

SAMUEL ARRUDA ARCANJO

PREPARAÇÃO DE EMULSÕES COMPLEXAS A PARTIR  
DE DISPOSITIVOS DE MICROFLUÍDICA

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa, como  
parte das exigências do Programa de  
Pós-Graduação em Física Aplicada,  
para obtenção do título de *Magister  
Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2009

**SAMUEL ARRUDA ARCANJO**

**PREPARAÇÃO DE EMULSÕES COMPLEXAS A PARTIR  
DE DISPOSITIVOS DE MICROFLUÍDICA**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa, como  
parte das exigências do Programa de  
Pós-Graduação em Física Aplicada, para  
obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**APROVADA:** 29 de julho de 2009.

---

Prof. Álvaro José Magalhães Neves  
(Coorientador)

---

Prof. Luis Henrique Mendes da Silva

---

Prof. Silvio da Costa F. Junior

---

Prof. Márcio Santos Rocha

---

Prof. Álvaro Vianna Novaes de C. Teixeira  
(Orientador)

“A ciência sem a religião é manca.  
E a religião sem a ciência é cega.”

*Albert Einstein*

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, que sempre me guiou e me deu forças para superar os desafios encontrados ao longo desta caminhada. *"O senhor é o meu pastor, nada me faltará. Em verdes prados ele me faz repousar. Conduz-me junto às águas refrescantes, restaura as forças de minha alma"*(Sl. 22(23)).

Agradeço aos meus pais e às minhas irmãs. Minha família é a minha base, sem a qual não saberia viver.

Agradeço ao professor Alvaro Vianna por ter aceitado me orientar, também pelas palavras de incentivo que sempre me ajudaram a perseverar neste trabalho. Obrigado pela amizade e paciência. Aprendo muito com você!

Agradeço aos amigos que conquistei ao longo destes dois anos de mestrado, em especial aos meus companheiros de sala.

A todos do laboratório de microfluídica, pela amizade e pelo apoio nos trabalhos.

Ao Núcleo de Microscopia pelas imagens do MEV, que contribuíram para o trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física.

À CAPES/ REUNI pelo apoio financeiro.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Resumo</b>	<b>x</b>
<b>Abstract</b>	<b>xii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Conceitos Fundamentais de Dinâmica de Fluidos</b>	<b>3</b>
2.1 Fluidos . . . . .	3
2.2 Conservação de Massa . . . . .	4
2.3 A Equação de Euler . . . . .	6
2.4 A Equação de Bernoulli . . . . .	8
2.5 Viscosidade . . . . .	9
2.6 Equação de Navier-Stokes . . . . .	10
2.7 Equação de Poiseuille . . . . .	11
2.8 Instabilidades . . . . .	14
2.8.1 Instabilidade de Rayleigh-Plateau . . . . .	15
2.9 Tensão Superficial . . . . .	16
2.10 Surfactantes . . . . .	20
2.11 Números Adimensionais . . . . .	23
2.11.1 O Número de Reynolds . . . . .	24
2.11.2 O Número de Weber . . . . .	25
2.11.3 O Número Capilar . . . . .	26
2.12 Emulsões Monodispersas . . . . .	27
<b>3 Metodologia</b>	<b>36</b>
3.1 Construção de Dispositivo Utilizando Tubos Capilares . . . . .	36

3.2	Sistema de Bombeamento das Fases Contínua e Dispersa . . . . .	39
3.3	Construção de Dispositivo Utilizando Microcanais no Vidro . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>45</b>
4.1	Dispositivo de Tubos Capilares . . . . .	45
4.1.1	Produção de Emulsão Simples . . . . .	45
4.1.2	Produção de Partículas Sólidas . . . . .	53
4.1.3	Produção de Emulsão Dupla . . . . .	58
4.2	Dispositivo de Lâminas de vidro . . . . .	59
4.2.1	Produção de Emulsão Simples . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Conclusão e Perspectivas</b>	<b>80</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>82</b>

# Lista de Figuras

2.1	Forças exercidas pela pressão externa nas faces de um volume de controle.	6
2.2	Esquema de um fluido sujeito a uma tensão de cisalhamento. . . . .	9
2.3	Esquema de fluxo de fluido ao longo de um cilindro . . . . .	12
2.4	Distribuição de forças nas moléculas de água. . . . .	16
2.5	Esquema de armação retangular com face móvel em que um filme de sabão está esticado. . . . .	17
2.6	Orientação das moléculas de surfactante na interface ar-água. . . . .	20
2.7	Esquema de emulsão do tipo óleo em água e tipo água em óleo. . . . .	22
2.8	Recipiente com emulsão direta ou O/A e outro contendo emulsão reversa ou A/O. . . . .	27
2.9	Estágios de formação de uma gota a partir da ponta de um capilar de vidro. . . . .	29
2.10	Geometria de um dispositivo construído a partir de tubos capilares de vidro. . . . .	31
2.11	Esquema de dispositivo para produção de emulsão dupla construído a partir de tubos capilares. . . . .	33
2.12	Dispositivo construído pela colagem química de duas lâminas de vidro.	33
2.13	Dispositivo construído pela colagem por cola epóxi de duas lâminas de vidro. . . . .	34
2.14	Dispositivo construído pela técnica de litografia utilizando PDMS. . . . .	35
3.1	Esquema do dispositivo utilizado para produção de emulsão simples. . . . .	36
3.2	Imagem dos tubos capilares utilizados para montagem do dispositivo de emulsão simples. . . . .	37
3.3	Esquema e imagem real de um dispositivo completo de emulsão simples.	38
3.4	Esquema básico do sistema de bombeamento. . . . .	39
3.5	Lâmina de vidro preparada para corrosão por HF. . . . .	40

3.6	Esquema de dois canais corroídos em uma lâmina de vidro. . . . .	41
3.7	Esquemas de dispositivos corroídos em lâminas de vidro com diferentes configurações . . . . .	42
3.8	Imagem de dispositivos utilizando microcanais em lâminas vidro . . . .	43
4.1	Dispositivo de emulsão simples utilizando tubos capilares. . . . .	46
4.2	Emulsão do tipo óleo em água, produzida a partir de dispositivo de microfluídica . . . . .	47
4.3	Histograma da emulsão apresentada na Figura 4.2. . . . .	47
4.4	Curva de calibração da válvula da fase contínua. . . . .	49
4.5	Dependência do diâmetro das gotas com a vazão da fase contínua . . .	49
4.6	Dependência do diâmetro médio das gotas com a abertura da válvula da fase dispersa. . . . .	51
4.7	Emulsão simples com água e SDS como fase contínua e dodecano mais Span 80 como fase dispersa. . . . .	52
4.8	Estágios de solidificação de gotas de emulsão de poliestireno. . . . .	53
4.9	Partículas sólidas produzidas pela evaporação de clorofórmio. . . . .	54
4.10	Imagem de microscopia ótica de gotas de emulsão de poliestireno com aumento de 100 vezes. . . . .	55
4.11	Imagem por microscopia eletrônica de varredura de um grupo de esferas sólidas de poliestireno produzidas a partir de dispositivo de microfluídica. . . . .	55
4.12	Imagem por microscopia eletrônica de varredura de esferas sólidas de poliestireno. . . . .	56
4.13	Imagem por MEV e por microscopia ótica de um agregado de partículas de poliestireno. . . . .	57
4.14	Dispositivo para emulsão dupla construído a partir de tubos capilares de vidro e emulsões produzidas. . . . .	58
4.15	Perfil dos canais obtidos pela corrosão das lâminas por ácido fluorídrico nas concentrações de 4,03% m/m, 8,11% m/m e 20,32% m/m. . . . .	61
4.16	Profundidade e largura dos canais obtidos pela corrosão das lâminas por HF em diferentes concentrações e por 91 minutos. . . . .	62
4.17	Profundidade dos canais obtidos pela corrosão das lâminas por HF durante 480 minutos. . . . .	62
4.18	Profundidade e largura dos canais obtidos pela corrosão das lâminas por HF com e sem agitação da lâmina. . . . .	63

4.19	Velocidade média de corrosão em função da concentração de ácido fluorídrico. . . . .	64
4.20	Profundidade do canal em função do tempo de exposição da lâmina de vidro em HF . . . . .	65
4.21	Profundidade do canal com o tempo de exposição ao ácido fluorídrico 40% m/m. . . . .	66
4.22	Dispositivo construído a partir da corrosão no vidro. . . . .	67
4.23	Duas configurações de canais corroídos em lâmina de vidro. . . . .	67
4.24	Imagem por microscopia eletrônica de varredura de um canal em forma de T. . . . .	68
4.25	Imagem por MEV destacando um corte que apresenta três canais. . . .	69
4.26	Imagem por MEV destacando a entrada de dois canais e a camada de araldite. . . . .	69
4.27	Imagem por MEV de um canal, com destaque na camada de araldite entre as lâminas. . . . .	70
4.28	Perfil de um canal antes e depois de ser limpo com clorofórmio. Ambos os perfis foram feitos na mesma linha. . . . .	71
4.29	Perfil de um canal preenchido com parafina e perfil da superfície da araldite na região abaixo do canal. . . . .	71
4.30	Perfil da superfície da camada de Araldite que estava fora da região dos canais de um dado dispositivo. . . . .	72
4.31	Dispositivo construído a partir da corrosão no vidro. Configuração do canal em forma de Y. . . . .	73
4.32	Emulsão de água em óleo com Span 80 (5% m/v). . . . .	74
4.33	Histograma do diâmetro das gotas de emulsão do tipo água em óleo com Span 80 (5% m/v). . . . .	74
4.34	Canal em forma de T onde se observa uma gota recém formada e em instantes posteriores. . . . .	75
4.35	Diâmetro médio das gotas de água com a razão da vazão da fase contínua, $Q_c$ , pela fase dispersa, $Q_d$ . . . . .	76
4.36	Regime de jato durante a produção de emulsão. . . . .	77
4.37	Diâmetro das gotas com a razão da vazão das fases contínua e dispersa, $Q_c/Q_d$ . . . . .	77
4.38	Configuração de canais em forma de cruz. . . . .	78

4.39	Diâmetro médio das gotas de água com a razão da vazão da fase contínua pela vazão da fase dispersa composta por óleo e Span 80 (5% m/v). . .	79
------	--	----

# Resumo

ARCANJO, Samuel Arruda, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2009. **Preparação de emulsões complexas a partir de dispositivos de microfluídica.** Orientador: Alvaro Vianna N. de C. Teixeira. Co-orientadores: Álvaro José Magalhães Neves e Maximiliano Luis Munford.

Emulsões são sistemas coloidais onde um líquido é disperso em outro líquido imiscível. O controle dessa dispersão pode trazer importantes contribuições para a ciência e para a sociedade, já que este tipo de sistema coloidal apresenta variadas e importantes aplicações nas áreas alimentícia, farmacêutica e de materiais. Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver e aperfeiçoar técnicas de produção de emulsões com baixa dispersão de tamanhos utilizando dispositivos simples e de baixo custo. Apresenta-se, assim, a técnica de produção de emulsões simples através da utilização de dispositivos construídos a partir de tubos capilares de vidro. Além disso, verifica-se a dependência do diâmetro das gotas das emulsões produzidas com a vazão da fase contínua e dispersa. Utilizando este dispositivo, produzem-se também partículas sólidas a partir da preparação de gotas de poliestireno dissolvido em clorofórmio e posterior evaporação do clorofórmio. Embora esse tipo de dispositivo apresente bons resultados, sendo possível produzir emulsões, por exemplo, com diâmetro médio das gotas igual a  $(80 \pm 1) \mu\text{m}$  e desvio padrão de  $1,3 \mu\text{m}$  ( $\sigma/d_m = 1,6\%$ ), ele tem limitações quanto ao número de configurações dos fluxos possíveis de se trabalhar. Outro dispositivo produzido constitui-se basicamente de microcanais produzidos em lâminas de microscópio por ataque controlado de ácido fluorídrico. A vedação superior dos canais é feita utilizando cola epóxi (araldite) tendo-se, assim, canais de largura e profundidades controladas. Para testar a qualidade deste tipo de dispositivo, fez-se também a verificação do diâmetro das gotas de emulsão produzidas com a vazão da fase contínua ou dispersa, tendo sido possível a produção de emulsão com baixa dispersão de tamanhos, produzindo para dada condição, emulsões com diâmetro médio das gotas da ordem de  $(100 \pm 1) \mu\text{m}$  com desvio padrão típicos de  $2\%$ . Foram testadas quatro diferentes configurações de canais, onde as configurações em cruz (um canal contendo

a fase dispersa e dois canais com a fase contínua) mostraram melhores resultados que configurações com apenas dois canais (um por fase).

# Abstract

ARCANJO, Samuel Arruda, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2009. **Production of complex emulsions using microfluidics devices.** Adviser: Alvaro Vianna N. de C. Teixeira. Co-advisers: Álvaro José Magalhães Neves e Maximiliano Luis Munford.

Emulsions are colloidal systems where one liquid is dispersed in another liquid where the two liquids are immiscible. The control of these dispersions can bring important contributions to science and society since this kind of colloidal system has many and important applications in the food and pharmaceutical area and also in the material science. This work has the main purpose to develop and improve monodisperse emulsions production techniques using simple and low-cost devices. It is shown the production of simple emulsions using devices built from glass capillary tubes. Besides, the drops diameter dependence with the phases flow rate is verified. Solid particles were made from droplets of poly(styrene) dispersed in chloroform, followed by the evaporation of the chloroform, using these devices. Although the glass capillary tube devices show good results, we have made emulsions, for instance, of  $(80 \pm 1) \mu\text{m}$  with standard deviation of  $1,3 \mu\text{m}$  ( $\sigma/d_m = 1,6\%$ ), they have limitations concerning the configuration of the tubes. Another kind of device built was made basically from microchannels produced in glass microscope slides using hydrofluoric acid to attack the slide surfaces. The slides were sealed using epoxy glue and the final result were channels with controlled values of depth and width. The dependence of the drops diameter with the continuous and disperse phases flow rate were made to test the devices quality. High quality emulsions were obtained with typical values for diameter and standard deviation about  $100 \mu\text{m}$  and  $2\%$ . Four different channel configurations were tested and the configuration where the channels were built as a cross (one channel carrying the disperse phase and two channels carrying the continuous phase) shown better results than the devices with only two channels (one channel carrying each phase).

# Capítulo 1

## Introdução

Atualmente, trabalhos envolvendo manipulação de fluidos em pequenas dimensões têm se tornado uma área promissora. Uma das principais aplicações desta área, ou seja, da microfluídica, tem sido em análises, já que oferece a possibilidade de estudo de pequenas quantidades de amostras e reagentes, o que proporciona baixo custo. Microfluídica explora assim a característica de trabalhar com pequenos volumes e a capacidade de controlar a concentração de moléculas no espaço e no tempo. Este tipo de tecnologia provavelmente se tornará uma importante ferramenta na análise e talvez, na síntese de moléculas. Além disso, pode solucionar problemas encontrados no estudo da biologia molecular, tendo ainda aplicações na microeletrônica.

Alguns dos trabalhos iniciais em sistemas de microfluídica fizeram uso de silicó e vidro para a construção dos dispositivos, entretanto, atualmente tem-se utilizado plásticos com muita frequência, já que apresentam características favoráveis para se trabalhar principalmente com alguns sistemas biológicos tal como células vivas de mamíferos. A manipulação de fluxos de múltiplas fases através do dispositivo de microfluídica é outra área de grande interesse, pois permite a geração e manipulação de bolhas ou gotas monodispersas de um gás ou líquido em uma fase líquida contínua.

Emulsões são sistemas coloidais onde uma fase líquida é dispersa em outra fase também líquida e a produção dessas emulsões pode ser feita de diversas maneiras. Entretanto, à medida que se exige maior grau de qualidade das emulsões produzidas, torna-se necessário aperfeiçoar o método de produção. Além das emulsões simples, pode-se produzir emulsões complexas como a emulsão dupla, que constitui-se basicamente de uma gota líquida dentro de outra. Das técnicas mais utilizadas para a produção de emulsões, podemos citar as que utilizam dispositivos construídos a partir de tubos capilares de vidro, ou com micro-canais preparados em uma matriz de

*poli(dimetilsiloxano)* (PDMS) ou *poli(metacrilato de metila)* (PMMA), utilizando técnicas de litografia. O que motiva o desenvolvimento e o aperfeiçoamento destas técnicas são as várias possibilidades de aplicação de emulsões nas mais diversas áreas.

Tipicamente, as gotas dispersadas em uma emulsão têm diâmetros da ordem de nanômetros a micrômetros e um método simples de produzi-las é provocar a agitação vigorosa de um sistema contendo os líquidos. Para obter-se emulsões monodispersas, ou seja, de baixa dispersão de tamanhos normalmente é feito a seleção posterior de tamanhos a partir do sistema polidisperso. Outra estratégia muito atraente é desenvolver dispositivos cujas emulsões produzidas já são monodispersas. A construção dos dispositivos capazes de produzir estas emulsões monodispersas, bem como a análise das emulsões produzidas, exige técnicas mais sofisticadas. Neste trabalho são apresentadas metodologias de construção de dispositivos capazes de produzir estes tipos de emulsões. Duas categorias de dispositivos foram desenvolvidos: um utilizando tubos capilares de vidro e outro a partir da corrosão de canais em lâminas de vidro. Como um tipo de aplicação de emulsão simples, produziu-se as partículas sólidas de poliestireno, as quais apresentaram forma bem esférica. Além disso, para cada tipo de dispositivo utilizado neste trabalho, fez-se a caracterização da emulsão, isto é, verificou-se a dependência do diâmetro das gotas com as vazões das fases contínua e dispersa, já que as forças que atuam durante o processo estão diretamente relacionadas com as vazões.

Para um entendimento maior do processo de produção de emulsões, apresenta-se neste trabalho uma revisão teórica dos conceitos básicos de dinâmica de fluidos, de energias interfaciais e instabilidades de Rayleigh-Plateau, além de uma revisão do processo de formação das gotas e dos principais tipos de dispositivos. Posteriormente apresentam-se os resultados obtidos da análise das emulsões produzidas bem como do processo de construção dos dispositivos construídos a partir de tubos capilares e corrosão em lâminas de vidro. Finalmente apresentam-se os resultados da utilização de emulsões simples como moldes para a preparação de micropartículas sólidas monodispersas.

# Capítulo 2

## Conceitos Fundamentais de Dinâmica de Fluidos

O conhecimento básico da teoria que descreve o comportamento de um líquido, em determinadas condições, deve ser dominado para o entendimento do processo de produção de emulsões. Para tanto trabalha-se no regime de fluxo laminar, ou seja a turbulência é inexistente. Por outro lado, sabe-se que equações como a de Euler que descreve as equações de movimento de um fluido sem considerar efeitos de viscosidade fornece, mesmo com suas limitações, informações importantes do comportamento de fluidos em regime laminar, assim como a equação da continuidade. Entretanto, quando se trabalha com fluidos reais, não se pode desprezar efeitos que surgem devido à viscosidade e à tensão superficial, tornando-se necessária uma descrição matemática mais completa do sistema. Assim, para estudar sistemas deste tipo, recorre-se à equação de Navier-Stokes, a qual é basicamente como a equação de Euler, porém apresentando termos devido aos efeitos de viscosidade.

### 2.1 Fluidos

Como todos nós percebemos, grande parte da terra se encontra em estado fluido. Além disso, não só no corpo humano mas como em todo ser vivo esse estado representa parte fundamental.

Pode-se dizer que fluido é uma substância que pode entrar em escoamento, observando-se então uma mudança contínua das posições relativas das "partículas" que o constituem. Um fluido não pode resistir a uma força de cisalhamento ou a uma

tensão sem se mover. Os estados da matéria que podem ser classificados como fluidos são os líquidos, gases e plasma. Um líquido tem forças intermoleculares que mantêm as moléculas juntas formando assim um volume restrito embora sem forma definida. Os líquidos têm baixa compressibilidade e sua massa específica varia pouco com a temperatura ou com a pressão. O gás, por outro lado, é constituído de moléculas em movimento, tendendo a dispersar-se, o que não proporciona forma ou volume definidos.

A infinidade de aplicações, bem como a abundância dos fluidos, tornam o estudo da mecânica dos fluidos importante e produtiva. Para o estudo de um fluido, não se faz o tratamento com apenas uma partícula como normalmente se faz no caso da mecânica do corpo rígido, onde se determina a posição da partícula no espaço em função do tempo e determinam-se outras propriedades a partir desta. No caso de um fluido preocupa-se com um contínuo. A questão importante é a determinação em algum ponto do espaço, relativo a algum referencial arbitrariamente fixado, quais são a velocidade, a aceleração e propriedades termodinâmicas em função do tempo. O fluido no dado ponto do espaço muda de maneira constante à medida que o tempo passa, sendo substituído por outro, assim, mantém-se a atenção não numa partícula individual, mas na história de algum ponto do espaço, independentemente da parcela de fluido que porventura esteja lá naquele instante. Tal descrição do fluido é chamada Euleriana, ou seja, estuda grandezas físicas do fluido ao longo do tempo, num dado volume de controle, fixo no espaço. Portanto, conhecida as componentes da velocidade nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ , a pressão e a densidade num dado instante, o método de Euler se propõe a determinar a pressão, a densidade e a velocidade no mesmo ponto e num instante de tempo posterior [1].

## 2.2 Conservação de Massa

Normalmente assume-se que fluidos permanecem contínuos, neste caso, considerando um dado volume arbitrário como um paralelepípedo invariável e fixo no espaço de dimensões infinitesimais, e volume  $V_0$  cujo interior está totalmente preenchido por um fluido de densidade  $\rho$ . A massa de fluido, com  $\rho$  constante, ocupando o volume será  $\rho V_0$ , que na forma integral pode ser escrita como:

$$m = \int_{V_0} \rho dV \quad (2.1)$$

onde a integral é feita em torno de todo o volume  $V_0$ .

Como temos um fluxo de massa através desse volume ao longo do tempo que atravessa a superfície deste volume, a massa de fluido que entra neste volume por unidade de tempo através de um elemento de superfície  $dS$ , é dada por  $\rho \vec{u} \cdot d\vec{S}$ , onde  $\vec{u}$  é o vetor velocidade e a magnitude do vetor  $d\vec{S}$  é igual à área do elemento de superfície e sua direção é normal. Desse modo, pode-se calcular a massa total de fluido que percorre o volume  $V_0$  por unidade de tempo pela equação:

$$\oint \rho \vec{u} \cdot d\vec{S}. \quad (2.2)$$

Por outro lado, o decréscimo na massa do fluido no volume  $V_0$  por unidade de tempo pode ser expressado por:

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int \rho dV. \quad (2.3)$$

Como a massa de fluido que entra no volume deve sair, igualando-se as expressões 2.2 e 2.3, tal que

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \rho dV = - \oint \rho \vec{u} \cdot d\vec{S}. \quad (2.4)$$

Usando o Teorema de Gauss, temos:

$$\int \left[ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) \right] dV = 0. \quad (2.5)$$

considerando a validade desta equação para qualquer volume, o integrando deve ser nulo, ou seja:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0. \quad (2.6)$$

sendo esta a equação da continuidade. Na forma expandida a equação da continuidade pode ser escrita na forma:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{u} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \rho = 0. \quad (2.7)$$

No caso dos líquidos, considerados incompressíveis, ou seja, têm  $\rho$  espacialmente uniforme e constante ao longo do tempo, a equação da continuidade torna-se mais simples, sendo dada simplesmente por:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0. \quad (2.8)$$

significando que o divergente do vetor velocidade é sempre nulo para os fluidos incompressíveis.

