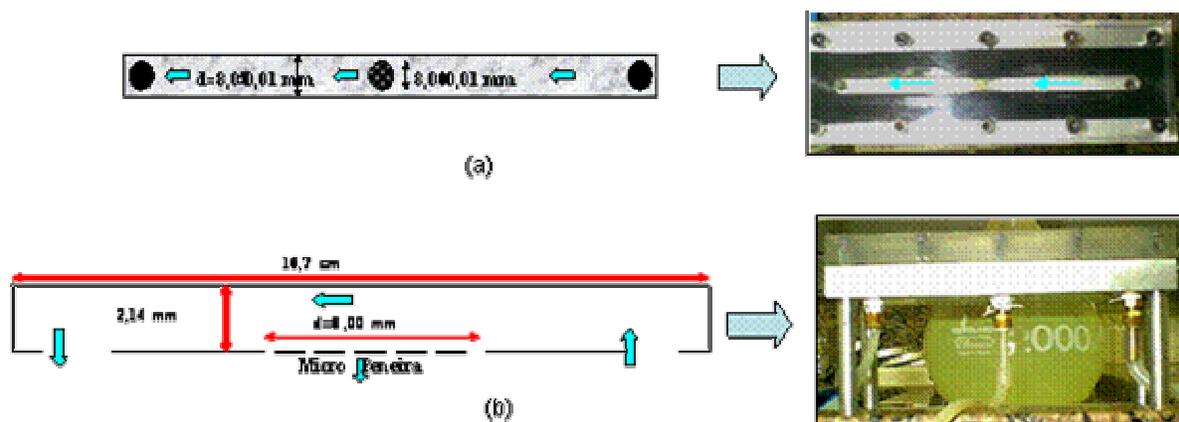


Figura 5.12 Detalhe da vista superior (a) e lateral (b) do módulo de microfiltração. a) Vista da parte superior do módulo de microfiltração, onde observamos o canal por onde circula o fluxo e os orifícios circulares de entrada e saída do fluxo (8mm de diâmetro). As peneiras são colocadas no orifício localizado na parte central. b) Vista e dimensões laterais do módulo de microfiltração, altura (2,14mm), comprimento (16,7cm).

A suspensão armazenada no reservatório (figura 5.11), é bombeada pela bomba peristáltica para o módulo de microfiltração. A bomba opera com uma faixa de vazão de 10 a 1000 ml/min. Para cada medida escolhe-se uma determinada vazão de trabalho, que é mantida constante ao longo de todo o teste. Neste módulo, parte do fluxo denominado permeado atravessa os orifícios da Micropeneira e é coletada em uma proveta graduada. A outra parte da suspensão que foi rejeitada pela micropeneira, é ejetada do módulo. A vazão ejetada foi medida utilizando-se um cronômetro e uma proveta graduada.

As medidas e cálculos da resistência ao fluxo foram feitas em conjunto com o estudante de doutorado da “Faculdade da Engenharia Química” FEQ, Marcel Eiki Katekawa.

### Procedimento

Para medir a resistência ao fluxo produzido pela Micropeneira montada no módulo de microfiltração, utilizamos a equação 2.13,  $R_f = \Delta P/Q_f$ . A vazão  $Q_f$  do filtrado pode ser medida diretamente enquanto que para calcularmos a diferença de pressão  $\Delta P$  entre as faces da peneira utilizamos a Equação de Bernoulli para fluidos<sup>[2]</sup>, e a medida dos seguintes dados experimentais, vazão da bomba  $Q_b$ , vazão ejetada na saída  $Q_s$  e  $\Delta h_2$  (Ver figura 5.13).

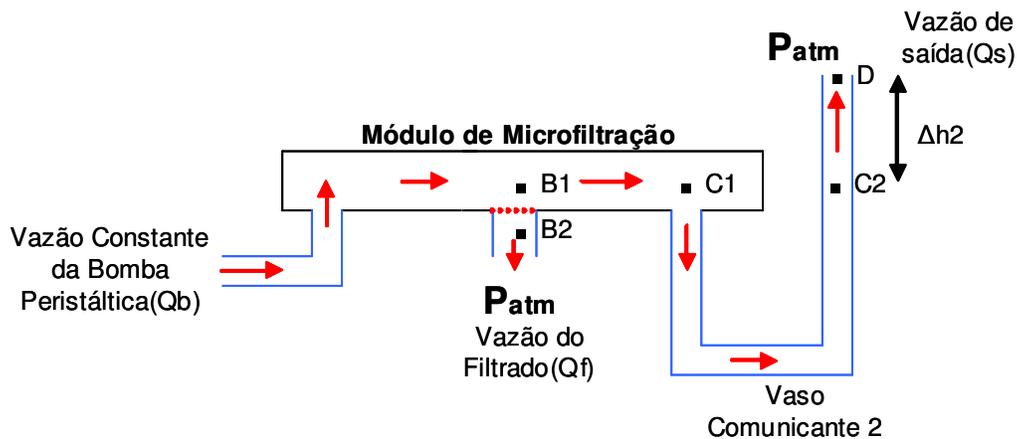


Figura 5.13 Esquema representativo da configuração utilizada para medir a resistência ao fluxo através de Micropeneiras

Considerando-se um escoamento laminar estacionário, podemos aplicar a equação de Bernoulli entre os pontos B1 e D.

$$\frac{P_{B1}}{\rho g} + \frac{V_{B1}^2}{2g} + h_{B1} = \frac{P_D}{\rho g} + \frac{V_D^2}{2g} + h_D + h_L \quad (5.1)$$

Onde  $V_{B1}$  e  $V_D$  são as velocidades do fluido nos pontos B1 e D;  $h_{B1}$  e  $h_D$  suas respectivas alturas (em relação a um referencial dado, Figura 5.13),  $\rho$  a densidade da água,  $g$  a aceleração da gravidade e  $h_L$  é a perda de carga no trecho B1-D, devido ao fluxo. Considerando que não há fontes nem sorvedouros, por simplicidade impomos  $V_{B1}=V_D$  e englobamos o efeito da possível diferença no termo  $h_L$  (figura 5.13).

$$P_{B1} - P_D = \rho g [(h_D - h_{B1}) + h_L] \quad (5.2)$$

Como por construção  $P_D = P_{B2} = P_{ATMOSFERICA}$ :

$$\Delta P = P_{B1} - P_{B2} = \rho g [\Delta(h2) + h_L] \quad (5.3)$$

Para determinar o valor de  $\Delta P$  precisamos calcular a perda de carga  $h_L$ . Para isto utilizamos o mesmo módulo na seguinte configuração experimental (figura 5.14). Neste caso não montamos a Micropeneira na saída do permeado, mas sim outro vaso comunicante 1, pelo qual não há fluxo de líquido, que será utilizado apenas como medidor de pressão (manômetro piezométrico).

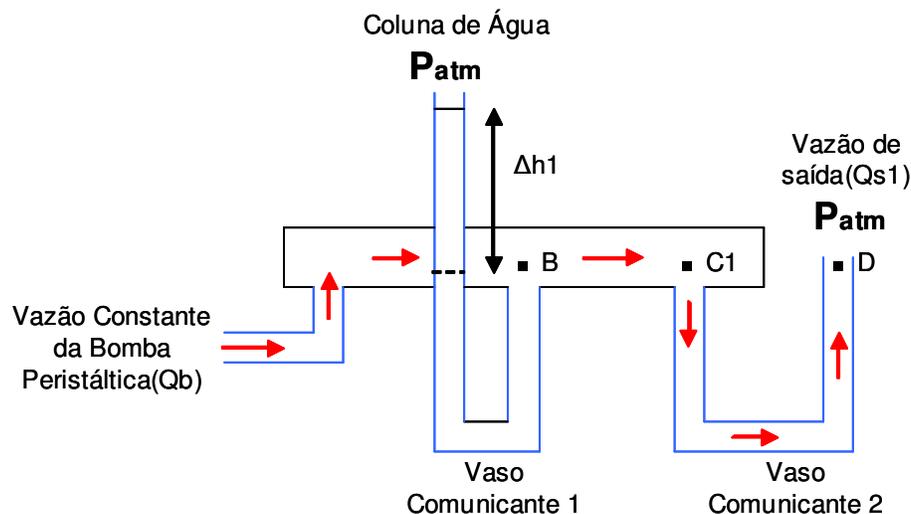


Figura 5.14 Esquema representativo da configuração experimental do módulo de microfiltração para medir a perda de carga  $h_L$  no trecho B-D.