## 2.3 A Equação de Euler

Um fluido de Euler é aquele em que a viscosidade e a compressibilidade são considerados nulos. Desse modo, não apresenta tensão de cisalhamento devido à ausência de viscosidade e a pressão será isotrópica em todos os pontos do fluido.

Quando tratamos de um fluido em movimento, devemos considerar as forças externas que atuam sobre este. Tem-se forças relacionadas à superfície, ou seja, forças decorrentes da pressão externa e também forças de volume sujeito a uma pressão isotrópica  $p$  que varia com a posição e experimenta uma força resultante por unidade de volume na direção  $x_1$  dada por  $-\frac{\partial p}{\partial x_1}$ . Analogamente nas direções  $x_2$  e  $x_3$  como se observa na Figura 2.1.

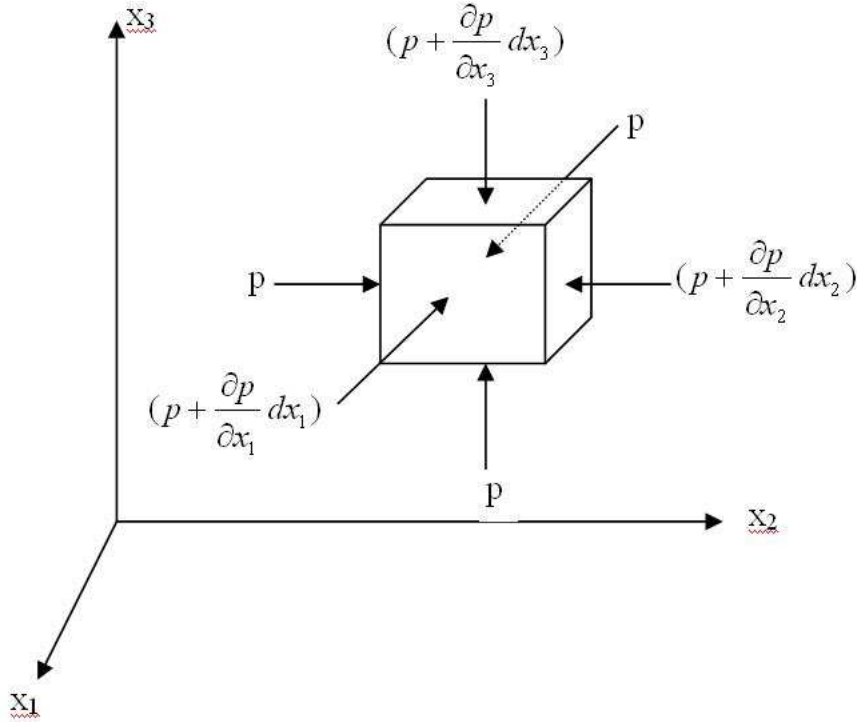


Figura 2.1: Forças exercidas pela pressão externa nas faces de um volume de controle.

Dessa forma, de acordo com a Figura 2.1, tem-se na direção  $x_1$  uma força resultante  $F_1$  dada por:

$$F_1 = p dx_2 dx_3 - \left( p + \frac{\partial p}{\partial x_1} dx_1 \right) dx_2 dx_3 \quad (2.9)$$

que resulta na expressão:

$$F_1 = -\frac{\partial p}{\partial x_1} dx_1 dx_2 dx_3 . \quad (2.10)$$

Logo a força por unidade de volume na direção  $x_1$  será:

$$f_1 = -\frac{\partial p}{\partial x_1} . \quad (2.11)$$

Analogamente, nas direções  $x_2$  e  $x_3$  tem-se:  $f_2 = -\frac{\partial p}{\partial x_2}$  e  $f_3 = -\frac{\partial p}{\partial x_3}$  respectivamente. Desse modo, a força por unidade de massa devido ao gradiente de pressão pode ser escrito usando a notação vetorial através da pressão pela expressão:

$$-\frac{\vec{\nabla} p}{\rho} . \quad (2.12)$$

Onde  $\rho$  é a densidade do fluido.

Entretanto, a força total por unidade de massa inclui ainda um termo devido ao peso do elemento de fluido ( $F_g$ ) que é representado pelo gradiente da energia gravitacional por unidade de massa, ou seja,  $\vec{F}_g = -\vec{\nabla}(gz)$ , onde  $z$  é a altura média ao longo do eixo  $x_3$  a partir de algum zero arbitrário. Desse modo, podemos representar as forças atuando sobre o elemento de fluido pela equação:

$$\vec{f} = -\frac{1}{\rho}\vec{\nabla}p - \vec{\nabla}(gz) = \frac{D\vec{u}}{Dt} \quad (2.13)$$

onde  $\frac{D\vec{u}}{Dt}$  é a aceleração local do fluido, que será detalhada a seguir.

A equação da continuidade e a equação de Euler são equações do movimento que determinam completamente a dependência espacial e temporal da pressão e da velocidade do fluido de Euler conhecidas as condições iniciais e as condições de contorno do sistema.

Na equação de Euler,  $\vec{u}$  é usado para descrever a velocidade de campo total, ou seja, a derivada parcial em relação ao tempo não representa a aceleração. Por outro lado, em geral  $\vec{u}$  representa uma função da posição e do tempo, ou seja,  $u = u\{x, t\}$ . Assim, para a componente  $\vec{u}_1$  temos:

$$\frac{Du_1}{Dt} = \frac{\partial u_1}{\partial t} + \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial t} + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \frac{\partial x_2}{\partial t} + \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \frac{\partial x_3}{\partial t} \quad (2.14)$$

$$\frac{Du_1}{Dt} = \frac{\partial u_1}{\partial t} + \frac{\partial u_1}{\partial x_1} u_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} u_2 + \frac{\partial u_1}{\partial x_3} u_3 \quad (2.15)$$

$$\frac{Du_1}{Dt} = \frac{\partial u_1}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})u_1 \quad (2.16)$$

logo, percebe-se que de forma geral, para todas as componentes da velocidade, pode-se escrever:

$$\frac{D\vec{u}}{Dt} = \frac{\partial\vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u} . \quad (2.17)$$

Pode-se então dizer que  $\frac{D\vec{u}}{Dt}$  é a taxa de mudança de  $\vec{u}$  com o tempo de fluxo de fluido [2].

## 2.4 A Equação de Bernoulli

Em muitos casos, podemos tratar o caso de fluxo constante ao longo do tempo o que implica que  $\frac{\partial\vec{u}}{\partial t}$  é zero. Neste caso, temos da equação de Euler que

$$\frac{D\vec{u}}{Dt} = (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u}. \quad (2.18)$$

Para simplificar ainda mais, podemos escolher os eixos de referência tal que o ponto de interesse tenha apenas velocidade  $\vec{u}$  ao longo da direção  $x_1$ , o que implica em  $u_2=u_3=0$ , neste caso, a componente longitudinal da aceleração será a componente na direção  $x_1$ , e a magnitude do fluxo contínuo será dado pela expressão

$$(\vec{u} \cdot \vec{\nabla})u_1 = u_1 \frac{\partial u_1}{\partial x_1} = \frac{\partial(\frac{1}{2}u_1^2)}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left[ \frac{1}{2}(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) \right] = \frac{\partial}{\partial l} \left( \frac{1}{2}u^2 \right) \quad (2.19)$$

onde a diferenciação na direção  $l$  significa diferenciação na direção do movimento, ou seja, ao longo do fluxo.

Analisando a equação de Euler, conclui-se que a componente longitudinal da força por unidade de área será dada por:

$$f = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial l} - \frac{\partial(gz)}{\partial l} . \quad (2.20)$$

Igualando esta expressão com a anterior obtém-se:

$$-\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial l} - \frac{\partial(gz)}{\partial l} = \frac{\partial}{\partial l} \left( \frac{1}{2}u^2 \right) \quad (2.21)$$

que integrando ao longo da linha de fluxo pode-se concluir que:

$$\frac{p}{\rho} + gz + \frac{1}{2}u^2 = const \quad (2.22)$$

que é o teorema de Bernoulli, o qual afirma que a soma dos termos de energia potencial gravitacional, piezométrica e cinética é constante ao longo de qualquer linha de corrente, ou seja, vem do princípio da conservação de energia.

## 2.5 Viscosidade

Até agora não temos considerado efeitos de viscosidade para se obter equações de movimento de fluidos. Entretanto, sabe-se que fluidos reais apresentam viscosidade, que pode ser entendida como uma espécie de fricção que ocorre no interior de fluidos reais escoando, causando assim uma força de arraste entre as duas camadas adjacentes do próprio líquido. É devido à viscosidade que os escoamentos de fluidos naturais apresentam uma distribuição de velocidades não-uniforme.

Pode-se compreender melhor este efeito, fazendo uma analogia com o movimento relativo de duas placas separadas por uma distância  $x_2$ , como a da Figura 2.2. A placa inferior está em repouso, a superior se move horizontalmente em movimento uniforme, arrastando as partículas que estão em contato com ela. Por outro lado, as partículas que estão em contato com a placa inferior permanecem imóveis, pelo mesmo motivo, (essa é a chamada condição de não-deslizamento). Admite-se ainda que o líquido se move em regime laminar. Observa-se experimentalmente que a velocidade varia linearmente de zero até a velocidade da placa superior, como apresentado no lado direito da Figura 2.2.

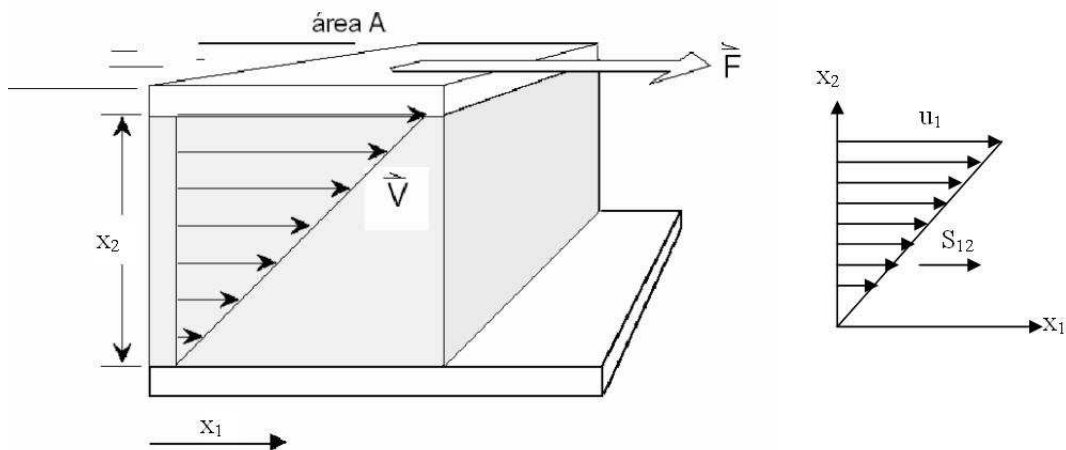


Figura 2.2: Esquema de um fluido sujeito a uma placa superior que se move com dada velocidade devido ao movimento da placa na direção de  $x_1$ . À direita tem-se a variação da velocidade com a profundidade do líquido.

Na situação mais simples, tem-se lâminas planares de fluido em camadas ao longo do eixo  $x_2$  se movendo na direção de  $x_1$  e deslizando umas sobre as outras

ocorrendo um gradiente de velocidade uniforme dado por  $\frac{\partial u_1}{\partial x_2}$ . Newton postulou que em tais circunstâncias surge uma tensão de cisalhamento entre as lâminas adjacentes cuja magnitude é dada pela expressão:

$$S_{12} = \eta \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \quad (2.23)$$

onde  $S_{12}$  é a tensão na direção de  $x_1$  ao longo do eixo  $x_2$ ,  $\eta$  é um coeficiente denominado viscosidade, o qual está relacionado com a natureza do fluido, ou seja, determina o quão intensa será a tensão em dado fluido.

Observa-se que esta relação entre tensão de cisalhamento e gradiente de velocidade satisfaz o requerimento básico de que quando o gradiente zera em cada ponto, existe um referencial inercial em que o fluido está parado e em equilíbrio, tal que  $S_{12}$  deve zera.

A equação 2.23 foi obtida de um sistema bem simples, não sendo válida portanto para casos mais complexos por exemplo considerando que o fluido move-se ao longo dos eixos  $x_1$  e  $x_2$  e se o fluido não é isotrópico. Neste caso, as tensões de cisalhamento terão uma expressão mais complexa, descrevendo a contribuição das forças atuando nas outras direções.

Como será visto posteriormente, a equação 2.23 é fundamental para definir estratégias de produção de emulsões de líquidos imiscíveis, uma vez que a tensão de cisalhamento é o agente que atua na quebra de uma fase líquida.

## 2.6 Equação de Navier-Stokes

Quando consideramos a viscosidade de um fluido, surgem outras relações que devem ser consideradas para se descrever o movimento de um fluido. Quando pensamos, por exemplo, na água que é um fluido newtoniano, ou seja, a relação tensão-deformação é linear, podemos chegar a uma equação geral para descrever seu movimento. Porém, sabe-se que um corpo rígido pode sofrer movimentos de rotação e translação. Assim, cinematicamente o que o diferencia de um corpo fluido é sua incapacidade de se deformar. Dessa forma, as forças viscosas conduzem apenas à deformação da massa do fluido. Portanto, podemos pensar num fluido como um sólido deformável, para se obter a expressão geral do escoamento dos fluidos newtonianos.

Verificou-se anteriormente que para um fluido de Euler, em que não existe tensão de cisalhamento e a pressão é isotrópica, a força por unidade de massa que age no

fluido devido à ação do gradiente de pressão e ao efeito da gravidade, ou seja, devido ao próprio peso do fluido, tem uma componente na direção  $x_1$  dada por:

$$f_1 = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_1} - g \frac{\partial z}{\partial x_1} \quad (2.24)$$

que é a componente na direção  $x_1$  da equação de Euler. Entretanto, se considera-se os efeitos de viscosidade do fluido, a pressão  $p$  não será mais a pressão total, torna-se apenas a componente na direção  $x_1$  da pressão, ou seja, será  $p_1$ . além disso, tem-se forças devido ao gradiente de tensão de cisalhamento de modo que a expressão da força adquire a forma:

$$f_1 = \frac{1}{\rho} \left( -\frac{\partial p_1}{\partial x_1} + \frac{\partial S_3}{\partial x_2} + \frac{\partial S_2}{\partial x_2} \right) - g \frac{\partial z}{\partial x_1} \quad (2.25)$$

onde  $p_1 = p + 2\eta \left( \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right)$ ,  $S_2 = \eta \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \right)$  e  $S_3 = \eta \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right)$ , que substituindo na equação 2.24 e do fato que as expressões para as demais componentes da força são similares, a força total por unidade de massa que age no fluido, na forma vetorial será:

$$\vec{f} = -\vec{\nabla} \left( \frac{p}{\rho} + gz \right) - \frac{\eta}{\rho} \vec{\nabla} \times \vec{\Omega} \quad (2.26)$$

onde  $\vec{\Omega} = \vec{\nabla} \times \vec{u}$ .

A partir da aceleração  $\frac{Du_1}{Dt} = \frac{\partial u_1}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})u_1$  obtida anteriormente, e usando a expressão  $p^* = p + \rho gz - p_0$ , igualando a força por unidade de massa à aceleração, encontramos a relação:

$$-\vec{\nabla} p^* - \eta \vec{\nabla} \times \vec{\Omega} = \rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} \quad (2.27)$$

que é conhecida como equação de Navier-Stokes [2]. Observa-se que esta difere basicamente da equação de Euler pelo fato de ter um termo de viscosidade. Entretanto é ainda efetivamente incompressível e isotérmica.

## 2.7 Equação de Poiseuille

Quando se pensa no escoamento de um fluido torna-se interessante o estudo do escoamento deste ao longo de um tubo, já que muitas vezes utiliza-se deste tipo de material para se transportar um líquido qualquer. Dessa forma, pode-se partir do caso em que se tem um escoamento laminar em um tubo de seção circular, sendo que este escoamento caracteriza-se basicamente pelo fato de que as trajetórias das

partículas de fluido são ordenadas. Há normalmente neste escoamento um gradiente de velocidade na direção perpendicular ao escoamento, afinal o escoamento laminar é típico da vizinhança das superfícies sólidas, cujo efeito retardador dá origem a esse gradiente de velocidade. Na Figura 2.3, representa-se o corte para um fluxo, que neste caso considera-se laminar, sendo o tubo redondo e com diâmetro  $D(= 2R)$ . Na figura apresenta-se ainda um filete também cilíndrico de raio  $r$  e comprimento  $\Delta L$  do fluido escoado.

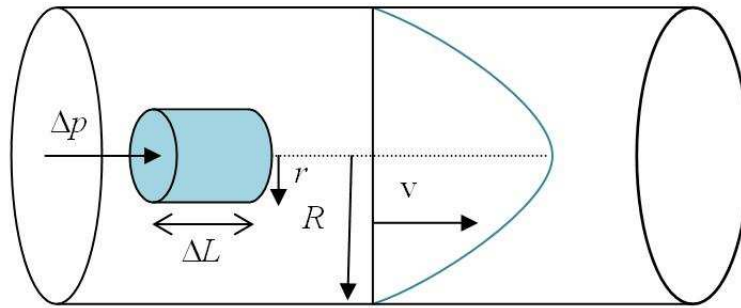


Figura 2.3: Esquema de fluxo de fluido laminar ao longo de um cilindro de diâmetro  $2R$  sendo o elemento de volume do filete com comprimento  $\Delta L$  e sofrendo a ação de uma diferença de pressão  $\Delta p$ .

Em escoamento laminar, as trajetórias das partículas individuais não se cruzam, de modo que o padrão de escoamento pode ser imaginado como um conjunto de finas cascas cilíndricas e concêntricas que deslizam umas sobre as outras.

Observa-se na Figura 2.3 que a área da seção transversal do filete é  $\pi r^2$  e a área lateral é dada por  $2\pi r\Delta L$ . Como estamos tratando o fluido como incompressível, a resultante das forças atuando sobre o elemento de fluido representado na figura acima, deve ser nula. Dessa forma, temos que as forças atuando no elemento serão dadas por:

$$\Delta p \pi r^2 = -\tau 2\pi r \Delta L \quad (2.28)$$

onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento aplicada. Nesta expressão, a força devido à diferença de pressão sofrida pelo elemento de fluido deve ser compensada pela força relacionada à tensão de cisalhamento causada pelo fluido externo ao elemento. Considerando os efeitos de viscosidade, a tensão de cisalhamento  $\tau$  pode ser escrita, de acordo com a configuração do esquema da figura anterior, como  $\tau = \eta dv/dy$ , onde  $v$  é a velocidade da camada limite e  $y$  a distância vertical. Para este caso,  $y = R - r$ , logo vemos que a diferencial  $dy = -dr$ . Portanto, substituindo na equação da tensão de cisalhamento

obtemos:

$$\tau = -\eta \frac{dv}{dr}. \quad (2.29)$$

Substituindo a equação 2.29 na equação 2.28, obtemos a relação:

$$\Delta p \pi r^2 = \eta \left( \frac{dv}{dr} \right) 2\pi r \Delta L. \quad (2.30)$$

Que após se reorganizar os termos, fornece:

$$dv = \frac{\Delta p}{2\eta \Delta L} r dr. \quad (2.31)$$

Que é uma equação diferencial que pode-se resolver por integração dos limites de  $v = 0$  que corresponde ao ponto em que  $r = R$ , ou seja, líquido em contato com a parede do tubo, até um valor geral  $v$  para o qual se faz  $r = r$ . Fazendo a integração da equação 2.31 nos respectivos limites temos:

$$\int_0^v dv = \frac{\Delta p}{2\eta \Delta L} \int_R^r r' dr' \quad (2.32)$$

ou ainda

$$v - 0 = \frac{\Delta p}{2\eta \Delta L} \left( \frac{r^2}{2} - \frac{R^2}{2} \right). \quad (2.33)$$

Logo, temos que:

$$v = \frac{\Delta p}{4\eta \Delta L} (r^2 - R^2). \quad (2.34)$$

Assim, desta equação percebe-se que a velocidade de um fluido no regime de escoamento laminar tem um perfil parabólico como está indicado na Figura 2.3. Além disso, percebe-se que a velocidade máxima desse fluido se registra no eixo do tubo, onde  $r = 0$ . Sendo assim, a velocidade máxima é dada por:

$$v_{mx} = -\frac{\Delta p}{4\eta \Delta L} R^2. \quad (2.35)$$

A velocidade média será dada pela expressão:

$$v_{med} = -\frac{\Delta p}{8\eta \Delta L} R^2. \quad (2.36)$$

Pode-se ainda calcular a vazão volumétrica  $Q$  desse sistema, já que esta é dada pelo produto da velocidade média pela área da seção reta transversal, isto é:

$$Q = v_{med} \frac{\pi D^2}{4}. \quad (2.37)$$

Ou ainda, substituindo a equação 2.36, tem-se:

$$Q = -\frac{\Delta p \pi D^4}{128\eta L}. \quad (2.38)$$

Observa-se que considerando  $p_1$  e  $p_2$  como as pressões no início e no fim do tubo, tem-se que a variação de pressão  $\Delta p = p_2 - p_1$  é negativa já que a pressão no fim do tubo é menor devido ao fato do fluido sofrer resistência do escoamento. Desse modo, tem-se que a equação 2.38 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$p_1 - p_2 = \frac{128\eta L Q}{\pi D^4}. \quad (2.39)$$

Conclui-se assim que esta equação nos dá a relação de perda de pressão do escoamento laminar ao longo do tubo para uma vazão volumétrica  $Q$  de um fluido com uma dada viscosidade dinâmica  $\eta$  em um tubo retilíneo de comprimento  $L$  e diâmetro interno  $D$ . É importante notar que o efeito em se diminuir o diâmetro do tubo é dramático na queda de pressão devido ao exponte 4. Em outras palavras, a diferença de pressão necessária para se bombear um fluido aumenta consideravelmente ao se diminuir o diâmetro da tubulação. Esse efeito é fundamental para a preparação de microcanais usados em microfluídica. Esta expressão é conhecida como Equação de Poiseuille em homenagem ao seu formulador, o médico francês Jean Louis Marie Poiseuille [3].

## 2.8 Instabilidades

O tratamento de instabilidades em líquidos não é algo simples, já que o tratamento detalhado do movimento de um fluido pode ser muito complicado dependendo das condições. Entretanto, o procedimento geral para investigar a estabilidade de fluxo de fluidos envolve a perturbação do sistema em várias formas e calculando a amplitude,  $\zeta_n\{t\}$ , de cada modo que a perturbação aumenta ou diminui com o tempo.

As equações exatas de movimento de fluidos são sempre não lineares em,  $\zeta_n\{t\}$ , assim não se pode alcançar um entendimento detalhado do que realmente acontece após uma instabilidade ter se desenvolvido sem tomar termos não-lineares em consideração. Porém, pode-se estabelecer a condição de existência de um estado de estabilidade marginal tal que se possa dizer que há estabilidade de um lado desta condição e instabilidade no outro. A condição de estabilidade requer que se tenha a relação dada pela expressão:

$$\frac{\partial \zeta_n}{\partial t} = 0 \quad (2.40)$$

para primeira ordem em  $\zeta_n$ , que diz que a amplitude da perturbação não irá progredir ao longo do tempo. Assim, a condição para existência pode ser estabelecida usando equações aproximadas de movimento em que todos os termos que não são lineares

em  $\zeta_n$  sejam desconsiderados. Por outro lado, se há vários modos de instabilidade competindo, deve-se estabelecer qual é o maior.

### 2.8.1 Instabilidade de Rayleigh-Plateau

Neste caso, trata-se matematicamente de instabilidades que surgem num jato de água livre emergindo de um orifício circular, sendo este jato sujeito a quebrar-se em uma sucessão regular de gotas. Onde a forma esférica das gotas produzidas deve-se ao fato de que para um mesmo volume de líquido, uma esfera tem uma menor área superficial que um cilindro.

Supondo então um cilindro uniforme de líquido sujeito a uma pequena deformação varicosa, a qual preserva simetria rotacional sobre o eixo  $x$ , que é o eixo do cilindro, mas alterando seu raio de uma forma periódica em torno de um raio médio  $\langle b \rangle$  dado pela expressão:

$$b = \langle b \rangle + \zeta_k \cos kx \quad (2.41)$$

onde  $\zeta_k \ll a$  e  $a$  o raio do cilindro antes da perturbação. Dessa expressão para o raio  $b$ , percebe-se que ele sofre variações senoidais ao longo do eixo  $x$ , as quais representarão as perturbações do jato.

O volume do cilindro por unidade de comprimento,  $V$ , ou média sobre um comprimento de onda é dado por:

$$V = \langle \pi b^2 \rangle = \pi \langle b \rangle^2 + \frac{1}{2} \pi \zeta_k^2 . \quad (2.42)$$

Como este volume deve ser igual ao volume inicial por unidade de comprimento, ou seja,  $\pi a^2$ , tem-se a seguinte igualdade:

$$\pi a^2 = \pi \langle b \rangle^2 + \frac{1}{2} \pi \zeta_k^2 \quad (2.43)$$

da qual temos que o valor médio de  $b$  será:

$$\langle b \rangle = a - \frac{\zeta_k^2}{4a} . \quad (2.44)$$

Assim, a área superficial do cilindro por unidade de comprimento  $A$ , em média, será:

$$A = \left\langle 2\pi b \sqrt{1 + \left( \frac{db}{dx} \right)^2} \right\rangle \approx 2\pi a + \frac{\pi \zeta_k^2}{2a} [ (ka)^2 - 1 ] . \quad (2.45)$$

Observa-se que neste problema não há termo gravitacional para considerar, além disso, esta é a superfície de energia livre por unidade de comprimento,  $\sigma A$ . Portanto, a condição de estabilidade marginal será:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial \zeta_k^2} = 0 \quad (2.46)$$

que no equilíbrio equivale a  $k = k_c = \frac{1}{a}$ . O cilindro é inerentemente instável para qualquer deformação periódica em que  $k$  é menor que  $k_c$ , que corresponde ao caso quando o comprimento de onda  $\lambda$  é maior que  $2\pi a$  [2]. Por outro lado, perturbações senoidais cujo comprimento de onda é menor que  $2\pi a$  não evoluem em amplitude até provocarem a quebra do jato.

## 2.9 Tensão Superficial

Quando observamos um bloco de metal ou outro material sólido qualquer, torna-se facilmente aceitável para nós o fato de que há algum tipo de força que mantém os átomos ou moléculas ligadas de modo a produzir um material sólido. Em um líquido, também há forças de ligação de modo a manter o conjunto de átomos coesos. Quando pensamos na interface água-ar, as moléculas de água são atraídas umas pelas outras e aquelas moléculas localizadas na superfície estão sujeitas a uma distribuição diferente de forças do que aquelas localizadas no interior do líquido. Devido ao fato de que não há moléculas de água sobre as moléculas da superfície, ou seja, sobre aquelas que estão em contato com o ar, Figura 2.4, podemos concluir que a força resultante atuando

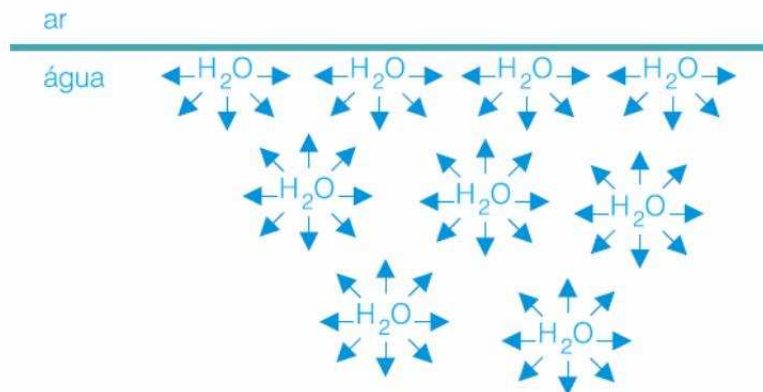


Figura 2.4: Distribuição de forças nas moléculas de água. Observe a diferença entre as forças que atuam nas moléculas da superfície e do interior do líquido.

sobre as moléculas aponta para o interior do líquido exercendo um tipo de "pressão interna". Assim, as componentes tangenciais dessa força fazem com que o líquido se comporte como uma membrana elástica que tende a ocupar uma área menor possível. Assim, devido ao fato de que para um mesmo volume, a esfera é o sólido que tem a menor área superficial, as gotas de água tendem a adquirir uma forma esférica.

A tensão superficial é o parâmetro que mede esse fenômeno coesivo devido à presença de uma interface. Como um exemplo, podemos pensar no caso de um filme de sabão numa armação de arame como na Figura 2.5.

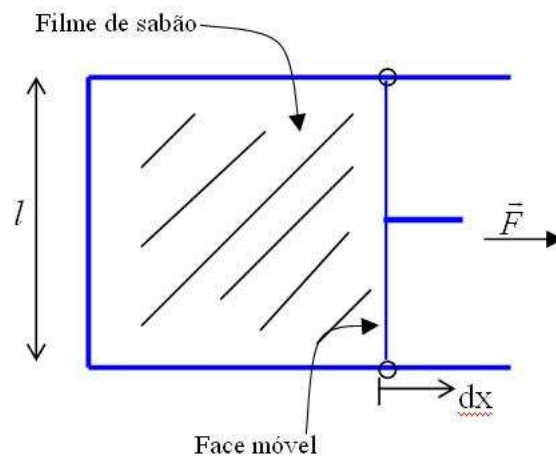


Figura 2.5: Armação retangular com face móvel em que um filme de sabão está esticado devido à ação de uma força  $F$  sobre a face móvel de comprimento  $l$ .

A tensão superficial age sempre no sentido oposto ao aumento de área superficial. Dessa forma, pensando no caso ilustrado na Figura 2.5, podemos quantificar a tensão superficial deste filme. Para isso, como o filme está esticado na armação de face móvel, pode-se variar a área do filme e determinar a variação de energia envolvida. Sendo que para manter o filme com a área apresentada, é necessária a aplicação de uma força  $F$  na face móvel do sistema, dessa forma, pode-se medir a magnitude dessa força considerando a mudança de energia envolvida quando a barra móvel sofre um movimento infinitesimal por uma distância  $dx$ . Assim, a variação de energia será dada pela relação:

$$dw = Fdx \quad (2.47)$$

onde  $dw$  corresponde ao trabalho aplicado,  $F$  é a força externa aplicada ao sistema e  $dx$

a variação infinitesimal de posição da barra móvel. Se o sistema estiver em equilíbrio, esta mudança na energia livre deve ser igual ao aumento da energia superficial associada ao aumento da área de ambas as superfícies do filme de sabão, isto é, no equilíbrio tem-se:

$$Fdx = E \quad (2.48)$$

onde  $E$  corresponde à energia para aumento de área.

Como este filme exerce sobre a barra móvel uma força contrária à força externa que aumenta a área, ou seja, uma tensão superficial  $\gamma$ , que tende a restaurar a área inicial do filme de sabão. Esta tensão relaciona-se diretamente com a variação de área, ou energia por unidade de área  $A$ , como na expressão seguinte:

$$\gamma = \frac{E}{A} . \quad (2.49)$$

Deste modo, para o caso do aumento de área superficial de um filme numa armação como na figura, tem-se das equações 2.48 e 2.49 que é necessário realizar trabalho para se aumentar a área superficial de um líquido. Logo, conclui-se que este não será um processo espontâneo para um líquido, este tenderá sempre a minimizar energia e conseqüentemente área superficial.

Pode-se ainda pensar na tensão superficial como sendo o trabalho necessário para aumentar a área da superfície. Como a tensão superficial está diretamente relacionada às forças atuando entre as moléculas, essa tensão tem uma dependência direta com a temperatura e também com o tipo de molécula que compõe a solução. Por exemplo, a tensão superficial da água pura aumenta com a diminuição da temperatura (o valor da tensão superficial da água pura a 50 °C é de 67,90 mN/m, e a 20 °C é de 72,75 mN/m) [4]. A água é um dos líquidos com a maior tensão superficial isso devido às pontes de hidrogênio entre as moléculas.

Um efeito interessante da energia de superfície é a diferença de pressão em superfícies curvas. Considerando uma gota de ar estável dentro de um líquido, pode-se perceber que é necessário aplicar uma pressão  $p_I$ , maior dentro da bolha do que a pressão externa  $p_o$ , devido ao líquido que a envolve. Assim, a bolha será estável quando seu volume não estiver mudando, ou seja, seu raio é constante. Por outro lado, se a bolha diminui seu volume infinitesimalmente, onde seu raio varia de uma quantidade infinitesimal  $dr$ , haverá diminuição da superfície e logo diminuição da energia livre do sistema. Então, tal mudança só pode ser impedida se ocorrer o aumento da pressão

dentro da bolha tal que  $p_I > p_o$  e trabalho terá que ser feito para reduzir o diâmetro da bolha. Dessa forma, considerando uma bolha com área superficial  $A$ , igual a  $4\pi r^2$ . Se o raio da bolha sofrer uma mudança infinitesimal  $dr$ , a área superficial também sofrerá uma diminuição, sendo dada por:

$$dA = 8\pi r dr. \quad (2.50)$$

O trabalho necessário para realizar esta diminuição de área será:

$$dw = 8\pi r \gamma dr. \quad (2.51)$$

Por outro lado, o trabalho agindo contra as forças de pressão será:

$$dw = 4\pi r^2 \Delta p dr. \quad (2.52)$$

Considerando que a bolha esteja em equilíbrio, pode-se igualar as expressões das equações 2.51 e 2.52, obtendo a relação:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}. \quad (2.53)$$

Em que a equação 2.53 é a chamada equação de Laplace.

Como em geral as interfaces não são perfeitamente esféricas como no caso da bolha de ar estudada, pode-se generalizar esta expressão para configurações menos simétricas através da equação

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.54)$$

onde  $R_1$  e  $R_2$  e são dois raios de curvatura principais [5].

Observa-se ainda que a equação de Laplace é útil para se calcular a pressão inicial necessária para nuclear gotas líquidas. Alta pressão interna é necessária para nuclear pequenas gotas já que seus raios são muito pequenos.

## 2.10 Surfactantes

A palavra "surfactante" é a contração da expressão em inglês "surface active agents"[4] ou traduzindo para o português: agentes de atividade superficial. Esta palavra é empregada devido à capacidade das moléculas de um dado surfactante reduzir a tensão interfacial. Uma molécula de surfactante possui basicamente duas partes, sendo uma hidrofóbica (apolar), ou seja, que não apresenta afinidade pela água já que é constituída de cadeias hidrocarbônicas ("cauda") e a outra região hidrofílica (polar), ou seja, que gosta de água ("cabeça") que apresenta um grupo polar, sendo muitas vezes designadas como substâncias anfifílicas. A palavra anfifílica foi proposta por Winsor por seu significado ("anfi") de ambos os lados e ("filo") amigo. Quando um surfactante é misturado com água, suas moléculas tendem a se orientar na interface formando uma monocamada, ou seja, uma fina lâmina com a espessura de apenas uma molécula como na Figura 2.6.

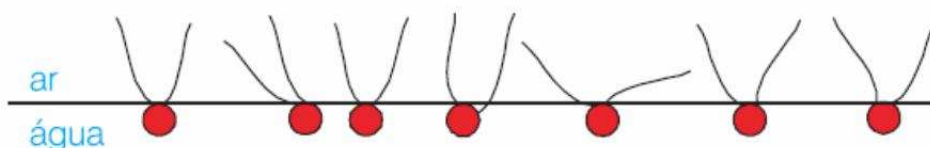


Figura 2.6: Orientação das moléculas de surfactante na interface ar-água. As cadeias hidrocarbônicas ficam voltadas para o ar, enquanto o grupo polar se encontra na água.

Desse modo, como as moléculas de surfactante ficam adsorvidas na interface ar-água ocorre uma diminuição das forças entre as moléculas de água da superfície e conseqüentemente há uma diminuição da tensão superficial da água.

Os surfactantes geralmente classificam-se de acordo com o tipo de molécula, mais particularmente em relação ao tipo de dissociação da cabeça em solução aquosa. Os surfactantes podem ser iônicos ou neutros. Surfactantes aniônicos são aqueles onde os ânions da molécula são a espécie tenso-ativa; um exemplo seria o *dodecil sulfato de sódio* que em solução aquosa se dissocia em um ânion anfifílico e um cátion o qual geralmente é um metal alcalino ou um amônio quaternário. Enquadram-se neste tipo a maior parte dos surfactantes produzidos, incluindo sabões e detergentes.

Os surfactantes não iônicos são aqueles que em solução aquosa não formam íons já que sua parte hidrofílica é formada por grupos polares não ionizáveis como: álcoois, éteres ou ésteres. Como exemplos temos o *álcool poli(vinílico)* e o Monooleato

de sorbitan, que é solúvel ou dispersível em óleo, o que favorece a sua aplicação em emulsões do tipo água em óleo.

Os surfactantes catiônicos são aqueles em que os cátions da molécula são a espécie tensoativa. Estes se dissociam em um cátion anfifílico e um anion geralmente do tipo halogenado. Estes surfactante são usados basicamente quando a carga positiva do anfifílico produz vantagens como por exemplo, em aplicações como emulsões asfálticas. Na grande maioria das vezes corresponde a um grupo amônico quaternário. Exemplo seria o *brometo de hexadeciltrimetilamônio*.

Pode-se verificar a estrutura de química de outros surfactantes através da Tabela 2.1, que apresenta uma classificação de alguns dos principais surfactantes.

Tabela 2.1: Classificação de alguns surfactantes juntamente com a respectiva estrutura química [5].

<b>ANIÔNICOS</b>	
Decil sulfato de sódio	$CH_3(CH_2)_9SO_4^- Na^+$
Laurato de potássio	$CH_3(CH_2)_{10}COO^- K^+$
Hexadecilsulfonato de sódio	$CH_3(CH_2)_{15}SO_3^- Na^+$
Dodecil sulfato de sódio (SDS)	$CH_3(CH_2)_{11}SO_4^- Na^+$
Dodecil sulfanato de sódio	$CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3^- Na^+$
<b>CATIÔNICOS</b>	
Brometo de hexadeciltrimetilamônio	$CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3 Br^-$
Hidrocloreto de dodecilamina	$CH_3(CH_2)_{11}NH_3^+ Cl^-$
<b>NÃO IÔNICOS</b>	
Oxidos de Polietileno	$CH_3(CH_2)_7(OCH_2CH_2)_8OH$ (Chamado $C_8EO_8$ )
Monooleato de sorbitan (Span 80)	$C_{24}H_{44}O_6$
Álcool de Polyvinyl (PVA)	$[-CH_2CHOH-]_n$

Quando uma molécula de surfactante se posiciona numa interface ou superfície de modo a minimizar sua energia de interação, diz-se que este está adsorvido. O fenômeno de adsorção é espontâneo e é impulsionado pela resultante diminuição da energia livre do surfactante ao ligar-se na interface satisfazendo sua dupla afinidade. Normalmente, esta tendência à adsorção favorece a formação de uma monocamada na interface entre as partes hidrofílicas e hidrofóbicas da solução em que está imerso. Desse modo, ao se produzir emulsões, a monocamada de surfactante que surge na interface das gotas promove a estabilização das mesmas seja por interações eletrostáticas seja por forças de van der Waals, dependendo do tipo de emulsão produzida. Estas forças atuam em curta distância, tipicamente com o inverso da sexta potência da distância.

Sabe-se que existem três tipos de forças que são de van der Waals, chamadas de Keesom (interação entre dipolos permanentes), de Debye (interação entre dipolos permanentes e dipolos induzidos) e de London (forças de dispersão). As duas primeiras envolvem moléculas polares e a terceira envolve moléculas apolares e tem um valor menor. Num sistema de líquidos que apresente uma interface como de água e óleo, em presença de um surfactante iônico como um sabão de partículas apolares, por exemplo, este se adsorve na interface com a parte apolar do surfactante voltada para a fase apolar (óleo) e a parte polar voltada para a água, como se observa no esquema da Figura 2.7.

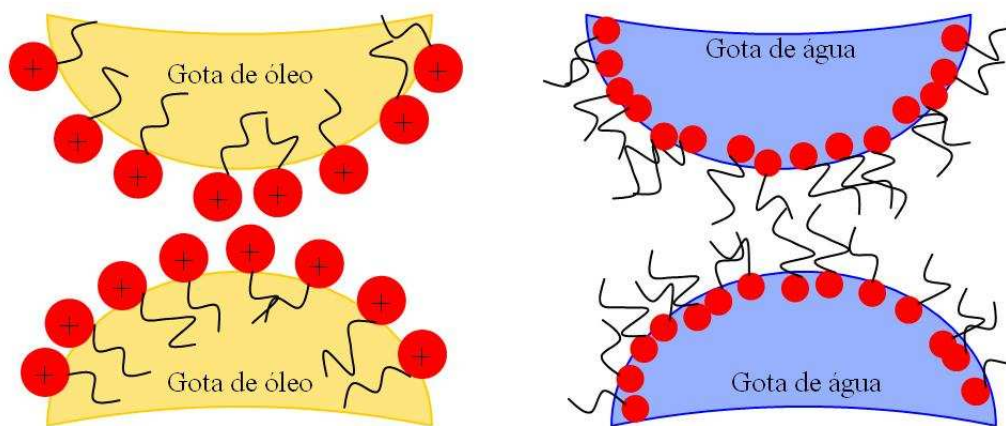


Figura 2.7: Esquema de duas gotas de óleo imersas em água e envolvidas por um tipo de surfactante iônico (à esquerda) e duas gotas de água imersas em óleo e estabilizadas por um tipo de surfactante não iônico (à direita).

Observa-se assim, através da Figura 2.7 que quando gotas de óleo são estabilizadas por surfactantes iônicos, as cargas elétricas deste ficam distribuídas na superfície e como conseqüência surge uma repulsão elétrica entre as camadas próximas produzindo um potencial que decresce exponencialmente com a distância. A repulsão eletrostática produzida pela aproximação dos potenciais das duas interfaces torna-se suficientemente significativa a pequenas distâncias de modo que torna suficiente para impedir que as forças atrativas dominem e conseqüentemente provê a estabilidade para a emulsão produzida.

Por outro lado, na mesma Figura 2.7, tem-se o caso de duas gotas de água estabilizadas por um surfactante não iônico de modo que a parte apolar deste fica imersa na fase apolar do líquido que envolve as gotas de água, assim, ocorre um tipo de repulsão estérica (mecânica) para um surfactante adsorvido. Como a configuração

das cadeias do surfactante pode variar, pode-se ter o caso em que a parte hidrofílica apresente cadeias longas as quais podem tocar nas cadeias das interfaces vizinhas, desse modo, pode ser que a distância observada entre as interfaces, devido às cadeias, seja grande o suficiente para que as forças atrativas dominem provendo assim uma estabilidade para as gotas de emulsão produzidas.

Pode-se ainda utilizar macromoléculas como, por exemplo, blocos de copolímeros de óxido de etileno para estabilizar emulsão. Neste caso as macromoléculas ficam presas na interface por um ou vários pontos onde estão os grupos que têm afinidade pela outra fase. O tempo de permanência de um surfactante na interface é muito curto. Por outro lado, isto não ocorre para um polímero que está adsorvido em vários pontos. Conseqüentemente um copolímero adsorvido é muito mais estável na interface do que uma outra molécula de surfactante.

Quando se pensa na preparação de uma emulsão, por exemplo, deve-se escolher o tipo de surfactante adequado. Geralmente, a geometria do surfactante determina o tipo de emulsão que será formada, ou seja, deve-se considerar o tipo de estrutura química do surfactante e analisar o número de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. Assim, usa-se o balanço lipofílico / hidrofílico ou HLB como um parâmetro para se saber o grau de hidrofobicidade de cada surfactante. Normalmente, o HLB varia na faixa de 0 a 20 onde, nesta escala, o zero corresponde a surfactantes pouquíssimo hidrofílicos e 20 corresponde a surfactantes altamente hidrofílicos. Vale ressaltar que surfactantes mais hidrofílicos favorecem a formação de emulsões do tipo óleo em água. Por outro lado, surfactantes menos hidrofílicos favorecem a formação de emulsões do tipo água em óleo.

## 2.11 Números Adimensionais

Em mecânica dos fluidos tem-se alguns números adimensionais que relacionam grandezas referentes a um dado fluido, seu estado e ao meio onde está inserido, ou seja, o valor destes números informa sobre algum comportamento dos fluidos. Por isso o comportamento da água nas tubulações de um edifício pode ser o mesmo nos finos capilares utilizados em laboratórios para se fazer experimentos. Torna-se uma questão de ajustar as grandezas características de cada sistema para que seus números adimensionais sejam iguais.

Muitas vezes, estes números informam sobre a mudança de regime de um dado fluxo ou mesmo a possibilidade de negligenciar a compressibilidade ou a tensão de cisalhamento do fluido.

### 2.11.1 O Número de Reynolds

Quando se tem um fluxo de algum líquido em uma dada tubulação, este pode apresentar, em geral, dois tipos de regimes, sendo eles o escoamento laminar que caracteriza-se por apresentar trajetórias das partículas de fluido bem ordenadas, e o escoamento turbulento que traduz-se no movimento desordenado do fluido. Assim percebe-se que os escoamentos laminar e turbulento têm naturezas distintas, mas é importante saber em que condições se pode esperar a ocorrência de cada um destes regimes e quais as leis que os governam. Hagen descobriu que a mudança no regime de escoamento dependia além da velocidade, também da temperatura do fluido, concluindo assim que a viscosidade devia ter importância na transição, já que a viscosidade é a propriedade do fluido que mais marcadamente varia com a temperatura. Porém foi Reynolds quem conseguiu determinar qual a relação capaz de dizer se um escoamento estará em regime laminar ou turbulento.