Aplicando-se a Equação de Bernouilli para fluidos, entre os pontos B e D temos que:

$$\frac{P_B}{\rho g} + \frac{V_B^2}{2g} + h_B = \frac{P_D}{\rho g} + \frac{V_D^2}{2g} + h_D + h_L \quad (5.4)$$

Sendo  $h_L$  a perda de carga do trecho B-D, que engloba a diferença  $(V_D^2 - V_B^2)/2g$ .  
Como  $h_D = h_B$  podemos escrever:

$$h_L = \frac{P_B - P_D}{\rho g} = \frac{\rho g \Delta h_l}{\rho g} = \Delta h_l \quad (5.5)$$

Portanto, a medida dos valores experimentais de  $\Delta h_l$  (figura 5.14), nos permitirá determinar a perda de carga  $h_L$  equação (5.5) e a queda de pressão  $P_B - P_D$ .

Experimentalmente, para cada vazão da bomba peristáltica  $Q_b$  teremos uma queda de pressão  $P_B - P_D$  ou perda de carga diferente. Podemos observar isto nos resultados das medidas experimentais mostradas na figura 5.15.

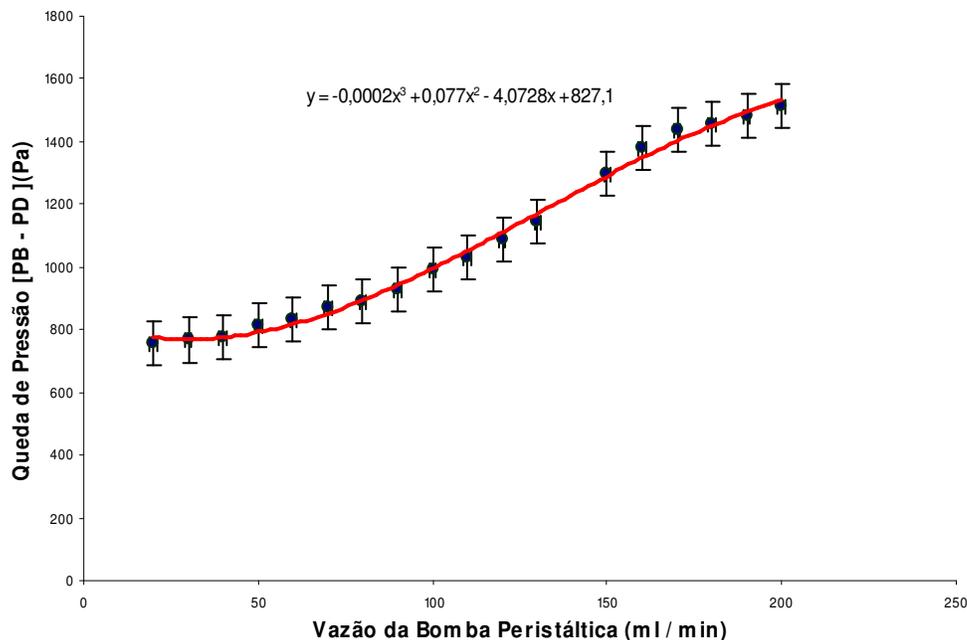


Figura 5.15 Queda de pressão  $P_B - P_D$  em função da vazão da bomba peristáltica.

Os dados experimentais observados, podem-ser ajustados nesta faixa pela expressão:  $P_B - P_D = -0,0002 (Q_b)^3 + 0,077 (Q_b)^2 - 4,0728(Q_b) + 827,1$ . Obtida através de um ajuste polinomial dos dados experimentais ou para um intervalo maior pela reta  $P_B - P_D = 4,7365(Q_b) + 568,12$ .

Conhecendo o valor de  $P_B - P_D$ , podemos calcular  $h_L$  equação (5.5) para cada vazão de uso da bomba peristáltica  $Q_b$ . Substituindo este valor de  $h_L$  na equação 5.3, podemos calcular  $\Delta P$  (diferença de pressão a ambos lados da Micropeneira). Como a vazão através da Micropeneira será  $Q_f = Q_b - Q_s$  (Figura 5.11), com estes dois dados podemos determinar a resistência ao fluxo como  $R_f = \Delta P / Q_f$ .

## Resultados

Os resultados seguintes figuras (5.16), (5.17), (5.18) e (5.19), mostram a resistências ao fluxo de uma Micropeneira com orifícios retangulares (50x250 $\mu\text{m}$ ) e de uma Micropeneira com orifícios circulares (diâmetro 50 $\mu\text{m}$ ), ambas com espessuras de 10  $\mu\text{m}$  e mesma constante de porosidade 0,23; no sistema de microfiltração tangencial, em função da vazão pela peneira  $Q_f$ , para diferentes vazões totais da bomba.

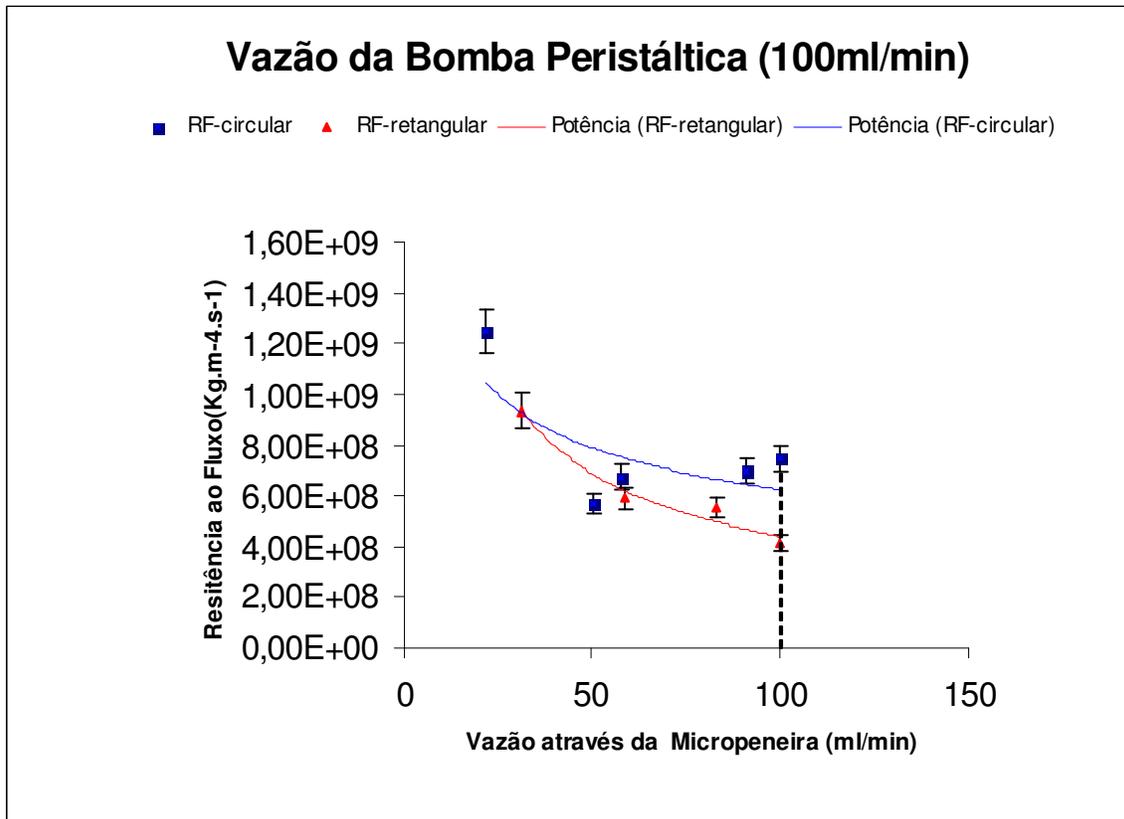


Figura 5.16 Medidas experimentais da resistência ao fluxo para Micropeneira retangulares e circulares. Observa-se que quando todo o fluido é escoado através da Micropeneira (vazão da peneira = vazão da bomba peristáltica = 100ml/min), a condição de fluxo se aproxima à situação de fluxo frontal e a razão entre as resistências ao fluxo (circular /retangular) é igual a 1,8.