Em qualquer ponto de um escoamento, a direção adotada por um elemento de fluido depende da resultante das forças que sobre ele atuam. A semelhança no escoamento resulta assim da semelhança das forças aplicadas e haverá semelhança entre dois escoamentos, quando as forças que atuam sobre uma partícula de fluido, num dos escoamentos, estão na mesma razão de intensidades que as forças que atuam no elemento de fluido situada no outro escoamento. As únicas forças que interessam considerar no escoamento de um fluido incompressível, sem superfície livre, são as forças devidas à viscosidade e as forças devidas à pressão motriz. A resultante das forças que atuam sobre um elemento de fluido suscita uma reação deste, de mesma grandeza e sentido oposto, a qual é conhecida como força de inércia e dada por  $\rho \ell^2 u^2$ . Por outro lado, a força viscosa é dada pelo produto da viscosidade pela taxa de deformação angular, ou seja,  $\eta \ell u$ .

Para qualquer elemento de fluido, em regime de escoamento, a razão entre as forças, ou seja:

$$\text{Força de inércia} / \text{Força viscosa}$$

tem então um valor proporcional a  $\rho \ell^2 u^2 / \ell \eta u = \rho \ell u / \eta$  onde  $\ell$  corresponde ao comprimento característico,  $u$  corresponde a uma velocidade de escoamento e  $\rho$  representa a massa específica do fluido;  $\eta$  é a viscosidade.

Portanto, em duas situações de escoamento em relação a contornos geometricamente semelhantes, o valor da expressão  $\rho \ell u / \eta$  será o mesmo para ambos os escoamentos se os padrões das linhas de corrente forem geometricamente semelhantes.

Ou seja, a semelhança no escoamento dos fluidos é assegurada pela igualdade do valor da expressão  $\rho \ell u / \eta$ . A grandeza representada por  $\rho \ell u / \eta$  corresponde à razão das grandezas de duas forças e, como tal, é um número adimensional. O comprimento e a velocidade  $u$  que figuram na expressão do número de Reynolds são grandezas escolhidas como representativas do escoamento. Em muitas situações já está convencionado qual o comprimento e qual a velocidade a considerar.

Pode-se exprimir o número de Reynolds ( $Re$ ) para escoamento num tubo de seção reta circular como  $\rho d u / \eta$  onde  $d$  é o diâmetro do tubo e a velocidade  $u$  é tomada como a velocidade média do fluido na direção do escoamento. Neste caso, observa-se um escoamento laminar com todos os elementos de fluido deslocando-se paralelamente ao eixo do tubo, quando se está a valores baixos do número de Reynolds, enquanto o escoamento turbulento se observa para valores elevados de  $Re$ . Por conseguinte, em escoamento laminar, as forças viscosas que exercem uma influência estabilizadora, são predominantes, enquanto as forças de inércia predominam em escoamento turbulento. Experimentalmente, Reynolds verificou que o valor da razão  $\rho d u / \eta$  determina o início da turbulência. No entanto, uma vez que a transição de escoamento laminar para turbulento é facilitada pela presença de pequenas perturbações tais como vibrações, a transição pode iniciar-se sobre uma gama larga do número de  $Re$ . Contudo, em condições normais em que a ocorrência de pequena perturbações é a regra, a transição de escoamento laminar para escoamento turbulento dá-se a valores de  $\rho d u / \eta$  situados entre 2000 e 4000 [3]. Há certamente um limite inferior ( $Re = 2000$ ), abaixo do qual as perturbações no escoamento são automaticamente amortecidas pelas forças viscosas, que passam a ser predominantes, mantendo-se o escoamento em regime laminar.

### 2.11.2 O Número de Weber

Há muitos problemas em que as forças de tensão superficial são importantes, como no estudo do comportamento de jatos que se formam com pequena carga, ou na análise do escoamento de camadas de líquidos delgados sobre superfícies. Para assegurar a semelhança dinâmica, pode-se considerar a razão entre forças de inércia e as forças de tensão superficial, sendo que a força inercial corresponde à força contrária ao movimento exercida pelos elementos de fluido quando sujeitos à aplicação de forças externas, como forças viscosas, e a própria força motriz responsável pelo movimento do fluido. Como foi visto anteriormente, a força devido à tensão superficial surge devido às moléculas na região de interface que têm o equilíbrio de forças alterado. A força

devido à tensão superficial é tangente à superfície em cada ponto desta. Esta força dependerá do tamanho de área superficial entre o líquido e o outro material, podemos então representar a força de tensão superficial pela equação  $\gamma l$ . Como a força inercial é proporcional a  $\rho l^2 u^2$ , tem-se que a razão entre essas forças pode ser:

$$\text{Força de inércia} / \text{Força de tensão superficial}$$

que é proporcional a  $\frac{\rho l^2 u^2}{\gamma l} = \frac{\rho l u^2}{\gamma}$ .

A raiz quadrada desta razão, ou seja,  $u (\rho l / \gamma)^{\frac{1}{2}}$  é conhecida como número de Weber ( $We$ ), em homenagem ao arquiteto naval alemão Moritz Weber (1871-1951), o qual foi o primeiro a sugerir a utilização desta razão como um parâmetro relevante [3]. Muitas vezes, em trabalhos envolvendo a produção de emulsões, faz-se uma caracterização do sistema em termos de velocidades de vazões das fases contínua ou dispersa. Desse modo, quando se verifica a relação entre a velocidade da fase dispersa, ou seja, da força inercial em relação à tensão superficial do líquido, é comum utilizar o número de Weber para se fazer a representação da dependência destas duas forças.

### 2.11.3 O Número Capilar

Outra relação entre forças que atuam em sistema microfluídicos e que ganhou uma denominação própria, é o número de capilaridade  $Ca$ . Devido ao fato de quando dois fluxos de fluidos imiscíveis são bombeados juntos o processo de arraste entre estes dois fluidos dependerá da tensão superficial que há entre eles e além disso, dependendo da viscosidade de cada um dos líquidos a tensão de cisalhamento que um fará no outro será diferente, ou seja, influenciará na possível dispersão ou quebra de um dos líquidos no outro. A magnitude da relação entre estas duas forças também pode ser usada como um parâmetro importante. A força exercida por um líquido sobre o outro produzindo um efeito de cisalhamento é a força de tensão viscosa a qual é dada pelo produto da viscosidade  $\eta$ , pela taxa de deformação angular. Dessa forma, o produto destes termos será proporcional a  $\eta u / l$ . A força é dada pelo produto da tensão e da área em que está atuando, que é proporcional a  $l^2$ , logo a grandeza correspondente à força viscosa é proporcional a  $\eta u l$ . Como dito anteriormente, a força devido à tensão superficial é  $\gamma l$ . Pode-se definir então o número capilar como sendo a razão entre a força de tensão viscosa e a força de tensão interfacial, ou seja:

$$\text{Força de tensão viscosa} / \text{Força de tensão interfacial}$$

que é proporcional a  $\frac{\eta l u}{l \gamma} = \frac{\eta u}{\gamma}$ . Definindo-se assim o número capilar  $Ca = \frac{\eta u}{\gamma}$ .

Tal como no caso do número Weber, quando se deseja verificar por exemplo a variação do diâmetro de gotas de emulsão produzidas para diferentes configurações de velocidade da fase contínua ou tensão interfacial, pode-se representar os dados de forças em termos de um número adimensional tal como o número capilar.

## 2.12 Emulsões Monodispersas

Emulsão é um tipo de sistema coloidal que se caracteriza pela dispersão de um líquido em outro imiscível, sendo que esta dispersão pode ser promovida de diferentes formas. Quando se tem dois líquidos imiscíveis em dado recipiente, pode-se obter emulsão pela simples agitação destes dois líquidos, já que esta perturbação provoca a formação de pequenas gotas de um dos líquidos no outro, entretanto, não se tem controle preciso do processo de produção da emulsão. Processos mais completos para produção de emulsão fazem uso de dispositivos mais elaborados, os quais permitem a dispersão controlada dos líquidos e conseqüentemente um controle do tamanho das gotas da emulsão produzida, além do controle dos regimes e outras propriedades. Como um exemplo básico de emulsão simples, podemos observar as ilustrações da Figura 2.8 que apresenta dois casos distintos de emulsão.

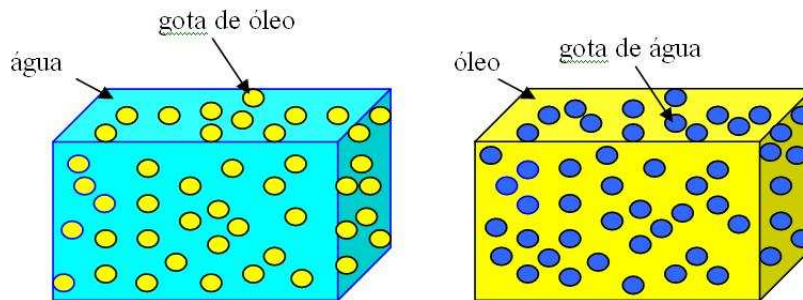


Figura 2.8: Recipiente da esquerda contém emulsão produzida pela dispersão de óleo em água (emulsão direta ou O/A) e à direita um recipiente contendo emulsão de água em óleo (emulsão reversa ou A/O).

Na Figura 2.8 tem-se os dois tipos de emulsões onde a fase aquosa pode ser tanto a fase dispersa (chamadas emulsões reversas) quanto a fase contínua (chamadas emulsões diretas). Normalmente designa-se a outra fase imiscível como fase orgânica. A desestabilização das gotas produzidas, pode ser evitada ou adiada através do uso de surfactantes os quais devido à sua característica anfífilica proporcionam a formação de

uma fina camada destes na interface entre as duas fases líquidas dando estabilidade à emulsão.

Além desse tipo de emulsão bem simples que compreende apenas dois líquidos, pode-se produzir emulsões duplas, triplas e outras configurações. Sendo que uma emulsão dupla consiste, por exemplo, de uma solução em que se tem gotas de óleo imersas em água sendo que dentro das gotas de óleo tem-se uma ou várias gotas de água. Assim, percebe-se a infinidade de aplicações deste tipo de sistema coloidal.

Quando se deseja produzir emulsão controlando o diâmetro das gotas, tendo esta emulsão baixa dispersão, ou seja, emulsão cujos diâmetros das gotas apresentem regularidade de tamanhos, torna-se necessário a utilização de dispositivos mais complexos do que o simples procedimento de agitação de dois líquidos. Deste modo, normalmente utiliza-se de dispositivos que apresentam algum tipo de configuração em que se pode bombear as fases contínua e dispersa através de canais ou tubos capilares de vidro, os quais se orientam de modo que ocorra a dispersão controlada da fase dispersa na fase contínua. Neste caso, esta dispersão é obtida através da tensão de cisalhamento aplicada pela fase contínua sobre a fase dispersa. Para se fazer o bom controle da emulsão produzida, parâmetros como tensão interfacial, viscosidade, velocidade das vazões de cada fase, além de outros parâmetros devem ser ajustados.

Para um entendimento básico do processo de formação de emulsão, pode-se analisar o caso de produção de emulsão simples utilizando dispositivo construído a partir de tubos capilares de vidro sendo que, no exemplo analisado, tem-se dois tubos de vidro concêntricos sendo que o tubo interno apresenta um estreitamento de sua ponta cujo esquema está apresentado na Figura 2.9. Por outro lado, a fase contínua é bombeada entre o tubo externo e o interno de modo que quando este fluido chega à região da ponta do capilar interno, esse promove uma tensão de cisalhamento sobre o fluido da fase interna promovendo, assim, a quebra deste fluido em gotas. Analisemos então o processo de formação de uma das gotas produzidas na extremidade de um capilar analisando a Figura 2.9.

As dimensões da gota tendem a aumentar com o aumento do fluxo da fase dispersa. Nota-se na Figura 2.9 que inicialmente, parte a) da figura, a gota sofre um processo de crescimento em que o líquido que vai se depositando na ponta do capilar adquire uma forma basicamente esférica, mesmo submetido à tensão aplicada pelo fluido da fase contínua, a qual está representado pelas linhas pontilhadas em torno do capilar. Por outro lado, à medida que a quantidade de fluido da fase dispersa acumulado na ponta do capilar torna-se grande o suficiente, a força exercida pelo fluido da fase

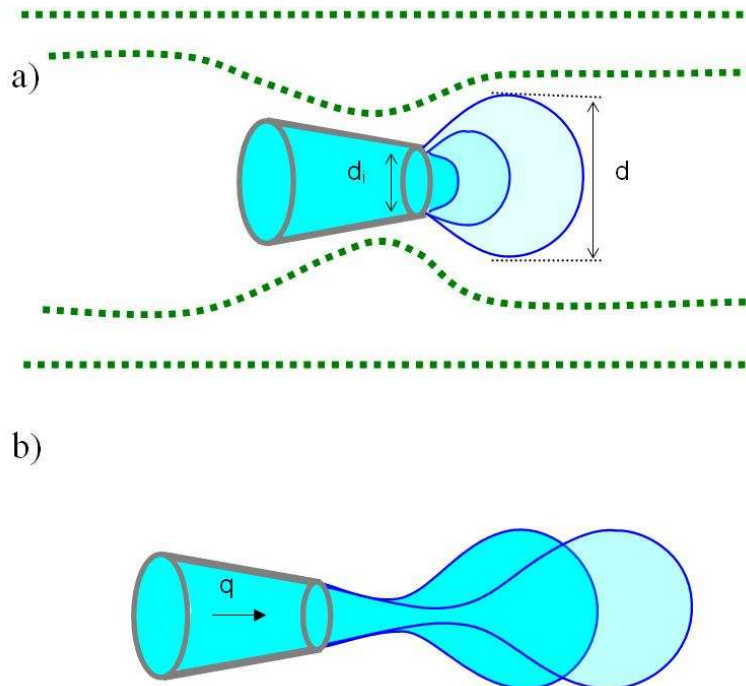


Figura 2.9: Estágios de formação de uma gota a partir da ponta de um capilar de vidro. Em a) observa-se o crescimento da gota e em b) o processo de destacamento onde a vazão da fase interna é dada por  $q$ .

contínua sobre esta fase torna-se mais significativa e deforma o líquido da ponta do capilar que antes era basicamente em forma esférica. Não importando o tamanho da gota, esta estará submetida a duas tensões, uma devido à tensão interfacial entre a fase dispersa e o ponto de contato com o vidro ( $\sim \frac{\gamma}{R}$ ), sendo  $R$  o raio da gota supostamente esférica, a qual favorece a permanência da gota no mesmo e a redução da interface. Tem-se também a força de arraste viscoso ( $\sim \frac{\eta u}{d_i}$ ), exercida pelo fluido da fase contínua e que tende a arrancar a gota do capilar. Quando estas forças entram em equilíbrio a gota é arrancada. Assim, do equilíbrio destas forças pode-se fazer uma estimativa do tamanho da gota produzida para uma dada tensão aplicada já que como dito, na eminência do destacamento de uma gota tem-se a relação:

$$R \sim \frac{\gamma d_i}{\eta u} . \quad (2.55)$$

Lembrando que o número capilar representa exatamente a relação entre força viscosa e força da tensão interfacial,  $Ca = \frac{\eta u}{\gamma}$ , pode-se ainda representar o raio da gota através da expressão:

$$R = \frac{d_i}{Ca} . \quad (2.56)$$

Observe-se que para a dedução da expressão apresentada na equação 2.56 não se considerou outros tipos de forças que poderiam estar influenciando no processo de formação da gota, como a força de empuxo e outras. Além disso, fez-se este tratamento para uma configuração específica de dispositivo. Entretanto, em geral o processo de destacamento de gotas está bem representado por esta equação através da qual se pode perceber a dependência do diâmetro de uma gota com a velocidade da fase contínua, viscosidade e tensão interfacial. A representação de uma gota na eminência de ser arrancada da ponta do capilar pode ser observada na parte b) da mesma Figura 2.9.

Nesta situação, tem-se que a força de tensão interfacial que mantém a gota no tubo é dada por  $\pi d_i \gamma$ , onde  $d_i$  é o diâmetro interno do tubo. Entretanto, o perímetro da interface tripla está entre  $\pi d_i$  e  $\pi d_o$ , onde  $d_o (\approx 1,5 d_i)$  é o diâmetro externo. A força de arraste no limite de baixos números de Reynolds é dada por  $3\pi\eta_c (d - d_o) (v - v_d)$ , onde  $\eta_c$  e  $v$  são a viscosidade e a velocidade da fase contínua,  $d$  é o diâmetro da gota e  $v_d = \frac{q}{\pi d^2}$  que é a componente da velocidade da gota expandindo. Desprezando forças relativas ao empuxo e à pressão de Laplace, tem-se que o destacamento da gota ocorrerá quando estas forças se igualarem, assim, usando variáveis adimensionais,  $\tilde{v} = v/v_o$ ,  $\tilde{d} = d/d_i$  e  $\tilde{q} = q/q_o$ , com  $v_o = \gamma/3\eta_c$  e  $q_o = \pi d_i^2 \gamma/3\eta_c$  temos:

$$\tilde{v}\tilde{d}^3 - (\tilde{v} + 1)\tilde{d}^2 - \tilde{q}\tilde{d} + \tilde{q} = 0 . \quad (2.57)$$

onde assumimos  $d_i \approx d_o$ . Esta equação descreve o mecanismo básico de formação de gota segundo o modelo de Umbanhowar [6]. Observe que quando  $\tilde{q}$  é pequeno, a equação acima reduz-se para  $\tilde{d} = 1 + \tilde{v}^{-1}$ , dependendo basicamente da razão das velocidades.

Um dispositivo que utiliza-se diretamente deste mecanismo descrito para produção de emulsão simples é apresentado na Figura 2.10 o qual faz uso de dois capilares concêntricos em que as fases contínua e dispersas são bombeadas pelos respectivos tubos capilares para produção da emulsão.

Através da Figura 2.10 pode-se verificar que de fato o mecanismo de crescimento de uma gota descrito na Figura 2.9 é condizente com o que ocorre na realidade, já que se pode perceber que a gota sofre um estágio de crescimento e posterior destacamento da ponta do capilar, tal como representado no esquema.

Constata-se assim que é possível produzir emulsões utilizando-se de dispositivos

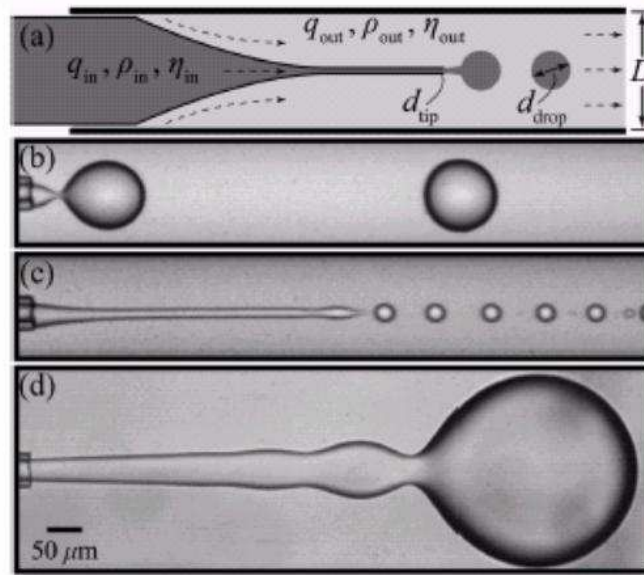


Figura 2.10: (a) Geometria de um dispositivo construído a partir de tubos capilares de vidro. (b) regime de gotejamento. (c) Imagem de um estreito jato gerado pelo aumento da fase contínua. (d) imagem de uma gota crescendo no fim de um jato. Figura extraída da referência [7].

simples como o apresentado anteriormente. Este é um sistema termodinamicamente instável, tendendo a voltar à configuração inicial, ou seja, a separação em duas fases. Com a formação de gotas há um aumento da área interfacial e logo da energia do sistema (energia livre de Gibbs). Dessa forma, o sistema tenderá a buscar o equilíbrio ou estado de menor energia o que se alcançaria reduzindo a área interfacial. Como dito anteriormente, após a formação da emulsão algum agente estabilizador (surfactantes) devem ser adicionados para impedir a aproximação das gotas e a coalescência

Podem-se destacar ainda alguns dos principais mecanismos de desestabilização de emulsão. Um deles é o mecanismo de floculação que é caracterizado pela aproximação das gotas, com formação de agregados embora sem perda de identidade de cada gota. A etapa de sedimentação é aquela em que as gotas se depositam na mesma região da fase contínua, ou seja, devido à gravidade e à diferença de densidade dos líquidos as gotas começam a sedimentar. Quanto maior o tamanho da gota maior será a velocidade de sedimentação. Outro mecanismo, diz respeito à coalescência, em que gotas se fundem para se transformar em gotas com diâmetros maiores sendo, portanto, um processo irreversível. Normalmente a coalescência ocorre em duas etapas, primeiro há um estreitamento do filme interfacial e na segunda etapa a ruptura do filme e junção

das gotas. O amadurecimento de Ostwald é um processo de desestabilização de gotas de emulsão que não requer que as gotas estejam juntas, já que o processo ocorre por transporte de matéria dissolvida através do meio de dispersão. Pode-se dizer que este tipo de desestabilização ocorre com o crescimento de uma gota às custas de gotas menores, como resultado de uma diferença de potencial químico do componente interno às gotas. Esta desigualdade surge da diferença no raio de curvatura das gotas maiores e menores que faz com que ocorra difusão da fase interna de gotas menores para as gotas maiores devido à maior solubilidade das moléculas nas gotas maiores.

Existem diversos tipos de dispositivos capazes de produzir emulsão de baixa dispersão de tamanhos. Entre estes, pode-se citar os dispositivos que utilizam-se de tubos capilares para produzir a emulsão simples [7, 8], dupla [9, 10] ou algumas emulsões complexas. Além deste tipo de dispositivo, tem-se também aqueles produzidos utilizando-se de técnicas de litografia para produção de microcanais em matriz de géis de polímero [11]. Tem-se ainda técnicas que consistem da produção de canais em lâmina de vidro e posterior colagem desta com outra por processos químicos e até mesmo colagem por cola epóxi [12, 13].

Os dispositivos usando capilares de vidro são construídos em uma configuração tal que se possa focar os fluidos das fases contínua e dispersa. Um exemplo de produção de emulsão simples utilizando tubos capilares foi apresentado na Figura 2.10. Utilizando um dispositivo semelhante àquele, pode-se produzir emulsão dupla, como se verifica na Figura 2.11, em que se tem uma configuração de três tubos capilares, sendo adicionado um capilar mais fino para passagem de uma fase adicional.

Pela Figura 2.11 percebe-se que para produzir emulsão dupla utilizando tubos capilares o dispositivo torna-se consideravelmente mais complexo, já que agora exige-se um procedimento de alinhamento preciso dos capilares interno da esquerda e da direita para que se consiga produzir emulsão. Diante disso, utiliza-se freqüentemente outras técnicas que não dependam de tubos capilares.

Uma alternativa aos dispositivos que utilizam-se de tubos capilares para produção de emulsão, são aqueles construídos a partir da corrosão de canais em lâminas de vidro e a posterior colagem desta lâmina sobre outra, sendo que esta colagem pode ser feita pela ligação química entre o próprio vidro das duas lâminas [12], processo pelo qual as lâminas após serem limpas passam por um período de permanência no ácido sulfúrico, o que produz a formação de uma camada hidrolizada na superfície das lâminas, de modo que, quando unidas, são capazes de se ligar quimicamente. Um exemplo de dispositivo que utiliza esta técnica é apresentado na Figura 2.12.