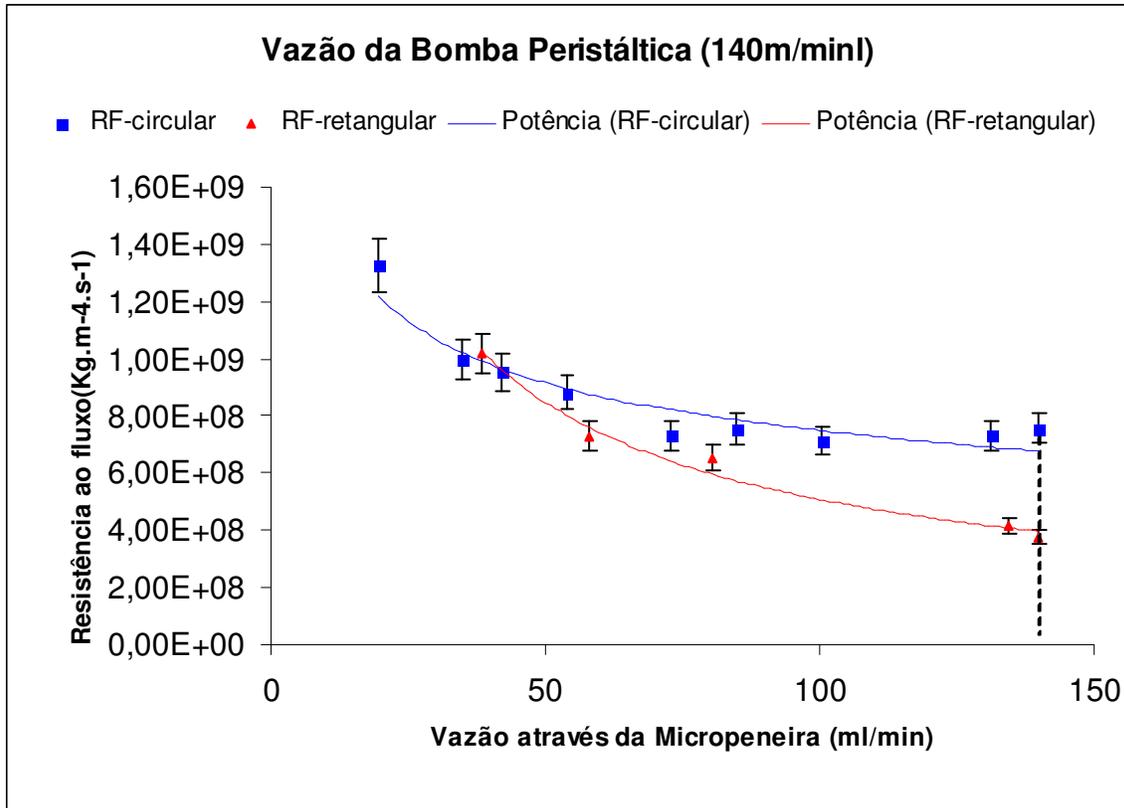


Figura 5.17 Medidas experimentais da resistência ao fluxo para Micropeneira retangulares e circulares. Observa-se que quando todo o fluido é escoado através da Micropeneira (vazão da peneira = vazão da bomba peristáltica = 140ml/min), a condição de fluxo se aproxima à situação de fluxo frontal e a razão das resistências ao fluxo entre as peneiras com orifícios (circular /retangular) é igual a 2,01.

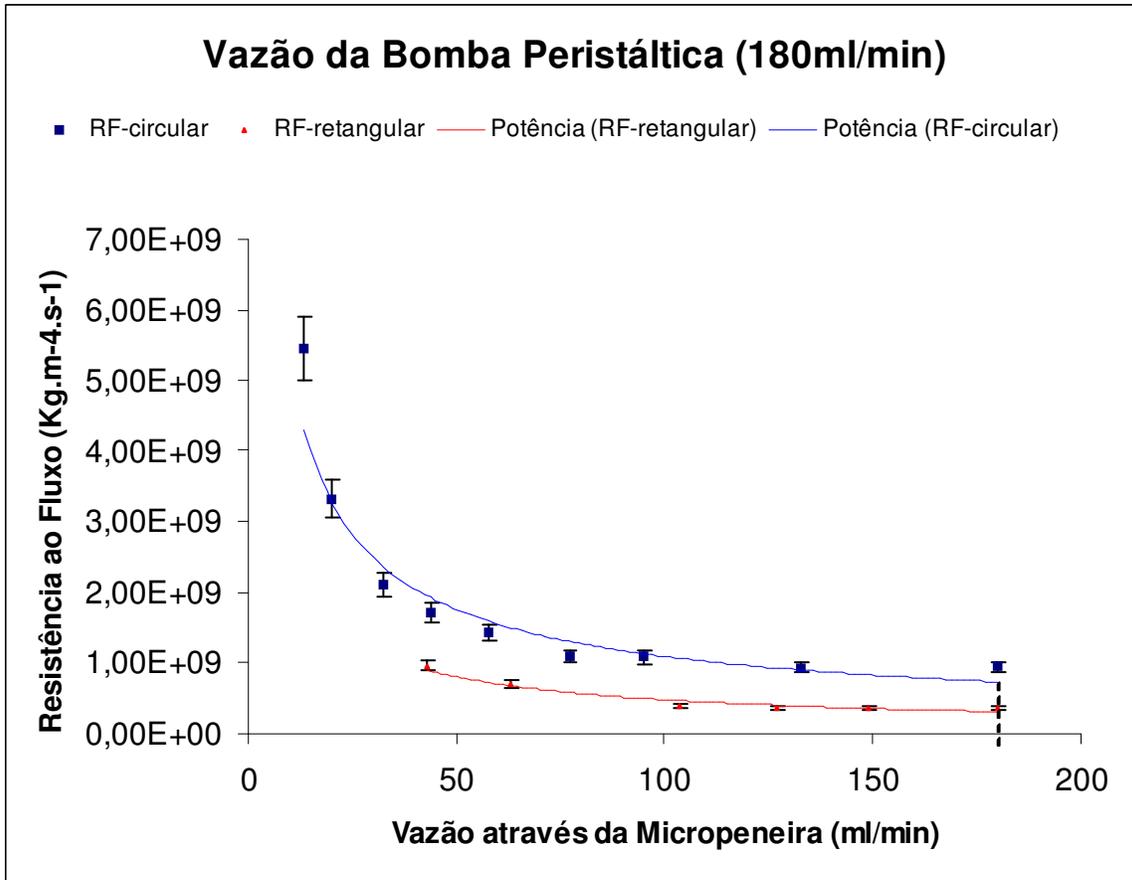


Figura 5.18 Medidas experimentais da resistência ao fluxo para Micropeneira retangulares e circulares. Observa-se que quando todo o fluido é escoado através da Micropeneira (vazão da peneira = vazão da bomba peristáltica = 180ml/min), a condição de fluxo se aproxima à situação de fluxo frontal, e a razão das resistências ao fluxo entre as peneiras com orifícios (circular /retangular) é igual a 2,61.