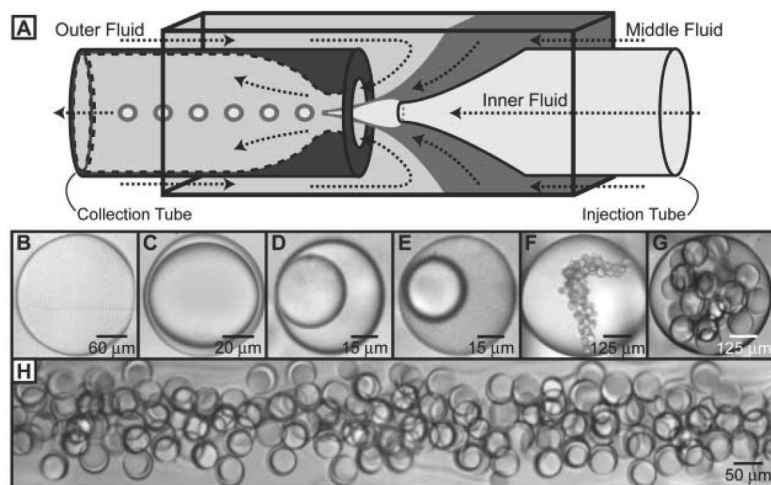


Figura 2.11: Em (A) tem-se um esquema de dispositivo para produção de emulsão dupla construído a partir de tubos capilares de vidro. De (B) a (E) tem-se gotas de emulsão dupla contendo apenas uma gota interna. Em (F) e (G) tem-se emulsão dupla contendo varias gotas internas. Em (H) tem-se gotas de emulsão dupla, cada uma com apenas uma gota interna. Figura extraída da referência [9].

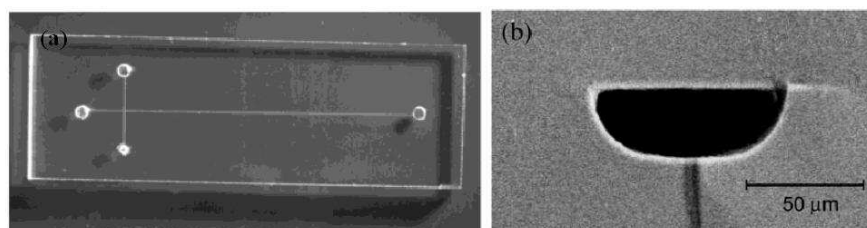


Figura 2.12: Dispositivo construído pela colagem química de duas lâminas de vidro, sendo uma com canais em forma de "T"(a). Imagem de Microscopia eletrônica de varredura da seção reta do canal (b). Figura extraída da referência [12].

Verifica-se assim pela Figura 2.12 outra técnica de construção de dispositivo de microfluídica e percebe-se desta que a construção de dispositivos com canais cujas orientações sejam mais complexas do que a configuração apresentada nesta imagem é mais fácil de construir do que no caso de dispositivos fabricados a partir de tubos capilares. Entretanto, a colagem das lâminas como dita, não é muito simples de ser realizada, já que exige eficiente processo de limpeza e reação química. Dessa forma, uma técnica semelhante a essa, porém empregando a utilização de cola epóxi para se fazer a colagem das lâminas corroída e de cobertura é também utilizada [13]. Nesta técnica, devido à utilização de cola epóxi para se fazer a colagem das lâminas dispensa-

se uma limpeza rigorosa antes da colagem. Além disso, não se necessita da utilização de produtos químicos como ácido sulfúrico. Um exemplo de dispositivo construído utilizando-se desta técnica é apresentado na Figura 2.13.

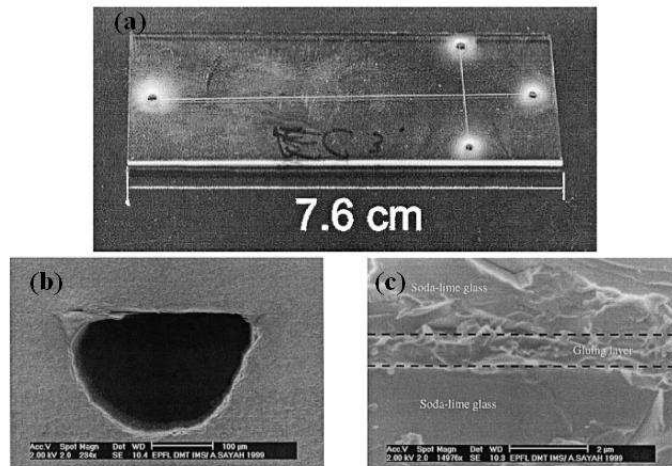


Figura 2.13: Dispositivo construído pela colagem por cola epóxi de duas lâminas de vidro, sendo uma com canais em forma de "T"(a). Imagem de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção reta do canal (b). Imagem de MEV da seção reta das lâminas coladas por cola epóxi. Figura extraída da referência [13].

Esta é uma técnica bastante simples que pode fornecer bons resultados em relação à produção de emulsões monodispersas mesmo empregando materiais simples de baixo custo. Observa-se ainda da Figura 2.13 que mesmo a colagem por cola epóxi permite que o dispositivo apresente uma boa transparência. Além disso, tal como a técnica que utiliza-se de colagem química, também esta permite uma grande variedade de configurações de canais o que a torna atrativa para a produção de emulsões.

Devido ao fato de que os fluidos utilizados para a produção de emulsão podem apresentar afinidade ou não pelo material do dispositivo, a escolha deste material é também importante. Verifica-se que o molhamento da superfície do canal pelos fluidos, determina o tipo de emulsão que pode ser preparada, água em óleo ou óleo em água. Dessa forma, alguns dispositivos são construídos utilizando materiais hidrofóbicos como o poli (dimetilsiloxano) (PDMS) e poli (metacrilato de metila) (PMMA) que podem ser utilizados para aplicações em que se deseja produzir emulsões do tipo água em óleo, já que neste caso, precisa-se que as paredes do dispositivo sejam hidrofóbicas. Por outro lado, quando se necessita que a superfície do dispositivo seja hidrofílica pode-se

construí-lo no vidro. Além disso, dispositivos de emulsão dupla exigem componentes hidrofílicos e hidrofóbicos de modo que se pode fazer a combinação do vidro e do *PMMA* e *PDMS* [14].

Dispositivos mais sofisticados, como por exemplo, o caso em que se tem uma junção em T de canais sendo que a largura destes é controlada por uma estrutura de paredes móveis, são ainda vistos na literatura [11], onde pode-se controlar o diâmetro da gotas de emulsão produzidas ajustando a largura das paredes. Uma imagem deste tipo de dispositivo pode ser observada na Figura 2.14.

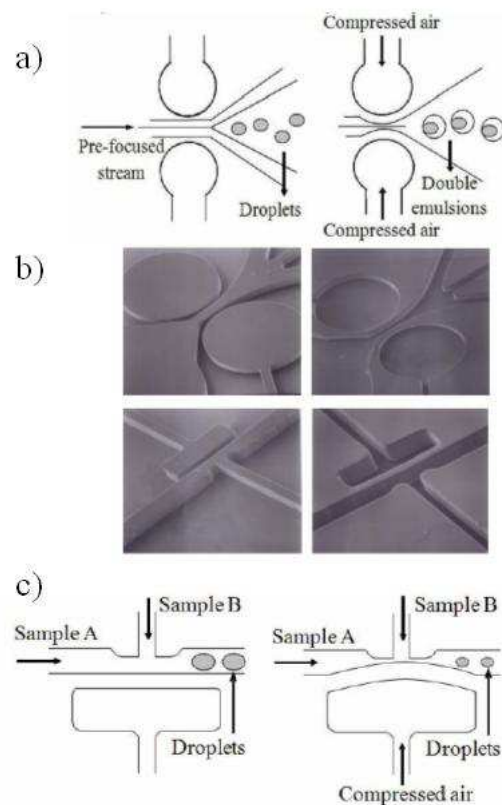


Figura 2.14: Em a) e c) observa-se o esquema de produção de emulsão dupla e simples com o respectivo processo de estreitamento do canal. Em b) tem-se uma imagem por microscopia eletrônica de varredura do molde e da réplica de *PDMS* das estruturas de paredes móveis dos canais. Figura extraída da referência [11].

Além dos dispositivos apresentados, tem-se inúmeros outros tipos, cada um apresentando uma peculiaridade, seja para se utilizar algum tipo de solvente especial, ou para se facilitar a formação de gotas menores, ou maiores, etc. Entretanto, em geral, todos partem do mesmo princípio básico de funcionamento.

# Capítulo 3

## Metodologia

### 3.1 Construção de Dispositivo Utilizando Tubos Capilares

A função básica de um dispositivo de microfluídica é a produção de emulsões cujas gotas formadas da dispersão de um líquido em outro apresentem baixa dispersão de tamanho bem como a reprodutibilidade da produção. Além disso, um controle do diâmetro das gotas formadas com a variação das vazões das fases dispersa e contínua é também importante. O dispositivo utilizado neste trabalho consiste basicamente de dois tubos capilares cilíndricos sendo que um deles pode ser colocado dentro do outro concentricamente. Para que ocorra a dispersão controlada da fase dispersa o dispositivo deve apresentar uma configuração que favoreça a tensão de cisalhamento de modo a destacar as gotas. Desse modo, utilizou-se da configuração apresentada na Figura 3.1

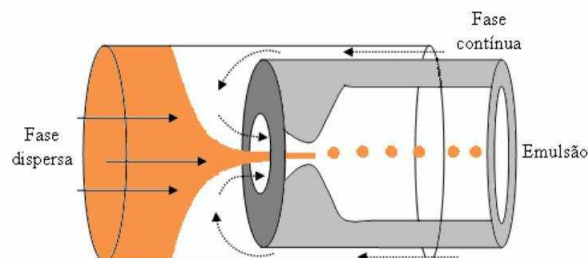


Figura 3.1: Esquema do dispositivo utilizado para produção de emulsão simples em que um capilar com uma extremidade afinada é colocado concêntrico ao outro.

Observa-se na Figura 3.1 que o capilar interno apresenta uma diminuição do

diâmetro, o que torna menor a área através da qual líquido pode passar. Como consequência, há um aumento da velocidade de fluxo nesta região e assim a fase contínua provoca uma tensão de cisalhamento maior na fase dispersa o que favorece a formação da emulsão. Percebe-se assim que, para a construção do dispositivo, deve-se preparar um capilar com uma das pontas apresentando um diâmetro menor. Para isso, o capilar interno foi mantido próximo da chama de um maçarico de modo a ocorrer o aquecimento deste até o ponto em que começa a fundir e a se fechar. Verifica-se este efeito na Figura 3.2.

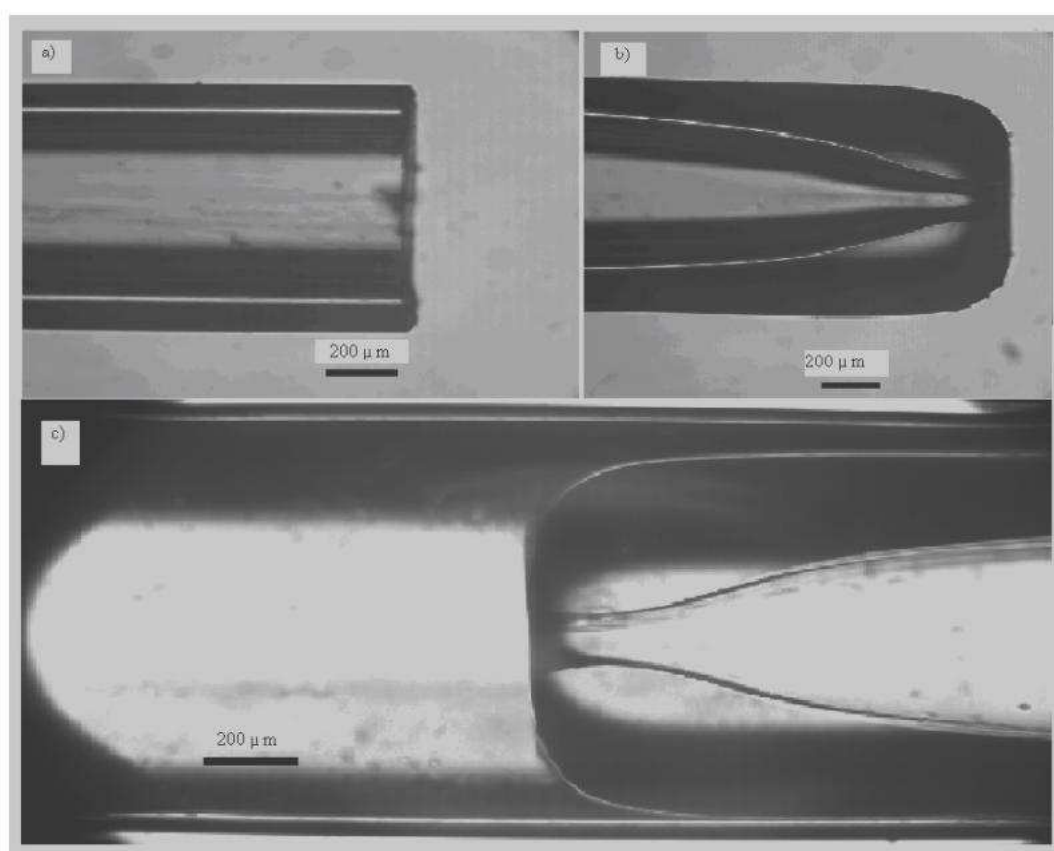


Figura 3.2: Diminuição do diâmetro de um capilar e montagem. Na imagem da esquerda a), apresenta-se o capilar antes de ser aquecido e à direita b), o capilar após o aquecimento, onde se observa a diminuição do seu diâmetro. Na imagem inferior, observa-se o capilar da imagem b) dentro do capilar externo.

Após a preparação dos capilares interno e externo, faz-se a montagem final, em que o capilar interno é colocado dentro de outro de diâmetro maior, como se observa na parte c) da Figura 3.2. Logo após, deve-se preparar as conexões por onde os líquidos

das fases contínua e dispersa irão entrar nos capilares e alcançar a região onde ocorre a dispersão. Para isso, utilizam-se de dois joelhos de plástico, que são furados de modo a permitir que os capilares tenham uma de suas aberturas dentro deles e que após a vedação de todo o sistema (a qual foi feita através de cola epóxi - Araldite), ao se bombear algum líquido pela entrada dos joelhos de plástico, este passe por dentro dos capilares. Torna-se mais compreensível este procedimento com a visualização da Figura 3.3.

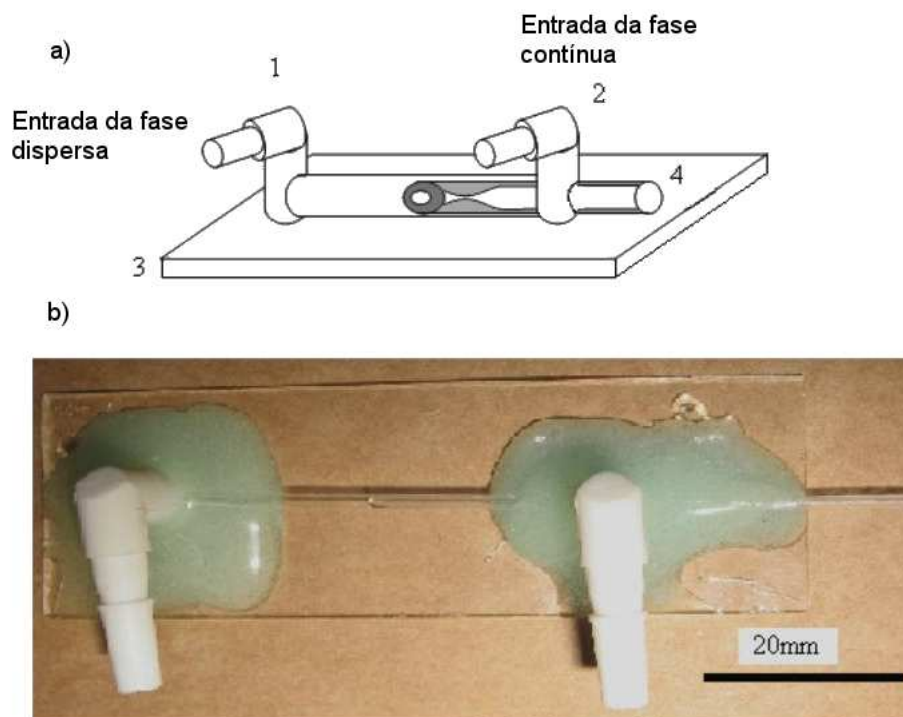


Figura 3.3: Em a) temos o esquema da montagem final do dispositivo. Na imagem, 1 e 2 são os joelhos de entrada das fases dispersa e contínua respectivamente; 4 representa o capilar através do qual a emulsão sai; 3 representa a lâmina de vidro onde os joelhos são colados. A imagem b) é uma visão superior do dispositivo real com as mesmas características do esquema.

## 3.2 Sistema de Bombeamento das Fases Contínua e Dispersa

O sistema de bombeamento das fases contínua e dispersa constitui-se basicamente de dois recipientes onde são armazenadas as respectivas soluções das fases contínua e dispersa, e de um cilindro de gás comprimido, que é o responsável por manter uma pressão controlada sobre os fluidos, de modo a produzir a vazão dos mesmos até o dispositivo. O cilindro de gás é conectado aos dois reservatórios. Dessa forma, em cada reservatório é conectada uma segunda mangueira, a qual parte do fundo dos reservatórios, permitindo que o fluido neles contido possa sair e, a seguir, passe por uma válvula micrométrica que controla as vazões. Conectada à saída de cada válvula há uma mangueira responsável por levar o fluido de cada reservatório até às respectivas entradas das fases contínua e dispersa do dispositivo, Figura 3.4.

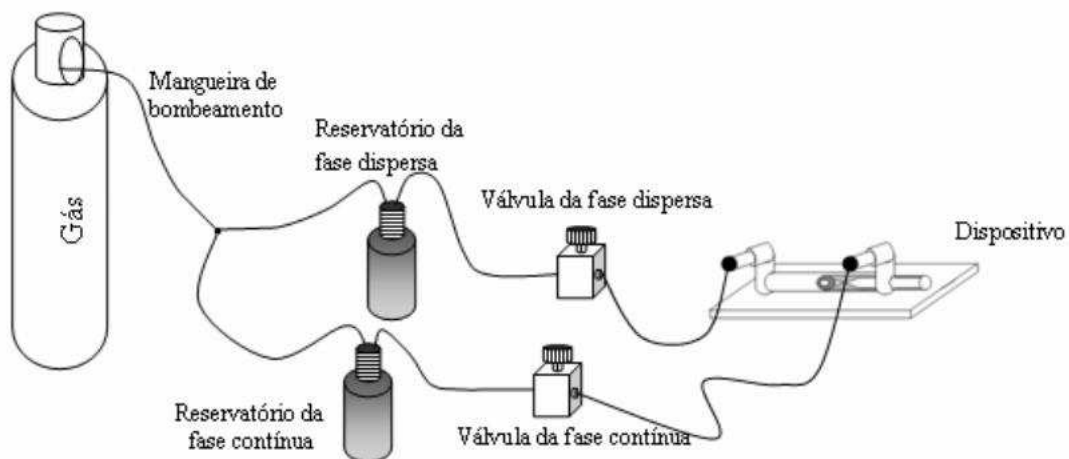


Figura 3.4: Esquema básico do sistema de bombeamento.

Utilizando este sistema de bombeamento é possível injetar as fases contínua e dispersa pelas entradas do dispositivo de modo a produzir a emulsão.

### 3.3 Construção de Dispositivo Utilizando Microcanais no Vidro

Embora o dispositivo utilizando tubos capilares apresente um bom resultado, este possui limitações em relação à variedade de configurações possíveis, já que permite apenas o bombeamento de fluidos de forma concêntrica. Desse modo, o desenvolvimento de um dispositivo utilizando microcanais no vidro tem a vantagem de permitir uma maior variedade de configurações, tal como a largura do canal, profundidade e principalmente a orientação espacial dos canais. Propôs-se, assim, a construção de um dispositivo utilizando microcanais que pudesse ser produzido de forma simples e barata. O processo de construção do dispositivo desenvolvido neste trabalho constituiu-se basicamente de uma lâmina de vidro, a qual é recoberta por fita adesiva e, então, utilizando uma lâmina de barbear e ou lâmina de bisturi faz-se os sulcos nesta fita deixando a superfície do vidro exposta. Um exemplo básico deste procedimento pode ser visualizado na Figura 3.5.

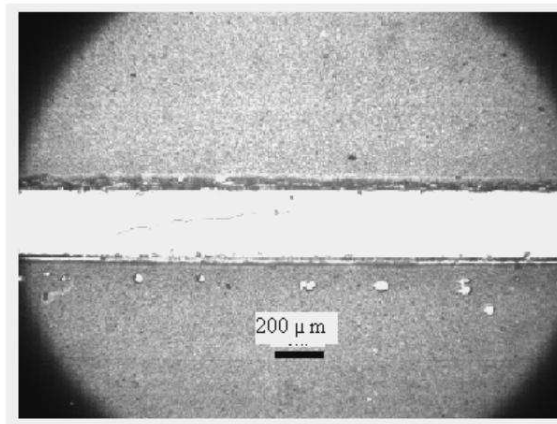


Figura 3.5: Lâmina de vidro recoberta por fita adesiva e com um sulco central atravessando longitudinalmente a lâmina, com largura de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ .

Após recobrir a lâmina com fita adesiva, pode-se fazer o sulco do modo que se queira. Dessa forma, a face de vidro ficará exposta nas regiões em que a fita adesiva foi retirada, formando um desenho dos canais que serão corroídos. Após esta etapa, faz-se a corrosão da lâmina utilizando ácido fluorídrico. Para isso, foram feitos testes prévios para se determinar a profundidade do canal corroído para diferentes concentrações de ácido fluorídrico e tempos de exposição da lâmina no ácido. Além disso, observou-se que para grandes intervalos de tempo o ácido fluorídrico produzia uma considerável

corrosão lateral dos canais, provocando assim seu alargamento.

Um esquema básico de uma lâmina de vidro que foi corroída por ácido fluorídrico na região em que a fita adesiva foi retirada para a formação dos sulcos em forma de "T" é apresentado na Figura 3.6.

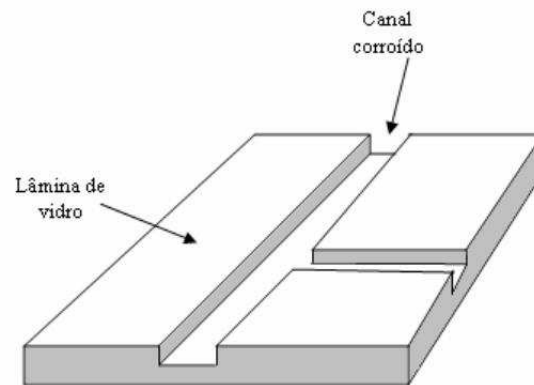


Figura 3.6: Esquema de dois canais produzidos em uma lâmina de vidro. Observe que os canais se encontram no meio da lâmina formando um entroncamento.