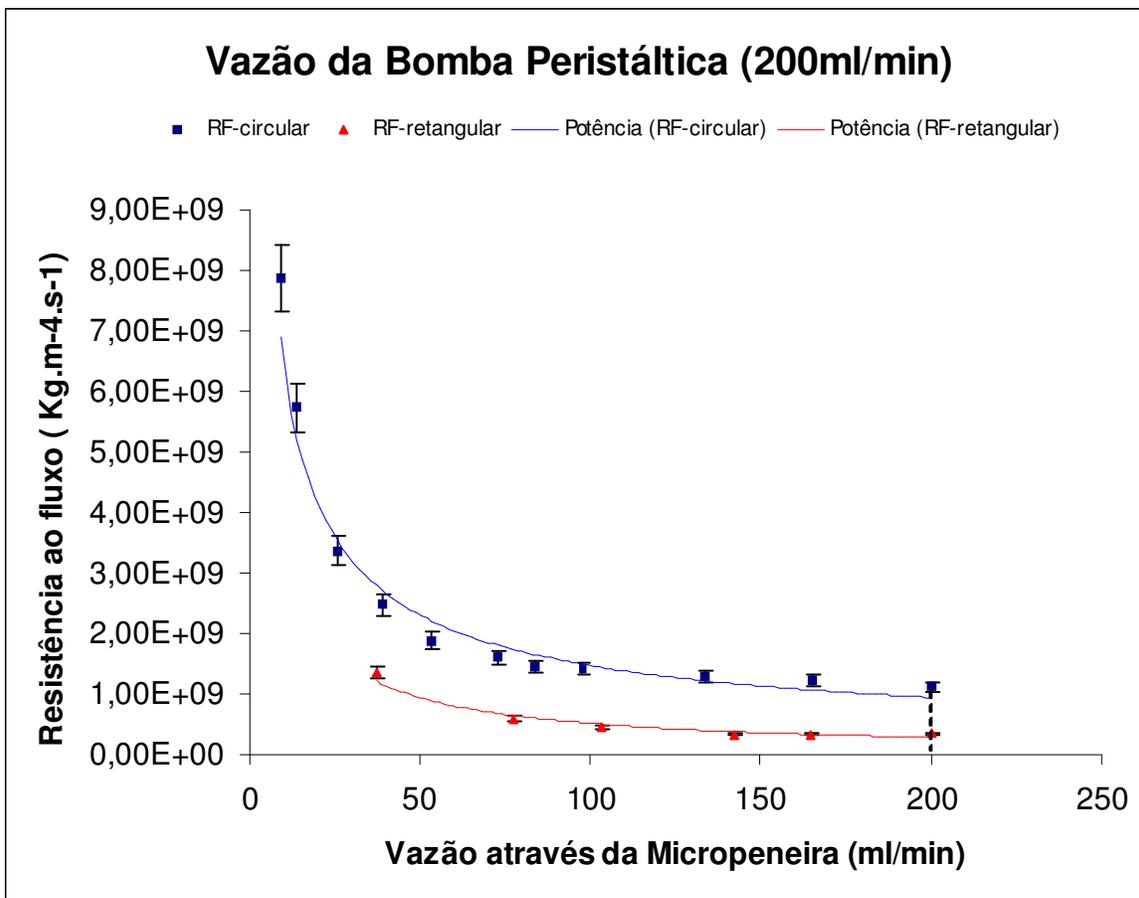


Figura 5.19 Medidas experimentais da resistência ao fluxo para Micropeneira retangulares e circulares. Observa-se que quando todo o fluido é escoado através da Micropeneira (vazão da peneira = vazão da bomba peristáltica = 200ml/min), a condição de fluxo se aproxima à situação de fluxo frontal, e a razão das resistências ao fluxo entre as peneiras dos orifícios (circular /retangular) é igual a 3,28.

Das figuras (5.16) à (5.19), pode-se observar que, contrariamente ao esperado, a resistência ao fluxo, medida experimentalmente não se manteve constante para diferentes vazões através da peneira. A resistência tende a um valor constante apenas para as vazões através da peneira  $Q_f$  mais altas.

Isto ocorre porque utilizamos para o cálculo da resistência ao fluxo da peneira a definição:

$$R_f = \frac{\Delta p}{Q_f} \quad (5.6)$$

Estabelecida a partir de uma situação de fluxo frontal, na qual, para uma dada diferença de pressão, entre as faces da peneira, a vazão  $Q_f$  depende apenas de sua resistência. Num sistema de fluxo tangencial, entretanto, a vazão através da peneira  $Q_f$  depende também da vazão do esgoto,  $Q_b = Q_f + Q_s$ , figura 5.13, que foi modificada durante o experimento.

Este fato pode ser melhor observado através da figura 5.20 onde é feito um gráfico da diferença de pressão entre ambos lados da peneira  $\Delta p$  versus a vazão através da peneira  $Q_f$ , que segundo a equação 5.6, deveria ser uma reta que passa pela origem. Pela interpolação dos dados experimentais observa-se que existe uma queda de pressão sobre a peneira mesmo no limite quando  $Q_f \rightarrow 0$ .

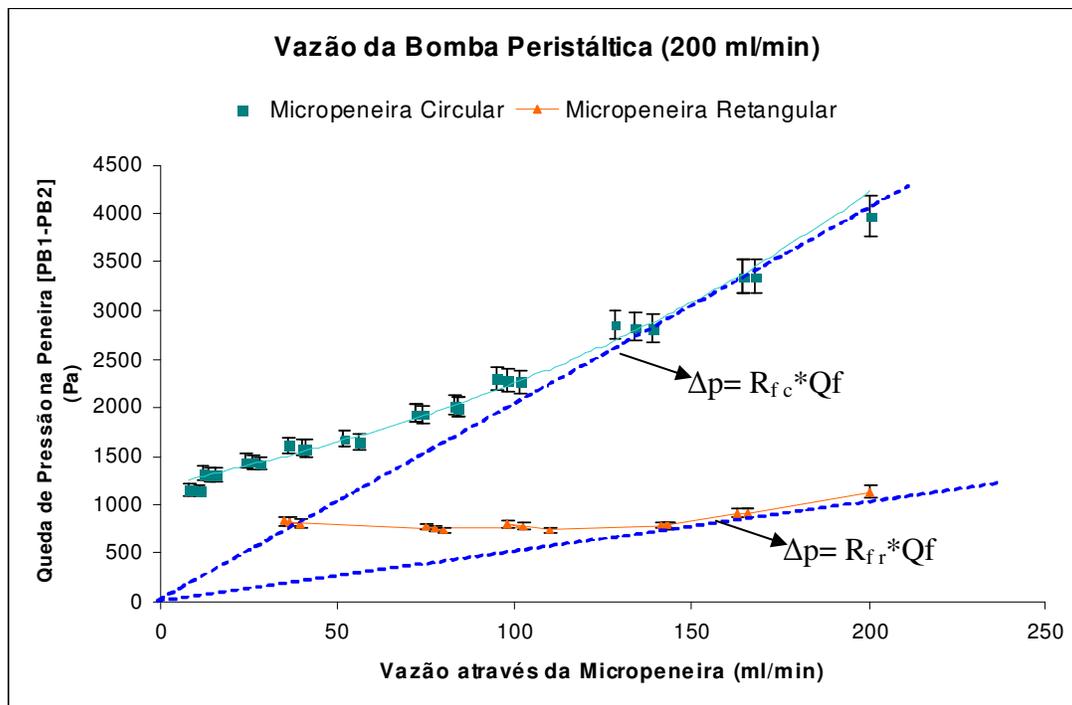


Figura 5.20. Queda de pressão de peneiras circulares e retangulares em função da vazão pela peneira, onde se mostra as assíntotas respectivas, que representam o comportamento linear de  $\Delta p$  e  $Q_f$ .

Para baixas vazões da bomba peristáltica figura (5.16) e (5.17), a bomba não consegue gerar a diferença de pressão entre ambos os lados da peneira, suficiente para produzir um escoamento, por este motivo os dados são muitos dispersos e para baixas vazões através da peneira não se observa diferenças entre as peneiras com diferentes formas de orifícios.

Desta forma na nossa análise da resistência ao fluxo das peneiras consideraremos apenas os valores próximos à assíntota figura (5.20), isto é quando a resistência ao fluxo tende a uma constante. Esta situação ocorre quando  $Q_f \rightarrow Q_b$ , ou seja quando todo o fluxo escoar através da peneira, que é a situação mais próxima do fluxo frontal.

Observa-se também que a resistência ao fluxo das peneiras com orifícios circulares é sempre maior que a resistência das peneiras com orifícios retangulares. No limite de  $Q_f \rightarrow Q_b$ , a razão máxima obtida entre as resistências ao fluxo de peneiras circulares e retangulares foi de 3,3 para uma vazão total da bomba de 200ml/min. Este valor é muito menor que a razão esperada pela teoria com fluxo frontal, *Tabela 2.1* para a mesma área furada  $k_p=0,23$ , que é igual a 13. Além disso, os valores absolutos medidos para estas resistências no limite  $Q_f \rightarrow Q_b$  é cerca de 100 vezes menor que os obtidos através do modelo matemático (descrito no Capítulo 2). Isto ocorre provavelmente devido à diferença entre a situação real e o modelo matemático (forma e dimensões dos dutos).