Após se fazer a corrosão da lâmina de vidro como no esquema da Figura 3.6, é necessário recobrir a mesma de modo que os canais sejam tampados na parte superior e permita, assim, que se bombeie líquidos pelos canais. Este tapamento foi feito colando uma lâmina de vidro sobre a lâmina corroída utilizando cola epóxi. Entretanto, antes de se colar as lâminas, os canais daquela que foi corroída são preenchidos com parafina impedindo assim que possa entrar cola dentro dos canais e os obstrua. Assim, depois de se preencher os canais, passa-se uma fina camada de cola epóxi sobre as lâminas e junta-se ambas fazendo uma leve pressão para que não permaneçam bolhas de ar, que atrapalharão a transparência do dispositivo. É importante que a camada de cola epóxi seja bem fina, pois durante o processo de mistura dos componentes desta cola ocorre a formação de bolhas de ar, que a tornam mais opaca, prejudicando a visualização dos canais.

O sistema que conecta a entrada dos canais da lâmina foi feito por dois furos na lâmina de vidro. Após se fazer estes furos e cobrir todos os canais com parafina e fazer a colagem das lâminas com cola epóxi, utilizou-se dois joelhos de plástico ou pontas de seringa que são colados com tal cola sobre os furos feitos na lâmina de vidro, permitindo, assim, a conexão dos canais com as mangueiras de bombeamento. Os joelhos de plástico utilizados neste procedimento são dos mesmos que aqueles utilizados anteriormente e apresentados na Figura 3.3. Além de fazer toda a colagem do dispositivo,

foi necessário também realizar a desobstrução dos canais, já que estes são preenchidos com parafina. Para isso, o dispositivo é colocado em banho maria até derreter a parafina do dispositivo. Quando isso acontece, utilizando uma seringa, bombeia-se ar pela entrada do dispositivo expulsando a parafina de dentro dos canais e deixando-os livres para que se possa bombear os fluidos das fases contínua e dispersa.

Devido ao entroncamento que se observa na Figura 3.6 foi possível produzir emulsão bombeando-se o fluido da fase contínua pelo canal que atravessa toda a lâmina e a fase dispersa pelo canal mais curto, ocorrendo assim, para determinadas vazões, a dispersão controlada da fase dispersa na fase contínua como pode-se observar nos esquemas da Figura 3.7.

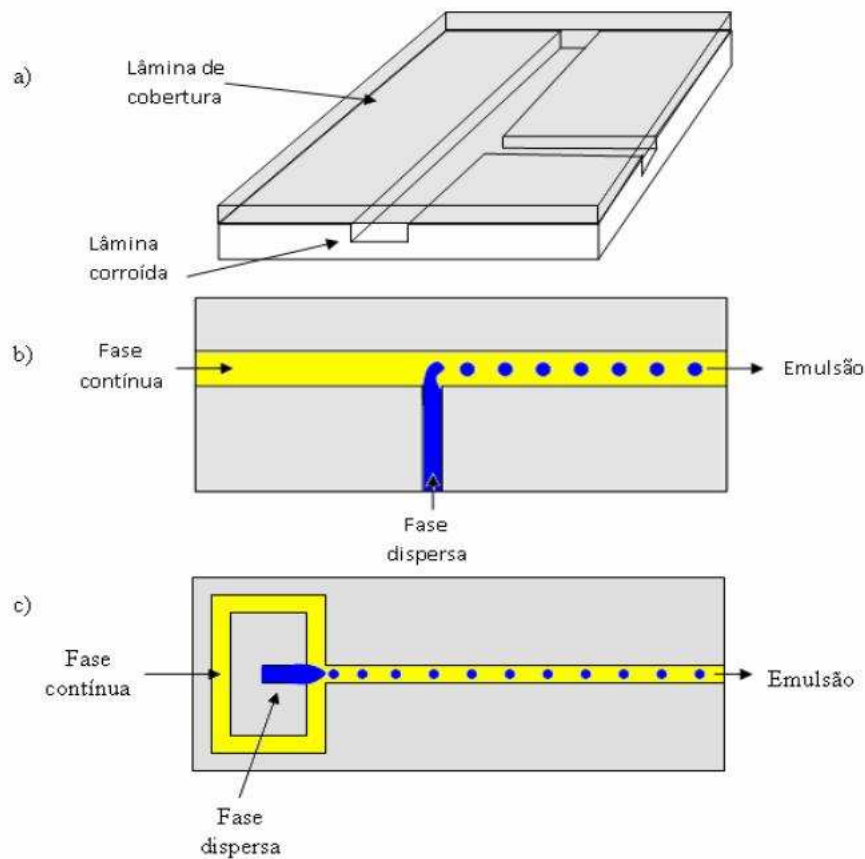


Figura 3.7: Esquemas de dispositivos corroídos. Na imagem a) observa-se um sistema após a colagem da lâmina superior sobre a lâmina corroída, cobrindo assim o canal. Em b) temos um sistema de canais em forma de "T", e na imagem c) um sistema de canais com uma disposição mais complexa, sendo que ambos advêm do modelo apresentado em a).

Na Figura 3.7, pode-se observar como ocorre a formação de emulsões para duas configurações de canais. Na configuração indicada por b) bombeia-se a fase contínua ao longo de um canal enquanto a fase dispersa é bombeada por um canal perpendicular. O dispositivo apresentado na parte c) da mesma figura apresenta uma configuração um pouco diferente, porém, apresentando o mesmo princípio de funcionamento. A fase contínua, que chega ao entroncamento por dois canais e produz uma tensão de cisalhamento mais uniforme na fase dispersa, que vem de um canal central, induz a dispersão desta fase produzindo a emulsão. Pode-se entender um pouco mais do funcionamento deste tipo de dispositivo observando-se a Figura 3.8, que apresenta a imagem de dispositivos reais que foram construídos.

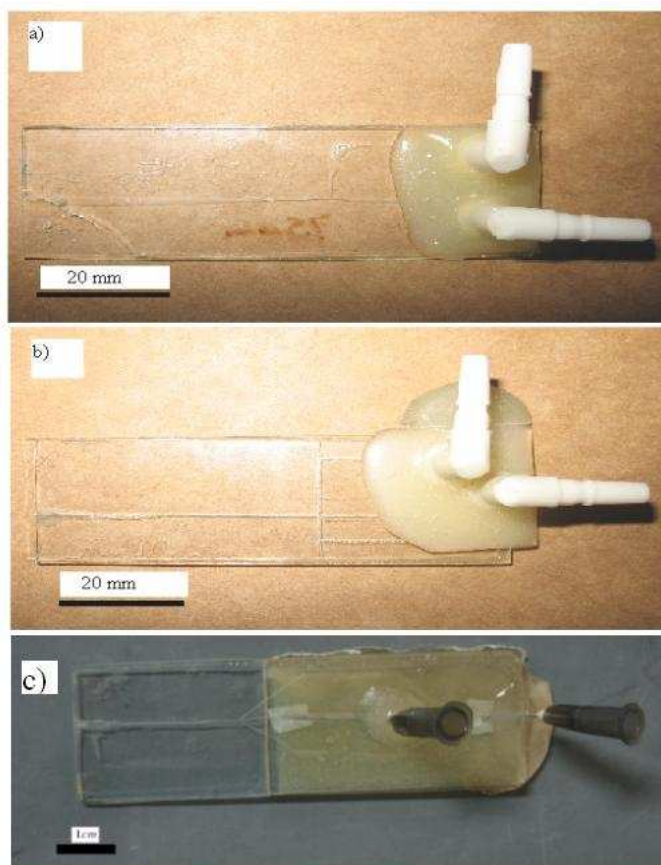


Figura 3.8: Dispositivo utilizando microcanais em vidro. Em a) uma disposição dos canais em forma de "T" e na imagem b) a disposição referente à parte inferior do esquema da Figura 3.7. Em c) uma configuração pouco diferente do caso b).

Na Figura 3.8, pode-se observar melhor como é feita a colagem dos joelhos sobre as entradas das fases contínua e dispersa nos canais do dispositivo e notamos

também como os canais ficam após a colagem das lâminas. Nesta figura, observa-se que os joelhos de plástico estão sobre furos feitos na lâmina de vidro e colados sobre os mesmos devido à cola epóxi que foi colocada em torno destes joelhos. Por outro lado, a parte c) da figura apresenta um dispositivo um pouco diferente, neste caso, não se utilizou os joelhos de plástico mas sim agulhas de seringa. Neste caso, a parte metálica da agulha foi colocada dentro do canal no momento da colagem das duas lâminas e a parte plástica ficou para fora do dispositivo. O uso de agulha tem a vantagem de apresentar maior resistência ao descolamento durante o processo de remoção da parafina de dentro dos canais, já que durante este procedimento aquece-se o sistema, o que favorece o descolamento dos joelhos do dispositivo. Além disso, dispensa furar o dispositivo.

Desses procedimentos, pôde-se constatar que mesmo utilizando uma técnica bastante simples, pode-se construir configurações interessantes de canais, o que permite maior variedade de modelos, bem como a variação de parâmetros como profundidade e largura dos canais.

# Capítulo 4

## Resultados

### 4.1 Dispositivo de Tubos Capilares

#### 4.1.1 Produção de Emulsão Simples

Após a construção de um dispositivo, deve-se verificar a capacidade deste para produzir emulsões. Um bom dispositivo de microfluídica deve ser capaz de produzir emulsões com baixa dispersão de tamanho das gotas, além de apresentar um bom controle de tamanho das gotas de emulsão produzidas. Diante desse aspecto, faz-se necessária uma sequência de testes no dispositivo do tipo apresentado na Figura 3.3 para se verificar qual a capacidade do mesmo para produção de emulsões, além da constatação da qualidade da emulsão produzida em tal dispositivo.

Um dispositivo capaz de produzir emulsões pouco polidispersas tem grandes vantagens, já que permite, por exemplo, que a emulsão produzida, graças à regularidade de tamanho das gotas, possa ser empregada em situações em que se espera resultados coletivos no mesmo instante, já que neste caso não se esperará a presença de regiões preferenciais, isto é, ao introduzir algum efeito no sistema espera-se que este reaja de forma equilibrada entre todas as gotas.

Neste trabalho, utilizando um dispositivo como o da Figura 3.3 pôde-se obter emulsão de boa qualidade. Sendo que durante o processo de produção trabalhou-se em regime laminar, já que em geral, para as vazões utilizadas, o número de Reynolds foi sempre em torno de 55. Observa-se na Figura 4.1 a região onde ocorre o destacamento das gotas e também um regime de produção de emulsão.

Através da Figura 4.1 observa-se como, pelo uso do dispositivo construído, se produz a emulsão. Nota-se da parte b) da figura que as gotas apresentam regulari-

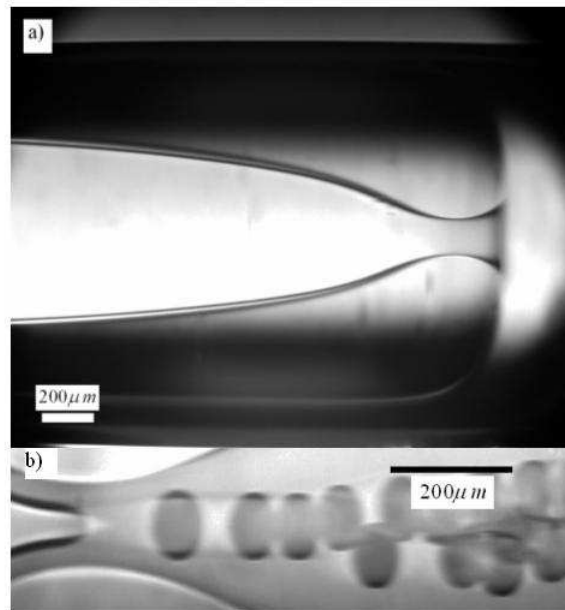


Figura 4.1: Região do dispositivo onde ocorre a formação das gotas. Em a) apenas os capilares, com destaque para a parte estreitada do capilar interno. Em b) o mesmo dispositivo em regime de gotejamento onde se observa a produção das gotas.

dade de tamanho. Entretanto, para se confirmar e verificar o grau de regularidade de tamanho das gotas produzidas, foi preciso coletar um pouco de emulsão e fazer a análise.

Na Figura 4.2 tem-se um pouco de emulsão coletada, através da qual se pode conferir sua qualidade, sendo que esta emulsão foi produzida utilizando como a fase contínua a solução constituída por água, glicerina (48,8%*m/m*) e detergente (2,0%*m/m*) e como fase dispersa apenas óleo mineral.

Desta figura, podemos observar que é possível obter emulsão com alto grau de regularidade de tamanho das gotas. Entretanto, sabe-se que as gotas não são perfeitamente idênticas, apresentando uma leve variação de tamanho. Para se medir esta variação, usou-se o programa "Image J" para tratar esta imagem e fazer a medição do diâmetro das gotas, sendo possível assim fazer a verificação quantitativa da qualidade da emulsão.

Medindo-se o diâmetro de algumas gotas da Figura 4.2, pôde-se construir o histograma apresentado na Figura 4.3, do qual se comprova que a emulsão tem uma boa qualidade.

Para a construção deste histograma, mediu-se o diâmetro de aproximadamente

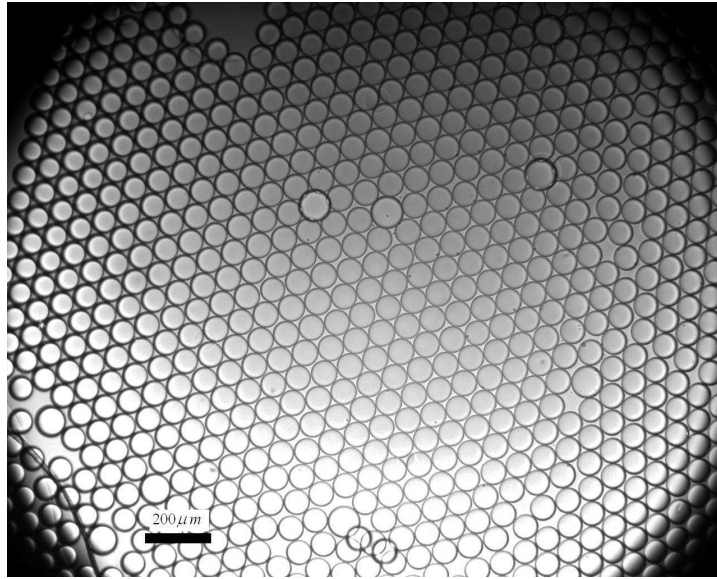


Figura 4.2: Emulsão do tipo óleo em água, produzida a partir de dispositivo de microfluídica. Fase contínua constituída por água, glicerina (48,8%*m/m*) e detergente (2,0%*m/m*) e a fase dispersa contendo apenas óleo mineral.

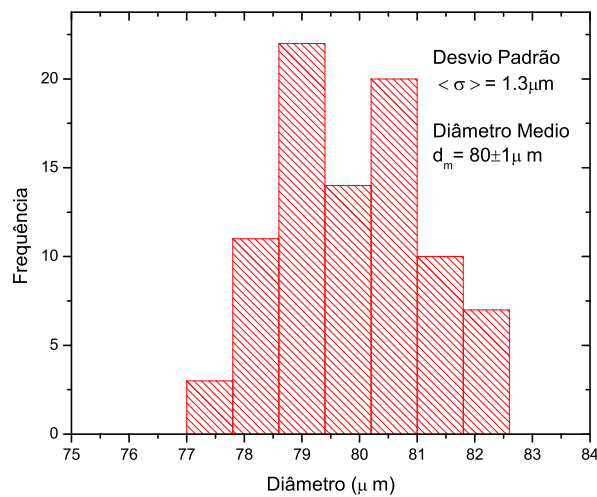


Figura 4.3: Histograma da emulsão apresentada na Figura 4.2.

87 gotas distribuídas ao longo da Figura 4.2. Pode-se observar que as gotas apresentaram um diâmetro médio de  $(80 \pm 1) \mu\text{m}$  com desvio padrão de  $1,3 \mu\text{m}$  ( $\sigma/d_m = 1,6\%$ ).

A produção de emulsão monodispersa é algo importante, mas, além disso, deve-se ter o controle de tamanho das gotas das emulsões, o que pode ser obtido através da

variação das vazões das fases contínua e dispersa. Para se verificar como o diâmetro das gotas varia com a mudança nas vazões, fez-se uma análise em duas partes. Na primeira parte, fixou-se a vazão da fase dispersa e variou-se a vazão da fase contínua, coletando-se amostras da respectiva emulsão, cujos diâmetros das gotas foram medidos e relacionados com a respectiva vazão para se construir um gráfico de diâmetro da gota versus vazão da fase contínua. Na segunda parte, manteve-se a vazão da fase contínua fixa e variou-se a vazão da fase dispersa, seguindo o mesmo procedimento citado acima para se construir um gráfico de diâmetro das gotas versus vazão da fase dispersa.

Como não se dispunha de um medidor de vazões, teve-se que fazer uma calibragem do sistema, ou seja, para uma dada abertura da válvula mediu-se qual a vazão da mesma para uma determinada pressão aplicada. Para isso, fixou-se a pressão de 50 kPa no sistema de bombeamento, como o apresentado na Figura 3.4 e permitiu-se a passagem do fluido da fase contínua pelo dispositivo abrindo-se a válvula que é graduada em milímetros.

Para uma dada abertura, coletou-se a fase contínua por um determinado tempo e fez-se a pesagem, tendo assim a vazão para a respectiva abertura da válvula. Deve-se ressaltar que este procedimento não é tão preciso quanto se deseja, já que para esta calibração a válvula da fase dispersa foi mantida fechada, o que de fato não ocorre quando o sistema está em funcionamento, ou seja, produzindo emulsão. Por outro lado, durante a produção de emulsão, a maior parte da vazão total constitui-se da fase contínua. A partir deste procedimento, para a calibragem da válvula da fase contínua, obteve-se a curva apresentada na Figura 4.4. Nesta figura, nota-se que a vazão da fase contínua tem dependência aproximadamente linear com a abertura da válvula. Assim, através da reta ajustada foi possível calcular a vazão quando conhecida a abertura da válvula. Tendo feito esta calibragem, torna-se possível representar a dependência do diâmetro das gotas em função da vazão da fase contínua como se pode observar na Figura 4.5.

Para a construção da Figura 4.5, fixou-se a vazão da fase dispersa e variou-se a vazão da fase contínua, sendo que, para cada vazão desta fase, coletava-se uma amostra da emulsão produzida, a qual foi analisada de modo a se medir o diâmetro de várias gotas obtendo-se o diâmetro médio referente àquela vazão.

Na Figura 4.5, observa-se que para vazões menores da fase contínua, o diâmetro das gotas era maior, e ao se aumentar esta vazão, o diâmetro médio das gotas diminuiu até o ponto em que a vazão estava perto de 10  $\mu\text{L/s}$ . Este comportamento era esperado, já que ao se aumentar a vazão da fase contínua aumenta-se a tensão de cisalhamento

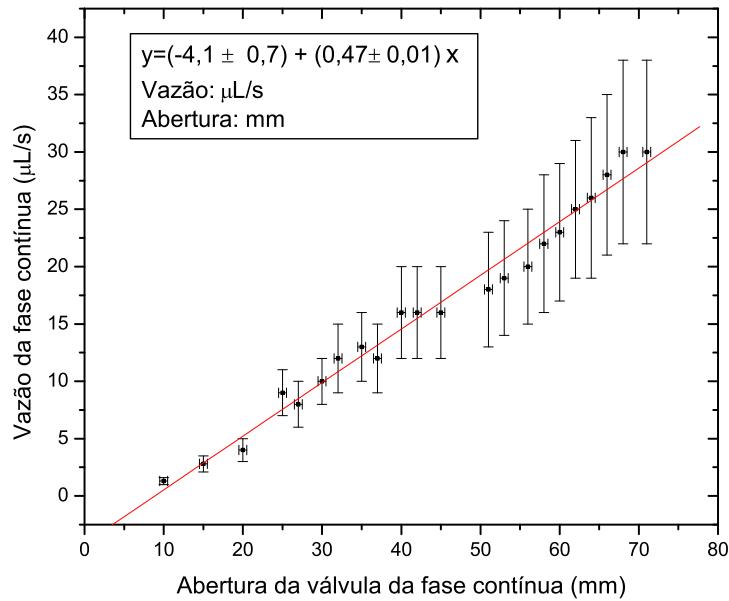


Figura 4.4: Curva de calibração da válvula da fase contínua. Para uma pressão aplicada de  $(50 \pm 20)$  kPa tem-se a relação da vazão com a abertura da válvula em milímetros. Da reta ajustada obtém-se a relação entre os eixos  $y$  e  $x$  como apresentado no quadro do gráfico.

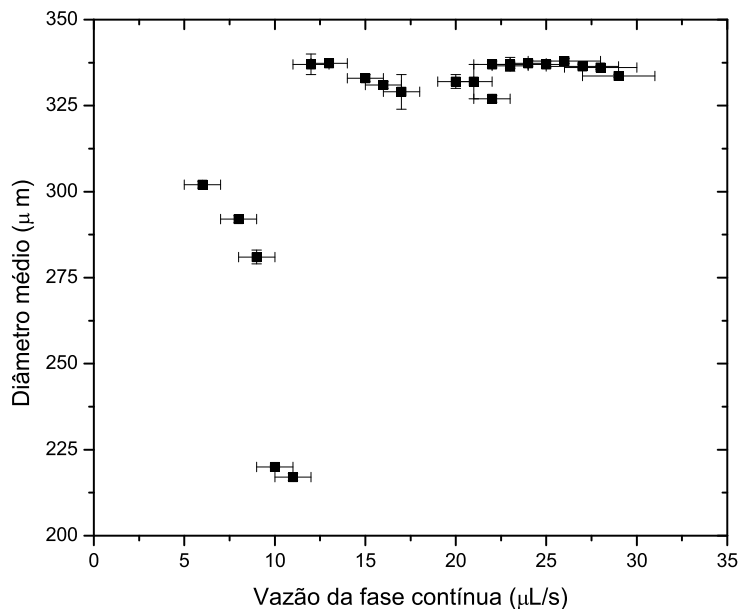


Figura 4.5: Diâmetro médio das gotas com a vazão da fase contínua, sendo a fase dispersa mantida fixa em  $0,56 \mu\text{L/s}$ . Pressão fixa em  $(50 \pm 20)$  kPa.

atuando sobre a vazão da fase dispersa e favorecendo assim a quebra desta fase em gotas [8]. Porém, a partir de  $12 \mu\text{L/s}$  observou-se um aumento abrupto do diâmetro

médio das gotas que passam a sofrer leve variação de tamanho em torno de  $337 \mu\text{m}$ . Este comportamento deve-se ao fato de que como se fixou uma vazão alta da fase dispersa,  $0,56 \mu\text{L/s}$ , para baixas vazões da fase contínua favoreceu-se a formação de regime de gotejamento, por outro lado, ao se aumentar suficientemente a vazão da fase contínua, favoreceu-se a formação do regime de jato, sendo que durante a transição de gotejamento para jato houve uma mudança abrupta de diâmetro, sendo que após a mudança, para os valores de vazão da fase contínua utilizados, não se obteve grandes mudanças no diâmetro médio das gotas de emulsão coletadas.