Por outro lado durante o experimento, observou-se uma forte oscilação na peneira devido ao movimento peristáltico periódico da bomba. Esta oscilação é maior quanto mais fina a peneira e quanto menor a vazão através da peneira. Este efeito não está considerado nos cálculos de resistência ao fluxo e pode também estar influenciando no valor das resistências e na sua dependência com o fluxo através da peneira.

## Influência da configuração das fendas na resistência ao fluxo

Para o caso de Micropeneiras com orifícios retangulares ( $50\mu\text{m}\times 250\mu\text{m}$ ), medimos a vazão que é produzida ao mudar as posições relativas entre a direção do fluido e direção das fendas figura 5.21.

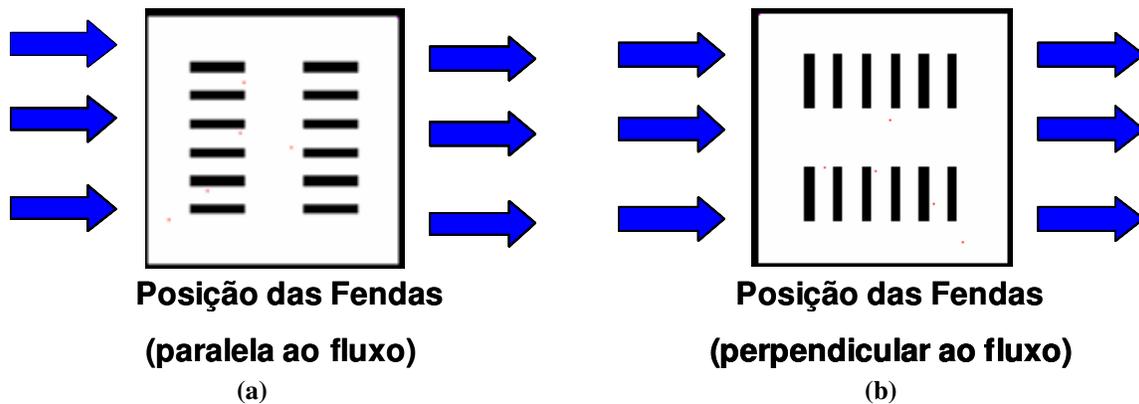


Figura 5.21. a) Direção do fluido paralelo ao arranjo de fendas b) Direção do fluido perpendicular ao arranjo de fendas.

Os testes foram feitos para uma mesma configuração de pressão sobre as peneiras e vazão da bomba peristáltica.

Utilizando a mesma vazão da bomba peristáltica de  $180\text{ml}/\text{min}$  e uma Micropeneira de espessura  $10\mu\text{m}$  na configuração da figura 5.21-a, temos uma vazão através da Micropeneira de  $55,8\text{ml}/\text{min}$ . Enquanto que para a configuração da figura 5.21-b, temos uma vazão de  $73,2\text{ml}/\text{min}$ . Resultando um aumento de vazão na ordem de 31%.

Este aumento no fluxo deve variar com a vazão através das peneiras. Quando  $Q_f \rightarrow Q_b$  (condição se aproxima do fluxo frontal) este aumento deve desaparecer.

### 5.3. Caracterização de Peneiras Submicrométricas

Peneiras submicrométricas fabricadas em Níquel (conforme descrito no capítulo 4), com espessura de 400nm e orifícios de 450nm de diâmetro aproximadamente, foram testadas no módulo de microfiltração tangencial, utilizando uma solução de rutina e água destilada, com concentração de 1gr/l, com uma vazão da bomba peristáltica de 20ml/min. Entretanto nas condições de vazão e pressão utilizadas não foi possível se obter nenhuma quantidade de permeado. Isto ocorreu provavelmente por dois motivos:

- a) Como as peneiras submicrométricas são extremamente finas, observou-se também um forte efeito de oscilação da peneira devido à periodicidade da bomba peristáltica que pode ter contribuído para aumentar a resistência ao fluxo.
- b) Para vencer tal resistência é necessário aumentar o nível de pressão ou a vazão da bomba peristáltica a níveis tais que a peneira submicrométrica se rompe antes de ser permeada pelo fluido.

Embora não tenhamos conseguida fazer a medida da resistência ao fluxo nem análise do filtrado pudemos verificar a capacidade de retenção das peneiras submicrométricas, através de microscopias eletrônicas, fig.(5.22), realizadas após a utilização das peneiras no sistema com a solução de rutina.

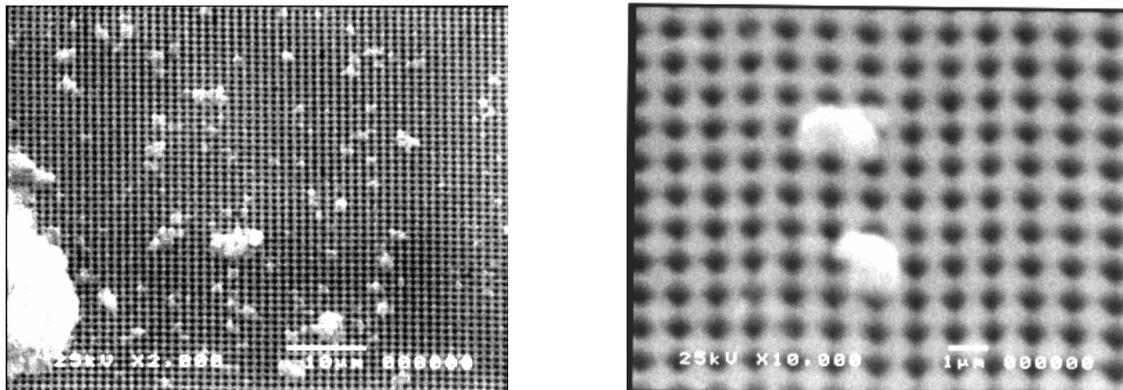


Figura 5.22. Microscopia eletrônica de partículas de rutina de aproximadamente 1µm de diâmetro, retidas no processo de filtração utilizando uma peneira submicrométrica com orifícios de 450 nm.

### 5.3.1 Pressão de Ruptura

Como observamos que a ruptura das peneiras submicrométricas é o fator limitante para sua utilização, foi feito um estudo preliminar da pressão de ruptura em membranas fechadas com espessuras submicrométricas, eletroformadas em Níquel sobre a mesma estrutura de sustentação das Peneiras Submicrométricas (descritas no Capítulo 4).

Foram realizados testes de pressão de ruptura em três membranas com diferentes espessuras, construídas utilizando a mesma estrutura de sustentação hexagonal de Níquel com 7µm de espessura e 250 µm de lado. Os testes foram realizados no mesmo sistema descrito na seção 5.2.2, variando-se a vazão da bomba até a ruptura da membrana, para cada espessura.

Podemos encontrar a pressão aplicada entre as faces da membrana a partir da vazão da bomba peristáltica, utilizando as equações 5.3 e 5.5. Assim a pressão  $\Delta P$  sobre a membrana é dada por:

$$\Delta P = \rho g [\Delta(h_2) + \frac{P_B - P_D}{\rho g}] \quad (5.6)$$

Como na configuração experimental utilizada (ilustrada na figura 5.13)  $\Delta(h_2) = 0$ , podemos obter  $\Delta P$  diretamente através da perda de carga,  $P_B - P_D$  obtida pela extrapolação linear dos dados da figura 5.15:  $P_B - P_D = 4,7365(Q_b) + 568,12$ . Conseqüentemente a equação (5.6) pode ser convertida em:

$$\Delta P = 4,7365.[Q_b] + 568,12 \quad (5.7)$$

Onde  $Q_b$  é a vazão de operação da bomba peristáltica. Com a equação (5.7) podemos calcular a pressão de ruptura a partir da vazão de operação na qual a membrana se rompeu. Os dados experimentais obtidos para três diferentes espessuras de membranas podem ser observados na tabela 5.1.

Espessura da membrana (nm)	Vazão de Ruptura ( $Q_{br}$ ) (ml/min)	Pressão de Ruptura ( $\Delta p = P_r$ ) (Pa)
300	200	1515,42
440	460	2746,91
470	540	3125,83

Tabela 5.1

Segundo a *equação* (3.23) do Capítulo 3 deveria haver uma relação linear entre a pressão de ruptura  $P_r$  e a espessura  $h$  da membrana.