Analogamente ao que foi feito para se verificar a variação do diâmetro das gotas com a variação da vazão da fase contínua, fez-se para a variação da fase dispersa. Entretanto, não foi possível fazer um gráfico de calibração da válvula da fase dispersa, já que não foi possível coletar a fase dispersa para aberturas da válvula menores que  $1,100 \text{ mm}$ , embora se consiga produzir emulsão mesmo com aberturas de  $0,950 \text{ mm}$ , como se verificará a seguir. Esta dificuldade de se medir vazões, para pequenas aberturas na válvula, deve-se provavelmente ao fato que durante a produção da emulsão, a fase contínua também está fluindo e produzindo assim uma força de arraste sobre o fluido da fase dispersa, fato que não ocorre durante a coleta desta fase para a calibração do sistema. Entretanto, sabe-se que com maior abertura da válvula obtém-se maior vazão da fase dispersa, o que nos permite obter conclusões a respeito da dependência do diâmetro das gotas com a mudança na vazão da fase dispersa. Desta forma, o gráfico de variação do diâmetro médio das gotas *versus* abertura da válvula da fase dispersa é apresentado na Figura 4.6.

Verifica-se na Figura 4.6 que o diâmetro médio das gotas da emulsão produzida muda com a vazão da fase dispersa (abertura da válvula da fase dispersa) de forma significativa, indo desde  $142 \mu\text{m}$  para a menor vazão da fase dispersa analisada até  $168 \mu\text{m}$  na abertura de  $1,04 \text{ mm}$ . Confirma-se, assim, que a mudança da vazão da fase dispersa é um eficiente método de controle do diâmetro das gotas [8]. Esta dependência se deve ao fato de que ao se aumentar a vazão da fase dispersa, mais deste fluido é coletado para uma dada tensão de cisalhamento aplicada pelo fluido da fase contínua, resultando assim em gotas maiores com o aumento da fase dispersa. Isto é, aumentando-se a vazão da fase dispersa, forma-se gotas maiores antes que ocorra o destacamento da mesma provocado pelo fluxo da fase contínua.

Seja pela variação da fase contínua ou dispersa, pode-se controlar o diâmetro das gotas de emulsão produzidas, o que cria oportunidade para as mais diversas aplicações deste tipo de sistema. Deve-se ressaltar, que nos gráficos de calibração ou caracterização

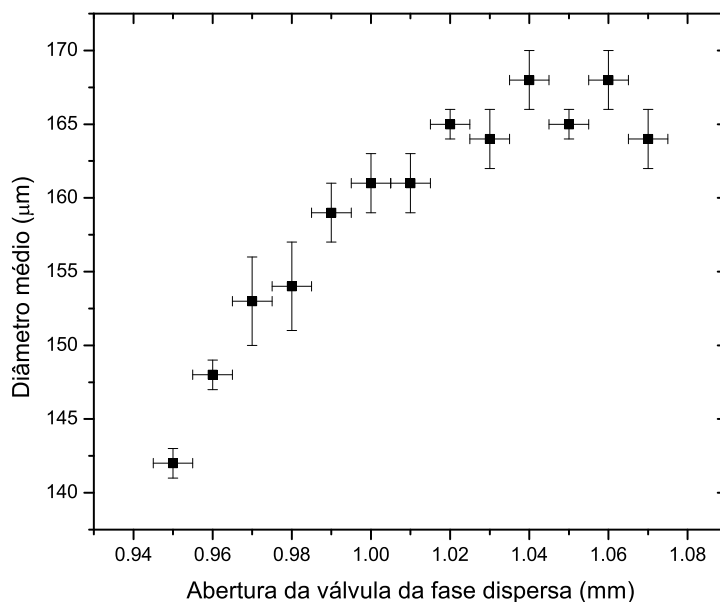


Figura 4.6: Diâmetro médio das gotas com a abertura da válvula da fase dispersa, sendo a vazão da fase contínua mantida fixa em  $(3\pm 1) \mu\text{L/s}$  e a pressão fixada em  $(50\pm 20) \text{kPa}$ .

apresentados, utilizou-se os valores de vazão ou abertura da válvula para representar o parâmetro de mudança de tamanho ou regime de produção das emulsões, entretanto, durante o processo de produção tem-se basicamente força inercial, de viscosidade e de tensão interfacial atuando. Desse modo, poder-se-ia também trabalhar com números adimensionais tais como número de Weber ou número Capilar no lugar de vazão, já que representariam a relação entre as forças atuando no processo de destacamento das gotas.

Dos testes apresentados, verifica-se que o dispositivo construído a partir de tubos capilares de vidro fornece bons resultados, permitindo a produção de emulsão de baixa dispersão. Portanto, como além das fases contínua e dispersa utilizadas anteriormente pode-se ainda utilizar outros tipos de fluidos como estas fases, desde que se utilize o surfactante apropriado, como um outro exemplo de emulsão simples, temos o caso em que se utiliza como fase contínua a mistura de água e SDS na concentração igual a um décimo da concentração micelar crítica (CMC) que para o SDS, vale  $8 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ , isto é  $(\text{CMC}/10)$ , e a fase dispersa constituída por dodecano mais Span 80 (2% m/m). Uma amostra deste tipo de emulsão é apresentada na Figura 4.7.

Observa-se na Figura 4.7, que a emulsão produzida apresenta-se com baixa dispersão de tamanho das gotas, mostrando a possibilidade de produção de outros

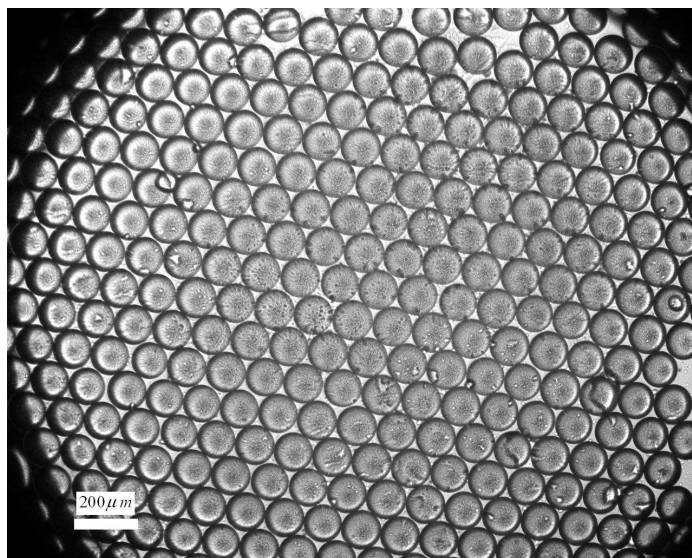


Figura 4.7: Emulsão do tipo óleo em água produzida a partir de dispositivo de microfluídica. Fase contínua constituída por água mais SDS (CMC/10) onde CMC para SDS é  $8 \times 10^{-3}$  mol/L, e a fase dispersa constituída por dodecano e Span 80 (2 %m/m).

tipos de emulsão utilizando-se do dispositivo construído a partir de tubos capilares de vidro. Além dessas emulsões citadas anteriormente, pode-se produzir emulsões simples constituídas dos mais variados componentes, fato que justifica a aplicabilidade de emulsões na indústria cosmética e alimentícia. Neste trabalho, além destes tipos de emulsões que foram mostradas, produziram-se partículas sólidas, cuja produção parte do princípio básico utilizado para produzir as emulsões analisadas até agora, porém com a mudança dos componentes das fases contínua e dispersa.

#### 4.1.2 Produção de Partículas Sólidas

Usamos uma emulsão simples para a produção de partículas sólidas usando poliestireno dissolvido em clorofórmio na proporção de 0,6% m/m como a fase dispersa e a solução de água e glicerina na proporção de 50% m/m com o uso do SDS como surfactante na proporção de 1,13 g/L, como fase contínua. Quando o poliestireno está dissolvido em clorofórmio, esta solução comporta-se basicamente como o óleo utilizado como fase dispersa na emulsão obtida anteriormente. Entretanto, o clorofórmio é altamente volátil e apresenta uma solubilidade não nula em água (8 g/L a 20°C), podendo ser evaporado rapidamente. Assim, sem a sua presença na fase dispersa, o poliestireno volta a se solidificar e, conseqüentemente, obtêm-se pequenas esferas de poliestireno. Observa-se ainda que utilizando este tipo de procedimento, ou seja, com evaporação de solvente da fase dispersa, é possível obter gotas menores do que aquelas obtidas no processo direto. Uma amostra da emulsão coletada utilizando este procedimento pode ser observada na Figura 4.8, que foi produzida utilizando um dispositivo semelhante ao apresentado na Figura 4.1.

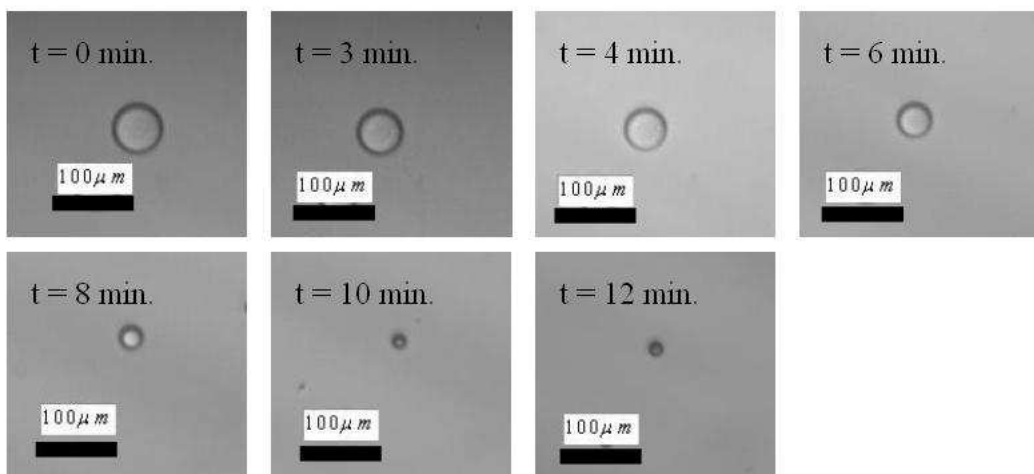


Figura 4.8: Solidificação de gota de emulsão cuja fase dispersa é constituída por poliestireno e clorofórmio (0,6% m/m) e a fase contínua constituída pela solução de água, glicerina na proporção de 50% m/m e SDS como surfactante na proporção de 1,13 g/L.

O processo de solidificação da gota pode ser observado na Figura 4.8 em que inicialmente tem-se a gota de poliestireno em clorofórmio recém coletada com conseqüente evaporação de clorofórmio. Com o tempo, ocorre a diminuição de tamanho, indicando a retirada do clorofórmio e solidificação do poliestireno.

Na Figura 4.8 nota-se claramente a diminuição de tamanho das gotas de poliestireno e clorofórmio. Na parte desta figura correspondente ao início da marcação de tempo,  $t = 0$  min, a gota tem um diâmetro inicial de  $64,4 \mu\text{m}$  e após o intervalo de 12 minutos, a gota sofre considerável diminuição de tamanho tendo diâmetro final de  $20,3 \mu\text{m}$ .

Na Figura 4.9 temos uma foto do conjunto de partículas sólidas obtidas.

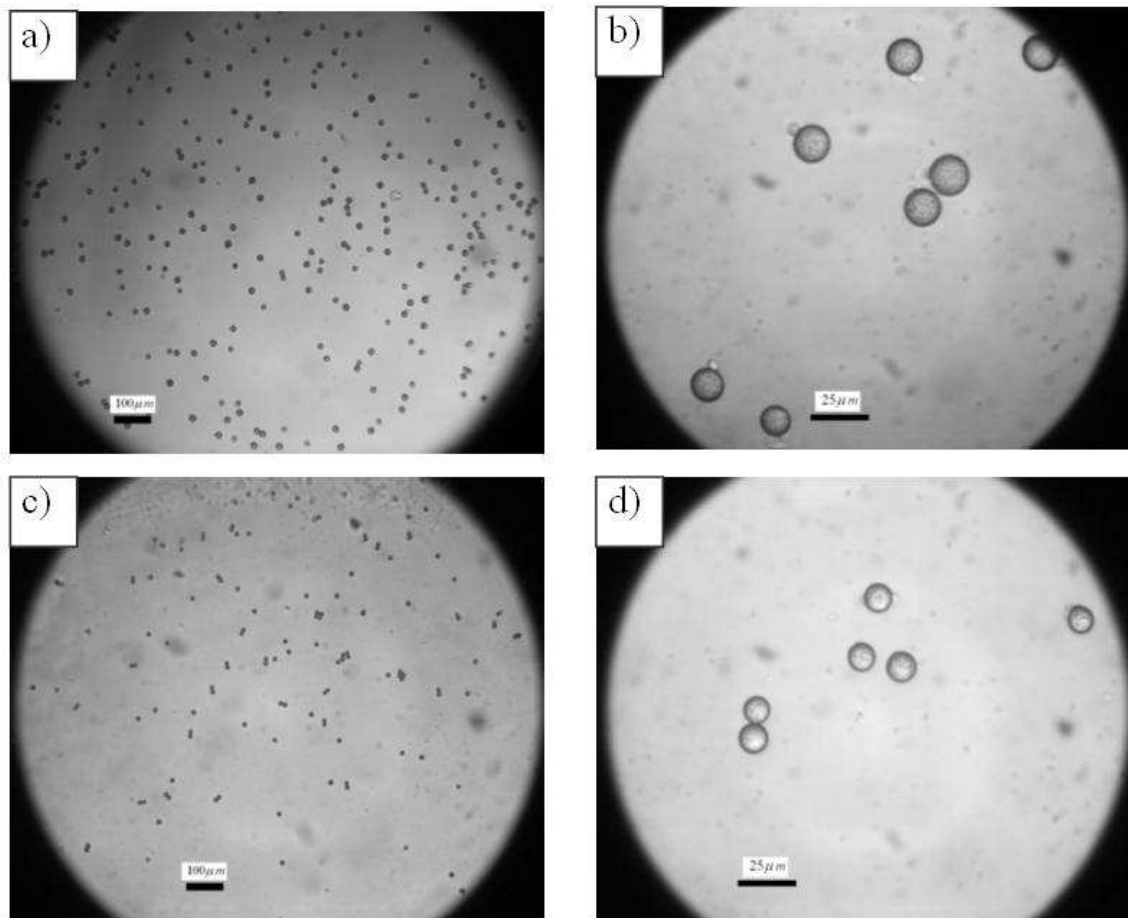


Figura 4.9: Partículas sólidas produzidas pela evaporação de clorofórmio. Em a) e b) são visualizadas com aumento de 16 e 100 vezes, respectivamente. Para outro regime de produção, tem-se as imagens em c) e d) com aumento de 16 e 100 vezes, respectivamente.

Na Figura 4.9, em a), as gotas da emulsão tem diâmetro maior do que aquelas apresentadas em c), as quais foram produzida com uma vazão da fase contínua maior, de modo a diminuir o tamanho das gotas produzidas. Esta diferença de tamanho torna-se mais evidente ao se comparar as partes b) e d) dessa figura em que se constata que

as gotas das primeiras fotos são maiores do que as correspondentes do segundo regime.

Uma consequência dessa metodologia para a produção de partículas sólidas é que as partículas apresentam a superfície rugosa como pode ser melhor observado na Figura 4.10, a qual apresenta um destaque maior para a superfície das gotas da emulsão.

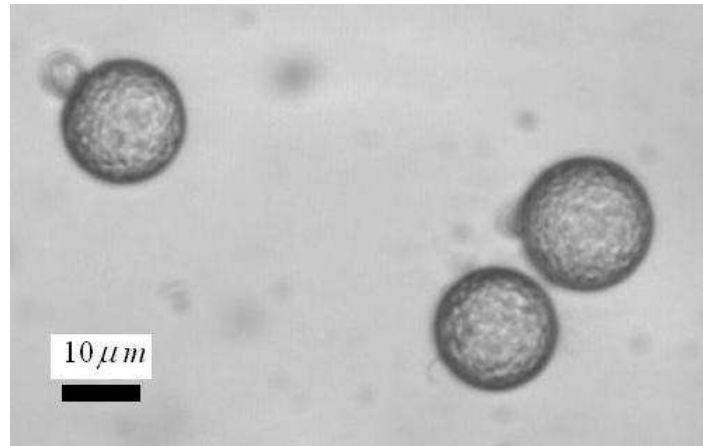


Figura 4.10: Imagem de microscopia ótica de gotas de emulsão de poliestireno com aumento de 100 vezes.

As mesmas partículas foram analisadas por microscopia eletrônica. Utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca LEO, modelo VP1430 foi possível visualizar com mais detalhes a superfície e o contorno das esferas de poliestireno produzidas, através da Figura 4.11 em que um grupo de esferas é observado.



Figura 4.11: Imagem por microscopia eletrônica de varredura de um grupo de esferas sólidas de poliestireno produzidas a partir de dispositivo de microfluídica.

As esferas de poliestireno observadas na Figura 4.11, quando secas, não são

regulares, apresentando uma superfície com rugosidades mas razoavelmente esférica. Uma imagem com mais destaque para uma única esfera de poliestireno é feita ainda na Figura 4.12 através da qual se pode ver com um pouco mais de detalhes a superfície da esfera, o tamanho e os contornos.

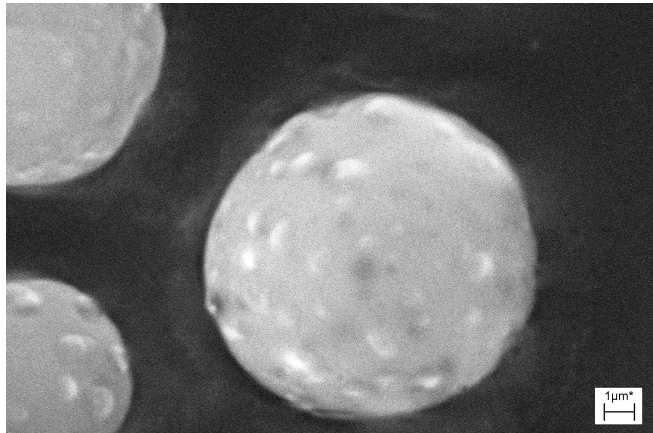


Figura 4.12: Imagem por microscopia eletrônica de varredura de esferas sólidas de poliestireno produzidas a partir de dispositivo de microfluídica

Novamente, verifica-se que as esferas de poliestireno produzidas não possuem a superfície perfeitamente lisa, apresentando um tipo de pequenos caroços como se vê na Figura 4.12, isto provavelmente deve surgir durante o processo de secagem já que à medida que o clorofórmio vai evaporando o poliestireno que sobra se solidifica, processo que nem sempre deve ser perfeitamente homogêneo ao longo do volume das gotas da emulsão. Porém, de um modo geral a técnica utilizada para a produção das gotas desta emulsão é bem eficiente, sendo capaz de produzir diferentes tamanhos de gotas de poliestireno utilizando um sistema de baixo custo e de simples construção.

O diâmetro destas esferas pode ser controlado através da variação das vazões das fases contínua e ou dispersa o que possibilita produzir uma variedade de tamanhos. Ao se utilizar o clorofórmio como o solvente do poliestireno obtém-se uma velocidade relativamente alta de secagem das gotas que se transformam em esferas de poliestireno. Uma outra possível produção de emulsão sólida seria pelo uso de cola epóxi (araldite) como a fase dispersa e além desta, existem outras possibilidades que podem ser testadas.

Deve-se ressaltar ainda que durante a coleta e o armazenamento deste tipo de emulsão deve-se tomar alguns cuidados. Durante a coleta das gotas de emulsão produzidas, deve-se evitar que elas se depositem todas em um mesmo ponto do recipiente, pois com o tempo estas podem formar agregados de gotas que não se separam com

facilidade após secagem. Para evitar este tipo de problema, a emulsão foi coletada em solução de água e SDS de modo a manter a estabilidade e impedir a agregação. Além disso, quando as gotas se depositam no fundo do recipiente de coleta, à medida que vão secando, elas podem tornar-se deformadas, já que estão apoiadas no fundo. Para evitar ao máximo esta deformação manteve-se as partículas suspensas por agitação branda do recipiente de coleta. Um exemplo deste tipo de agregado pode ser observado na Figura 4.13 onde se vê várias gotas coladas umas às outras.

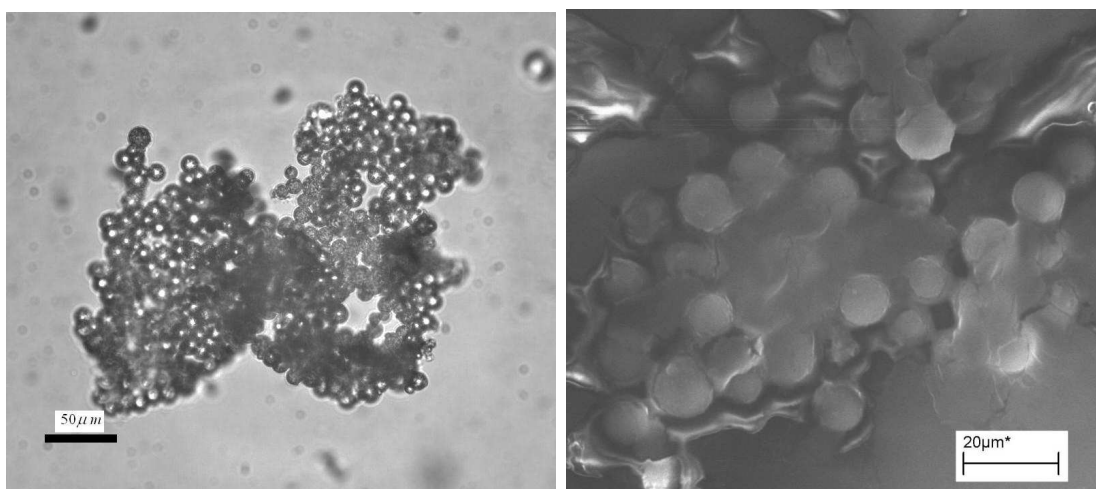


Figura 4.13: Esquerda: agregado de partículas de poliestireno. Direita: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do mesmo sistema.

Em alguns casos, verificou-se que agregados como o apresentado na Figura 4.13 se desfaz sob ação de algum tipo de perturbação, como por exemplo, colocando-se este agregado entre uma lâmina e uma lamínula de microscópio. Um destaque maior deste tipo de aglomerado de gotas de emulsão sólida é feito na Figura 4.13 (direita) em que se tem um pequeno agregado de gotas.

### 4.1.3 Produção de Emulsão Dupla

Neste trabalho, produziram-se emulsões duplas utilizando-se de dispositivos construídos a partir de tubos capilares de vidro como os da Figura 2.11. O dispositivo é basicamente o mesmo utilizado para a produção de emulsão simples, porém com a inclusão de um terceiro capilar de vidro, o qual apresenta diâmetro menor que os demais, e cuja localização é dentro do capilar externo de frente para a entrada do capilar de saída, como se observa na parte a) da Figura 4.14. O capilar mais fino do dispositivo foi utilizado para o bombeamento da fase interna. Este capilar mais fino foi obtido utilizando-se de um extensor de pipetas caseiro, que constitui-se basicamente de um sistema que aquece o capilar de vidro e alonga-o ao mesmo tempo.