Para verificar esta linearidade entre a pressão de ruptura e a espessura da membrana a *tabela 5.2* mostra as razões  $K$  entre a pressão de ruptura e a espessura das membranas.

<b>Pressão de Ruptura (Pa)</b>	<b>Espessura membrana (nm)</b>	<b>Constante <math>K = P/h</math></b>
1515,42	300	5,05
2746,91	440	6,24
3125,83	470	6,65

Tabela 5.2

Estas razões (principalmente para as membranas mais espessas) confirmam esta linearidade prevista pela teoria apresentada no Capítulo 3.

Observa-se também que, conforme esperado pela teoria do Capítulo 3-*Seção 3.4*, a ruptura da membrana acontece na região da base de sustentação, onde o stress é máximo (Ver figura 5.23).

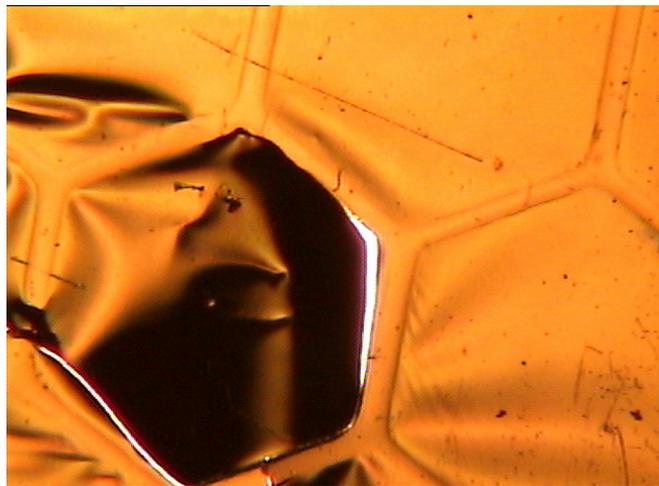


Figura 5.23 Microscopia óptica que mostra a região onde a membrana de Níquel se rompeu após a realização do teste de pressão de ruptura.

## **5.4 Conclusões**

As Micropeneiras com orifícios circulares apresentam uma maior seletividade na separação de partículas menores de 50 $\mu$ m do que as peneiras com orifícios retangulares (50 $\mu$ m x 250 $\mu$ m).

A resistências ao fluxo das micropeneiras com orifícios circulares é maior que a resistência ao fluxo de micropeneiras com orifícios retangulares, para uma mesma constante de porosidade. Para a condição de fluxo em que toda a vazão da bomba escoava através da peneira, (condição mais próxima ao fluxo frontal) a razão entre estas resistências (orifícios circulares/retangulares) esta razão se aproxima a um valor de 3, para vazões acima de 150ml/min.

Peneiras Submicrométricas apresentam capacidade de retenção de partículas submicrométricas. Entretanto, não puderam ser caracterizadas no sistema de microfiltração porque se romperam antes de atingir um gradiente de pressão suficiente para produzir um escoamento através delas.

## **Referencias**

- [1] Marcos Alexandre Contri, “Aplicação de Peneiras Microfabricadas por Interferência Litográfica a Luz”, Relatório FAPESP de Iniciação Científica, FEQ, UNICAMP, 2002.
- [2] Huges and Brighton “Dinamica dos Fluidos”, Copyright © 1974, Editora McGraw-Hill do Brasil, Ltda.

## **Conclusões.**

Foi desenvolvido um processo para fabricação de Micropeneiras e Peneiras Submicrométricas utilizando a associação de processos de litografia convencional, litografia holográfica e eletroformação em Níquel. Foram fabricadas Micropeneiras em Níquel com orifícios circulares de  $50\mu\text{m}$  de diâmetro e com orifícios retangulares de  $50\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$  com espessuras de  $5\mu\text{m}$  e  $10\mu\text{m}$ . Peneiras Submicrométricas também foram fabricadas também em Níquel, com orifícios de  $450\text{nm}$  e espessura aproximada de  $400\text{nm}$ . Para fabricação das Peneiras Submicrométricas foi necessário se gerar uma estrutura de sustentação também em Níquel com espessura de  $7\mu\text{m}$ .

A associação de litografia holográfica com a eletroformação é inédita a nível internacional o que motivou a submissão de um pedido de patente. Neste caso as dimensões dos furos podem atingir dimensões nanométricas o que possibilita sua utilização em processos de ultrafiltração.

Uma das principais vantagens das Micropeneiras e Peneiras Submicrométricas eletroformadas em Níquel é que elas são similares quanto forma e tamanho às membranas convencionais, o que permite a sua utilização direta em sistemas já existentes.

As Micropeneiras foram testadas num sistema de microfiltração utilizando fluxo tangencial, apresentando alta resistência mecânica e seletividade na separação de partículas. Em particular as peneiras circulares resultaram num permeado com apenas 1% de partículas maiores que o diâmetro dos furos, o que indica uma boa homogeneidade no diâmetro dos furos.

Não foi possível realizar a caracterização da filtragem das peneiras submicrométricas neste mesmo sistema porque não conseguimos atingir o gradiente de pressão adequado para produzir escoamento através da peneira antes de rompê-las. Para conseguir realizar esta caracterização será necessário reduzir as dimensões das estruturas hexagonais de sustentação ou utilizar um outro sistema de microfiltração que opere com menores volumes.

Os próximos passos para continuar com a pesquisa são:

- a) Caracterizar a filtração através de Peneiras Submicrométricas.
- b) Elaborar modelos para fluxo tangencial.
- c) Desenvolver métodos de replicação que permitirão fabricar estes dispositivos em grande escala e baratear custos.
- d) Desenvolver aplicações.

## Apêndice 1.

### Solução da Eq. de Navier-Stokes para o Fluxo através de uma Peneira na Forma de um Arranjo Infinito de Fendas

Embora para fluxos laminares as equações gerais que descrevem a dinâmica dos fluídos sejam bem reduzidas nas *equações* (2.10) e (2.11), tratam-se ainda de equações vetoriais que na presença de obstáculos podem ter soluções bastante complicadas.

Por este motivo, para resolver a equação Navier-Stokes na presença de obstáculos é conveniente reformular o problema em termos de uma função escalar  $\Omega$  tal que:

$$\vec{u} = \zeta \cdot \nabla \Omega - \Omega \hat{e}_\zeta \quad (\text{A1.1})$$

$$p = p_c + 2\eta \frac{\partial \Omega}{\partial \zeta} \quad (\text{A1.2})$$

Onde  $\zeta$  é um eixo de coordenada perpendicular às paredes do duto, originado na parede e apontando para o eixo de simetria da estrutura geométrica do duto,  $p_c$  é uma constante,  $\hat{e}_\zeta$  é um vetor unitário na direção do eixo  $\zeta$ , figura A.1.

Pode se mostrar que a velocidade  $\vec{u}$  *equação* (A1.1) e pressão  $p$  *equação* (A1.2) satisfazem as equações de continuidade, *equação* (2.11) e a equação de Navier-Stoke, *equação* (2.10), se a função  $\Omega$  satisfaz a equação de Laplace .

$$\nabla^2 \Omega = 0 \quad (\text{A1.3})$$

Desta forma a solução da equação Navier-Stoke se reduz à solução da equação de Laplace *equação* (A1.3) com as condições de contorno apropriadas.

## A1.1 Condições de Contorno

Consideremos o caso de um volume semi-infinito contendo um fluido, de forma que a parede limitante é formada por um arranjo periódico de fendas infinitas com espessura infinitesimal contidas num plano. Supondo que esta parede (formada pelas fendas) está contida no plano XZ, fig.(A.1), sendo infinita nas direções X e Z, nosso problema é invariante na coordenada z, e a equação de Laplace se reduz a apenas duas dimensões:

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Omega}{\partial y^2} = 0 \quad (\text{A1.4})$$

Para

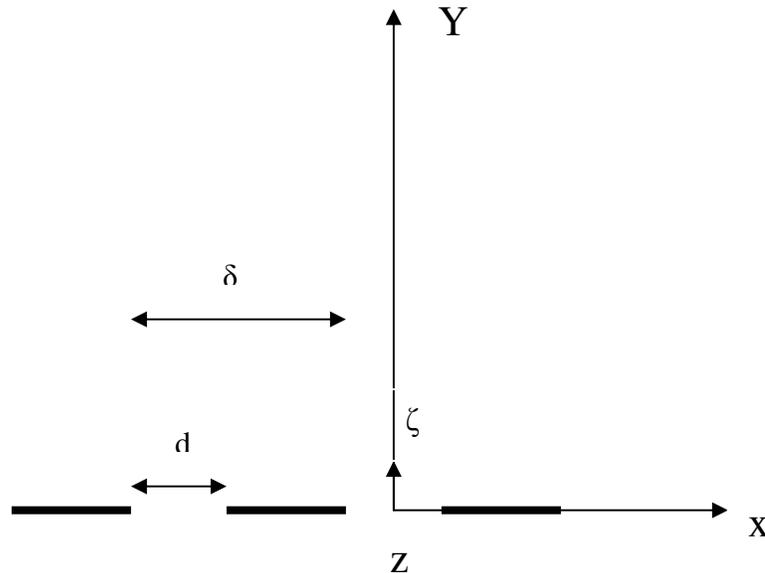
$$-\infty < x < +\infty \quad (\text{A1.5})$$

$$-\infty < y < +\infty \quad (\text{A1.6})$$

Nestas condições, utilizando-se o sistema de coordenadas (x,y), temos que  $\zeta = y$  (Figura A.1), e  $\hat{e}_\zeta$  é o vetor unitário do eixo  $\hat{e}_y$ . Sendo assim as soluções para a velocidade e pressão do fluido ficam:

$$\vec{u} = y \nabla \Omega - \Omega \hat{e}_y \quad (\text{A1.7})$$

$$p = p_c + 2\eta \frac{\partial \Omega}{\partial y} \quad (\text{A1.8})$$



**Figura A.1-** onde  $d$  é a largura da fenda e  $\delta$  é o período da estrutura furada, neste caso a análise é feita para comprimentos infinitos da fenda (no eixo Z). Define-se duas variáveis  $u_x$  e  $u_y$  componentes do vetor velocidade  $\vec{u}$  na direção dos eixos  $x$  e  $y$  respectivamente.

Em resumo, considerando que:

- Temos fluido em ambos lados do plano XZ
- A peneira (arranjo de fendas) é plana e infinita no plano X, Z.
- Sua espessura é infinitesimal (eixo Y).
- Os furos são arranjos periódicos de fendas (paralelas ao eixo Z).
- A largura das fendas,  $d$  muito menor que as dimensões do duto (isto é o duto considerado infinito na direção Y).

Onde a Micro-Peneira esta colocada perpendicularmente ao escoamento.

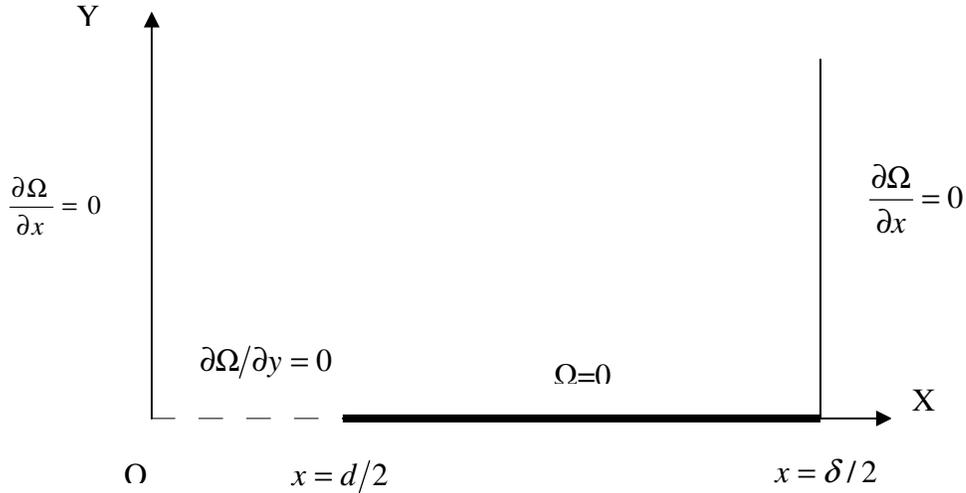


Figura A.2

Temos as seguintes condições de contorno para cada uma das regiões fechada e aberta das fendas (peneira):

**A1.1.1. Região sólida da membrana** (parte fechada) fig.(A.2), em  $y = 0$ , as componentes do vetor velocidade nesta região são  $u_x(y=0)=0$  e  $u_y(y=0)=0$ . Portanto utilizando nossas condições de contorno para a componente no eixo Y da equação(A1.7) temos que :

$$\Omega = 0 \quad (\text{A1.9})$$

**A1.1.2 A região da membrana furada** (fenda) localizada também no plano  $y=0$ ; fig. (A.2) tem como componente do vetor velocidade  $u_x=0$  (constante.), isto implica uma derivada segunda de uma constante, resultando

$$\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} = 0 \quad (\text{A1.10})$$

**A1.1.3 Para as regiões muito afastadas do plano da membrana** consideramos pressões constantes para distancias muito afastadas do plano da membrana ,isto é, para  $y \rightarrow -\infty$  e  $y \rightarrow \infty$ , onde as componentes da velocidade nesta região são  $u_x=0$  e  $u_y=cte$  .

Considerando,  $u_x=0$  quando  $y \rightarrow \infty$  e substituindo na componente X da equação vetorial (A1.7), isto implica

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x} \rightarrow 0 \quad (A1.11)$$

Consideração que  $u_y=cte$  quando  $y \rightarrow \infty$  e substituindo na componente Y da equação vetorial (A1.7) temos

$$y\left(\frac{\partial \Omega}{\partial y}\right) - \Omega = cte \quad (A1.12)$$

A equação (A1.8) , nos dá que  $p_\infty$  é a pressão para  $y \rightarrow \infty$  é considerada uma constante nesta região e  $p_c$  é uma constante na equação (A1.8) e sendo  $\eta$  o coeficiente de viscosidade do fluido que também é uma constante implica então nesta equação (A1.8) que

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial y}\right) = cte \quad (A1.13)$$

Utilizando as equações (A1.7) e (A1.8), pode-se analisar as diferentes regiões da figura A2, conforme descrito nos itens subseqüentes.

## A1.2 Solução e Análise da Equação de Stoke para as Condições de Contorno

Sendo a Micro-Peneira periodicamente furada é conveniente escrever a solução  $\Omega$  em termos de uma serie harmônica do mesmo período[2-C2]

$$\Omega_{(x,y)} = -Cy + \frac{1}{2}a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-2n.\pi.y/\delta} \cos(2n\pi.x/\delta) \quad (A1.14)$$

Onde  $a_0$  e  $a_n$  são definidas como:

$$a_0 = \frac{2C\delta}{\pi} \ln \cos(\pi.d / 2\delta) \quad (A1.15)$$

$$a_n = -\frac{C\delta}{2n\pi} [P_{n-1}(\cos(\pi d / \delta)) - P_n(\cos(\pi d / \delta))] \quad n \geq 1 \quad (\text{A1.16})$$

### A1.2.1 Análise das Pressões

Utilizando as condições de contorno vamos obter a pressão no nível da superfície da membrana, isto é, para  $y=0$ , substituindo na equação (A1.13) obtemos uma função constante para  $\Omega$  que após ser derivada na equação (A1 .8) obtemos a pressão na fenda  $p_f$ .

$$p_f = p_c \quad (\text{A1.17})$$

Da mesma maneira, calculando a pressão para distâncias muito afastadas da membrana,  $y \rightarrow \infty$ ,  $\Omega = -Cy + (1/2)a_0$ , substituindo na equação (A1 .8) temos a pressão no infinito  $p_\infty$

$$p_\infty = p_c - 2\eta C \quad (\text{A1.18})$$

das equações (A1 .17) e (A1 .18) obtemos

$$C = \frac{p_\infty - p_f}{2\eta} \quad (\text{A1.19})$$

Pela simetria no eixo  $Y$  podemos calcular  $C$  como a diferença de pressões  $\Delta p = p_\infty - p_c$  em ambos os lados da membrana para regiões afastadas do plano  $y=0$ . Isto implica que

$$C = \frac{\Delta p}{4\eta} \quad (\text{A1.20})$$

### A1.2.2 Análise da Velocidade

O seguinte passo para a resolução do problema da resistência ao fluxo através de Micro-Peneiras é calcular a componente  $u_y$  do vetor velocidade no infinito para logo achar a vazão através da Micro-Peneira, calcula-se  $u_y$  no infinito fazendo a aproximação para  $y \rightarrow +\infty$  e obtendo o valor respectivo de  $\Omega$  na equação (A1 .13) e logo substituindo este valor na equação (A1 .7) temos

$$u_{y \rightarrow \infty} = \frac{1}{2} a_0 = -\frac{\delta \Delta p}{4\pi\eta} \ln[\cos(\pi d / 2\delta)] \quad (\text{A1.21})$$

## **Apêndice 2**

### **Problemas Críticos no Processo de Fabricação de Peneiras Submicrométricas**

No processo de fabricação das Peneiras Submicrométricas, o principal problema que encontramos é a existência de furos na fina membrana eletroformada que constitui a peneira submicrométrica. Estes furos se constituem num serio problema para a utilização destas membranas como elementos filtrante, uma vez que podem comprometer o desempenho da peneira. Por este motivo foi feita uma analise detalhada de sua causa. Podemos atribuir a existência destes furos a 3 causas:

#### **A2.1 Deposito da Camada Condutora de Ouro**

A fina camada condutora de ouro( $\approx 30\text{nm}$ ) que se coloca sobre o substrato de vidro, que serve para estabelecer o contato elétrico e permite a formação da Peneira no banho eletroquímico é um elemento fundamental no processo. O substrato deve estar perfeitamente limpo e seco antes da deposição de ouro, porque qualquer sujeira ou partícula de dimensões submicrométricas pode gerar um furo na peneira com as mesmas dimensões ou maiores.

#### **A2.2 Tempo de Revelação da Estrutura em Fotorresina**

O tempo de revelação da matriz em fotorresina gravada holográficamente determina a forma da matriz para formar as Peneiras Submicrométricas Estruturas em fotorresinas pouco reveladas (de forma que a separação entre as estruturas cilíndricas de fotorresina seja menor que a metade do período), geram ilhas de níquel que se tangenciam, formando uma estrutura que se rompe facilmente durante a descolagem nestes pontos de contato. Um exemplo deste defeito está mostrado na figura A.2.1. para que haja a formação de uma membrana homogênea a separação entre as estruturas de fotorresina deve ser ligeiramente maior que metade do período.

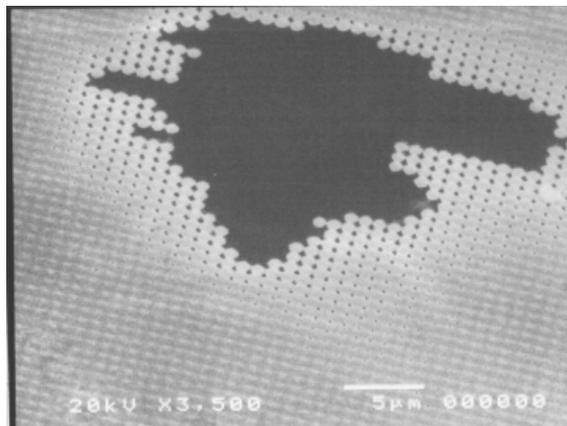


Figura A2.1 - Orifício de maiores dimensões (na ordem de 20µm) achado na superfície duma Peneira Submicrométrica, produzido por um defeito na matriz devido que o processo de revelação não foi o adequado

### A2.3 Bolhas de Hidrogênio

As bolhas de hidrogênio *seção 4.2.1.c.iii* liberadas durante a reação de eletrodeposição, do níquel produzem uma porosidade no eletrodepósito comumente conhecida como “pitting”, figura A2.2. No caso da Peneira Submicrométrica, elas podem também gerar furos na membrana perfurada. Nas membranas espessas elas diminuem também a resistência mecânica das membranas.

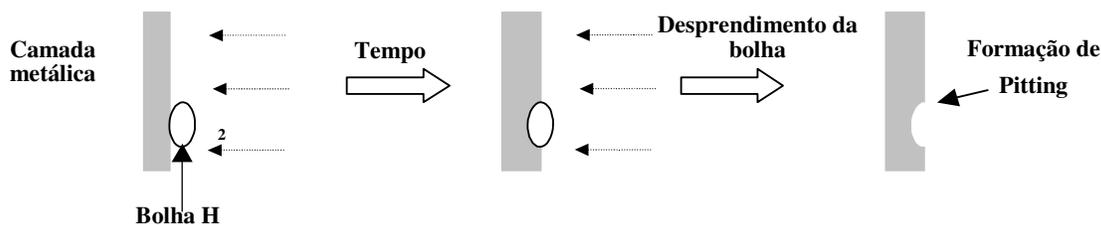
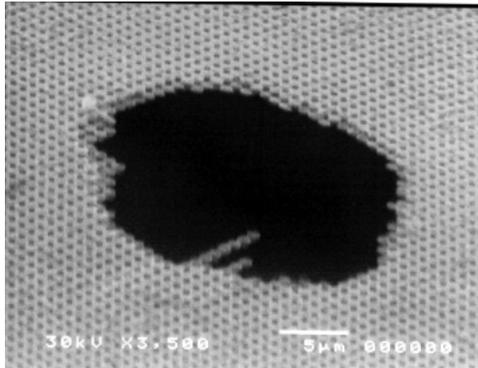


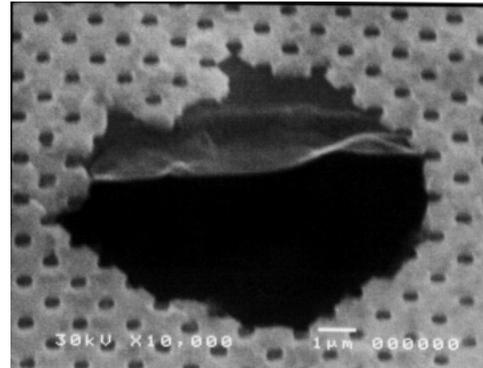
Figura A2.2 Formação de “pitting ” devido as bolhas de gás hidrogênio que se forma sobre a camada de níquel em deposição.

Exemplos do dano causado pela formação de “pitem” na camada eletrodepositada podem ser visto na figura A.2.3. Neste caso devido à forma circular dos furos observados eles podem ser atribuídos à formação de bolhas de  $H_2$  que também produz “pitting” na estruturas de sustentação.

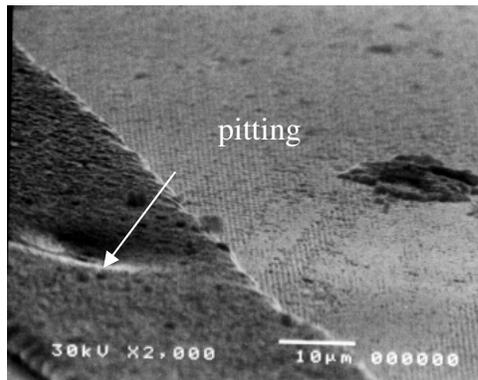
A agitação do banho eletrolítico reduz a aparição das bolhas. Além disso que colocamos um aditivo umectante no banho eletrolítico, fornecido pela empresa Surtec, para reduzir a tensão superficial do banho e assim permitir que as bolhas sejam mais facilmente expelidas fora do banho. Feito isto a densidade de “pitting” sobre a membrana furada diminuem sensivelmente.



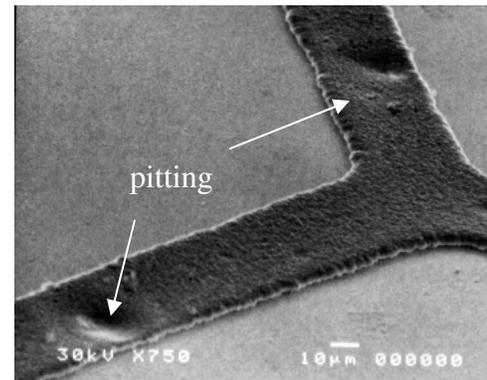
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura A2.3.- a) e b) Microscopia eletrônica dos buracos deixados pelas bolhas de hidrogênio sobre a membrana perfurada, c) e d) efeitos das bolhas de hidrogênio sobre a estrutura de sustentação da Micro-Peneira submicrométrica.