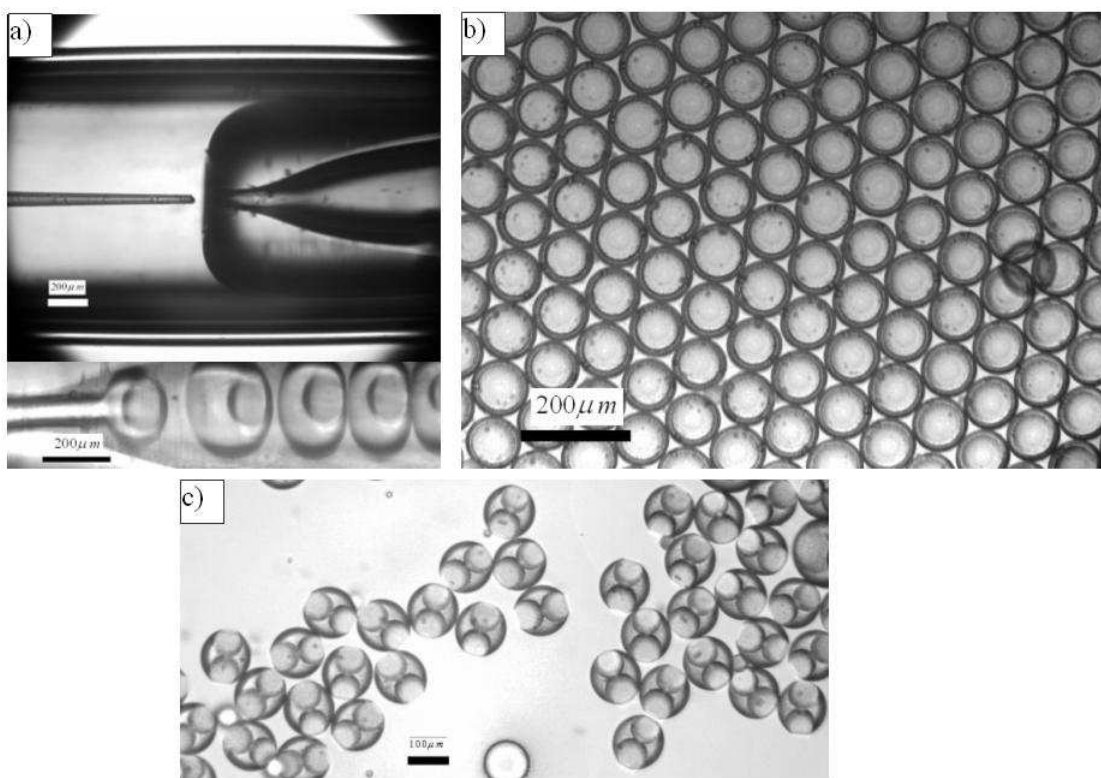


Figura 4.14: a) Dispositivo para emulsão dupla construído a partir de tubos capilares de vidro. No detalhe, a produção das gotas. b) Exemplo de emulsão dupla produzida do tipo água / óleo (no caso, dodecano) / água + glicerina. c) Outro tipo de emulsão dupla onde foram formadas duas gotas da fase interna.

Para a produção da emulsão dupla apresentada na Figura 4.14 utilizou-se como a fase interna apenas água, como fase intermediária uma solução de dodecano e Span

80 (2% m/m) e, como fase externa, uma solução de água e SDS na concentração equivalente à CMC/10.

Observa-se que a produção de emulsão dupla abre um caminho para várias aplicações, tal como encapsulamento de soluções e liberação controlada de substâncias. Entretanto o procedimento de produção tanto do dispositivo quanto da emulsão foi mais complexo. Além disso, neste caso exigiu-se um maior controle das vazões para se produzir emulsões de boa qualidade. Trabalhos futuros envolvendo esses sistemas demandam de um sistema de bombeamento com um controle das vazões mais preciso como, por exemplo, bombas de seringa.

## 4.2 Dispositivo de Lâminas de vidro

### 4.2.1 Produção de Emulsão Simples

O dispositivo utilizado até agora para a produção de emulsão simples e partículas sólidas, apresentou uma boa eficiência, além de ser de baixo custo e de fácil construção. Entretanto, este tipo de dispositivo tem limitações quanto às possibilidades de variação de configurações, ou seja, este tipo de dispositivo torna-se inviável, por exemplo, quando se deseja construir configurações que não envolvam vazões de fluidos concêntricas, como um tipo de configuração com ramificações. Além disso, para a construção de dispositivo para emulsão dupla, seria necessário tubos capilares de tamanhos diferentes e de um extensor de pipetas, o que complicaria e encareceria o processo de produção da emulsão. Dessa forma, torna-se viável a construção de um outro tipo de dispositivo que não dependa de tubos capilares de vidro. Pensando nisso, construiu-se um dispositivo que é basicamente feito através da corrosão de canais em uma lâmina de microscópio, utilizando ácido fluorídrico, que é colada com cola epóxi (araldite) sobre outra lâmina [13]. Uma das vantagens deste tipo de dispositivo é sua versatilidade em relação à orientação dos canais. O procedimento para construção deste dispositivo foi detalhado na metodologia. Contudo, é preciso conhecer os parâmetros para a sua construção tal como tempo de corrosão do vidro, qualidade dos canais, influência da parafina preenchendo os canais e também o processo de colagem.

Para construir o dispositivo é necessário fazer a corrosão da lâmina utilizando ácido fluorídrico (HF). Para tanto, fez-se a análise dessa corrosão preparando-se quatro soluções do ácido com concentrações variadas (4% m/m a 20,32% m/m), de modo que se pudesse analisar o efeito de diferentes concentrações e tempo de exposição das

lâminas de vidro nestas soluções, na profundidade e no perfil do canal obtido. Para isso, mergulharam-se lâminas previamente preparadas, nas diferentes concentrações de ácido fluorídrico, sendo que este preparo consiste em recobrir as lâminas com fita adesiva, deixando um sulco de cerca de 300  $\mu\text{m}$  de largura através do qual o ácido fluorídrico possa corroer o vidro, produzindo assim um canal. Os tempos de corrosão variaram de 12 a 600 minutos e estão apresentados na Tabela 4.1

Para a solução com concentração de ácido fluorídrico de 20,08% m/m fez-se um teste em que uma lâmina preparada foi exposta ao ácido fluorídrico durante 32 minutos sob constante agitação da lâmina.

Tabela 4.1: Concentrações de ácido fluorídrico em que se fez corrosão da lâmina em dado intervalo de tempo. Espaço marcado com x indica que houve exposição de lâmina naquela combinação de tempo e concentração. (\* sob agitação)

Tempo de corrosão da lâmina (minutos)	Concentração de ácido fluorídrico			
	4.03%	8.11%	20.08%*	20.32%
12				X
32		X	X	X
51	X			
91	X	X		X
180				X
280	X	X		
480	X	X		X
600	X	X		X

Os respectivos dados de profundidade e largura dos canais obtidos pela corrosão do ácido foram obtidos através do perfilômetro e apresentados na Figura 4.15. Assim, pode-se fazer uma análise comparativa entre as diferentes concentrações para se escolher aquela que forneça o perfil desejado, que no caso deste dispositivo, consiste em corroer a lâmina aumentando a profundidade rapidamente e não aumentar demais a largura do canal.

Nas partes (b) e (c) da Figura 4.15 observa-se que para tempos de exposição ao ácido maiores que 280 minutos com 8,11% m/m de HF e tempos maiores que 91 minutos para 20,32% m/m de HF, a profundidade do canal excede a capacidade de análise do perfilômetro, permitindo ter uma idéia apenas da largura do canal.

Embora os canais sejam bem rasos, nota-se que a velocidade de corrosão aumenta com a concentração de ácido fluorídrico. Além disso, nota-se que para todos os tempos de corrosão, ocorre um considerável alargamento do canal, principalmente na

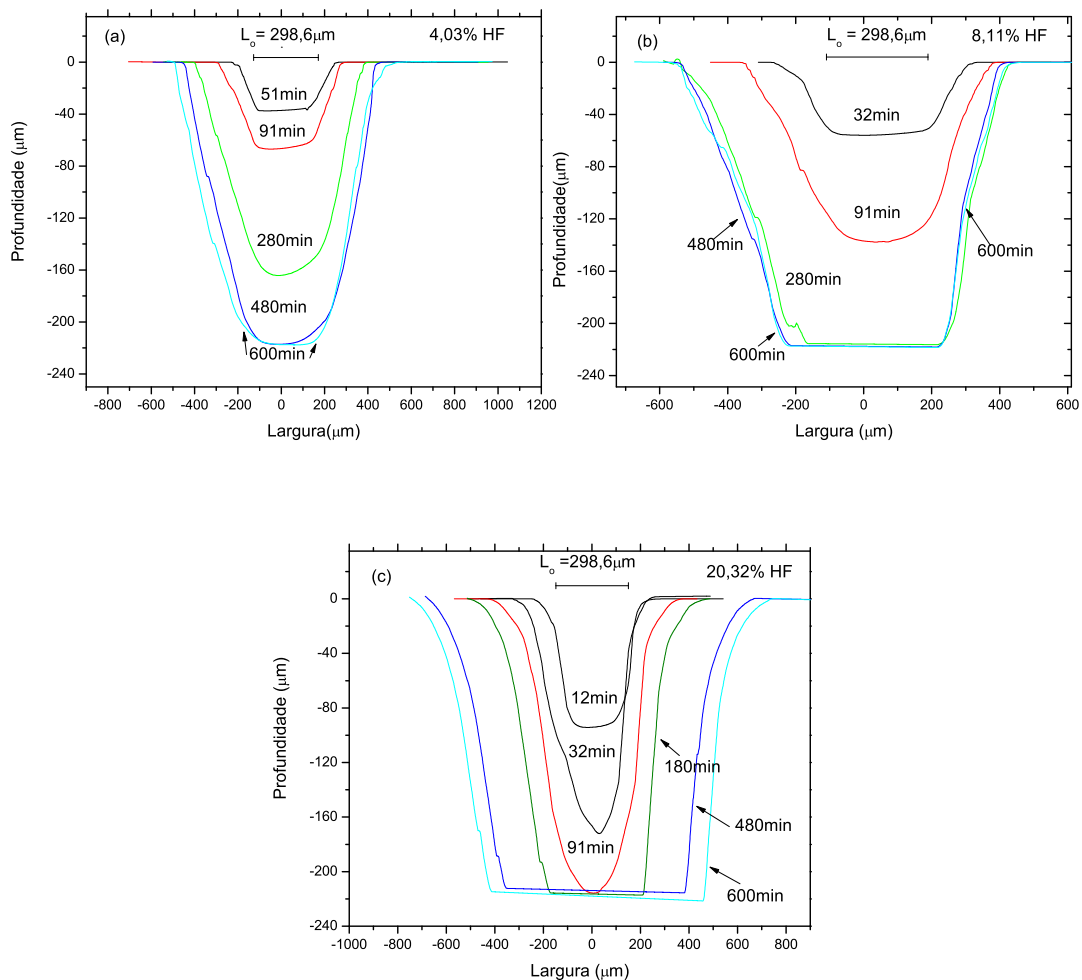


Figura 4.15: Perfil dos canais obtidos pela corrosão das lâminas por ácido fluorídrico nas concentrações de 4,03% m/m em (a) 8,11% m/m em (b) e 20,32% m/m em (c) com diferentes tempos de permanência na solução.  $L_o$  é a largura inicial do sulco feito na fita adesiva.

região mais próxima da superfície já que é a região mais sujeita à ação de HF que não reagiu com o vidro, observa-se ainda que parte do ácido entra na região entre a fita adesiva e o vidro, favorecendo a corrosão nesta região.

Analisando a dependência da profundidade do canal com a concentração do ácido, fixou-se o tempo de 91 minutos e fez-se o perfil dos canais para diferentes concentrações do ácido, como apresentado na Figura 4.16, da qual se observa claramente que quanto maior a concentração, maior é a profundidade do canal. Além disso, há um considerável aumento da largura do canal. Entretanto, este alargamento é aproxi-

madamente o mesmo para todas as concentrações, então este efeito praticamente não depende da concentração de HF.

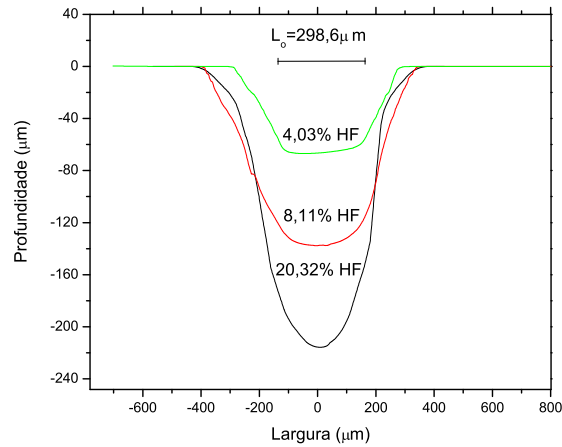


Figura 4.16: Profundidade e largura dos canais obtidos pela corrosão das lâminas por ácido fluorídrico nas concentrações de 4,03% m/m, 8,11% m/m e 20,32% m/m e expostas nas respectivas soluções por 91 minutos.  $L_o$  é a largura inicial do sulco feito na fita adesiva.

Analogamente ao caso anterior, pôde-se fazer a mesma análise para o tempo de 480 minutos de exposição das lâminas em diferentes concentrações de ácido fluorídrico, como apresentado na Figura 4.17. Entretanto, como neste caso ajustou-se o

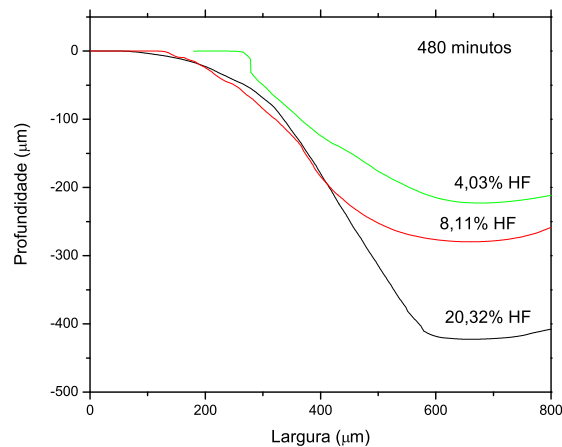


Figura 4.17: Profundidade dos canais obtidos pela corrosão das lâminas por ácido fluorídrico nas concentrações de 4,03% m/m; 8,11% m/m e 20,32% m/m e expostas nas respectivas soluções por 480 minutos.

perfilômetro para se observar maiores valores de profundidade, conseqüentemente os

perfis de largura dos canais não são apresentados devido à incapacidade do sistema de fazer tal leitura para tais profundidades do canal, no entanto, pode-se ainda perceber que para o caso em que a lâmina de vidro foi exposta a uma concentração maior, a profundidade alcançada foi maior para o mesmo tempo em relação às outras concentrações.

Analisou-se ainda se o efeito de agitação da lâmina de vidro na solução de ácido fluorídrico provocaria alguma modificação relevante no perfil de profundidade e largura do canal, desse modo colou-se uma lâmina na solução com concentração de 20,32% m/m e outra na solução de 20,08% m/m sendo que a lâmina exposta à última solução ficou em constante agitação. As lâminas expostas a estas duas concentrações permaneceram nelas por um tempo de 32 minutos. O perfil de profundidade e largura dos canais obtidos em ambos os casos está representado na Figura 4.18.

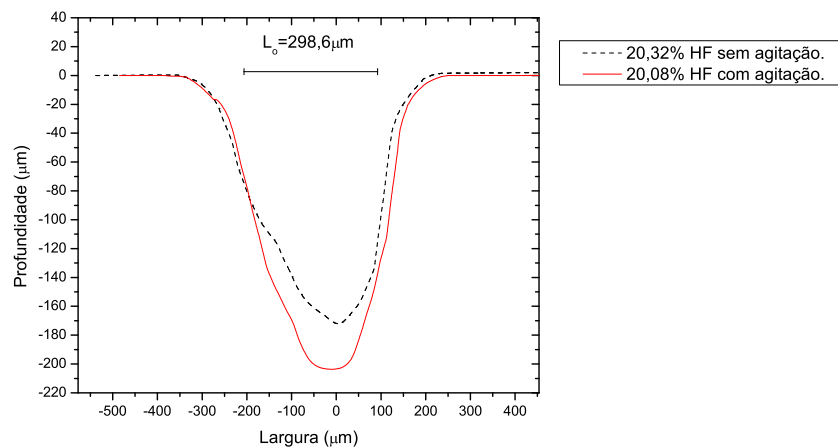


Figura 4.18: Profundidade e largura dos canais obtidos pela corrosão das lâminas por ácido fluorídrico nas concentrações de 20,08% m/m (com agitação da lâmina) e 20,32% m/m (sem agitação da lâmina) durante 32 minutos.  $L_o$  é a largura inicial do sulco feito na fita adesiva.

Constata-se na Figura 4.18 que a profundidade alcançada no canal em que houve agitação da lâmina foi ligeiramente maior (cerca de 20%), isso devido provavelmente ao fato de que ao se ocorrer a corrosão, há o surgimento de um precipitado que pode atrapalhar o contato do ácido com a superfície exposta do vidro, por outro lado, se há a agitação da lâmina tal fato é minimizado. Em relação à largura do canal, não se nota diferença.

Como se observou na Figura 4.16, não só a largura e profundidade do canal mudam, mas também o seu formato geral. Verifica-se ainda que a largura do fundo dos

canais é mais estreito do que no topo, fato que ocorreu para todas as concentrações, afinal, a superfície da lâmina está mais sujeita à ação de HF do que o fundo do canal. Porém, deve-se considerar o fato que uma solução mais concentrada produz canais mais fundos em tempos iguais em relação a uma solução menos concentrada. Analisou-se, então, qual é a velocidade de corrosão para cada uma das concentrações utilizadas, pois o aumento exagerado da largura dos canais não é desejável já que deforma o formato esperado de um canal retangular ou quadrado. Para isso, em cada concentração mediu-se a profundidade máxima atingida para um dado tempo e calcula-se a velocidade de corrosão do canal dividindo-se a profundidade pelo tempo de exposição à solução. Desse modo o gráfico correspondente está representado na Figura 4.19.

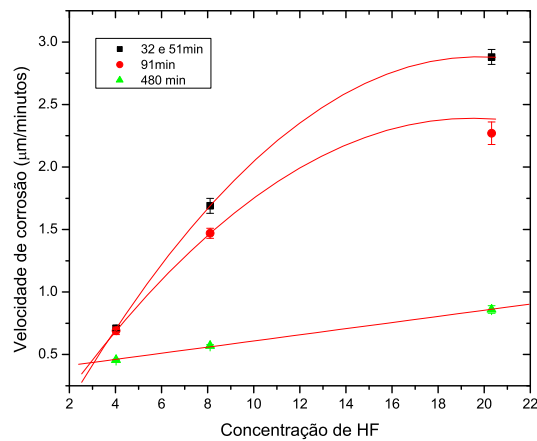


Figura 4.19: Velocidade média de corrosão em função da concentração de ácido fluorídrico para três diferentes faixas de tempo de exposição da lâmina à solução. As linhas contínuas são usadas apenas para indicar o comportamento dos pontos.

Desta figura observou-se que a curva correspondente aos 480 minutos de corrosão é bem linear. Por outro lado, para tempos menores observa-se um considerável desvio indicando que a velocidade de corrosão não é exatamente linear. Provavelmente a velocidade de corrosão sofre uma diminuição, após um certo tempo, devido em parte à formação do precipitado que dificulta a chegada de ácido novo à região a ser corroída e pelo fato de que com o tempo forma-se um canal, cujo fundo fica menos exposto ao HF. Porém, após um certo tempo consideravelmente grande, este efeito deve se estabilizar alcançando assim uma velocidade constante, o que justificaria a relação linear para tempos grandes.

Pode-se ainda analisar para cada uma das concentrações anteriores, como a profundidade do canal varia com o tempo, ou seja, para uma dada concentração de

ácido fluorídrico utilizada, para cada tempo de exposição da lâmina à solução anotou-se a profundidade máxima alcançada. Desse modo, fazendo o mesmo para os intervalos de tempo utilizados até agora gerou-se uma seqüência de dados que fornecem gráficos como os apresentados na Figura 4.20.

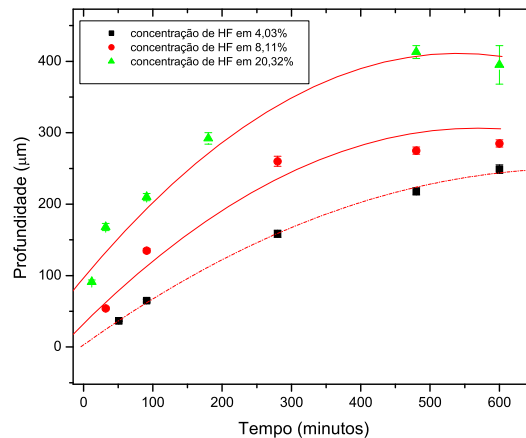


Figura 4.20: Profundidade do canal em função do tempo de exposição da lâmina de vidro na solução de ácido fluorídrico para diferentes concentrações. As linhas contínuas são usadas apenas para indicar o comportamento dos pontos.

Observa-se na Figura 4.20 que para todas as concentrações de ácido utilizadas a profundidade aumenta com o tempo de exposição da lâmina na respectiva solução, como de fato era esperado. Além disso, nota-se também que a variação da profundidade com o tempo não é perfeitamente linear, isso devido ao fato de que para tempos muito longos uma parte do ácido fluorídrico já teria reagido além do fato de que com a formação do precipitado a área de contato entre o vidro e o ácido pode ser ligeiramente diminuída e também com o aumento significativo da profundidade do canal a renovação do ácido em contato com o fundo deste pode ser prejudicada já que o sistema estava em repouso durante a corrosão.

Para a construção dos dispositivos de microfluídica utilizando a corrosão no vidro trabalhou-se com profundidades em torno de  $100 \mu\text{m}$ , o que motivou a utilização de soluções de ácido fluorídrico o mais concentrada possível, pois como se conclui dos gráficos anteriores, para concentrações maiores do ácido, obtém-se uma dada profundidade com menor alargamento em relação à corrosão feita por concentrações menores de HF. Este procedimento foi adotado, já que para os dispositivos que se construiu neste trabalho, já se parte de uma largura consideravelmente alta do sulco feito na fita adesiva de cobertura da lâmina. Porém, futuramente espera-se trabalhar com a litografia

para a produção dos canais, de modo que será ainda mais importante o conhecimento do perfil de profundidade para diferentes concentrações.

Para se determinar o tempo de exposição necessário para se produzir um canal com profundidade em torno de 100 micrometros, preparou-se uma série de lâminas com sulco inicial na fita adesiva de aproximadamente  $430 \mu\text{m}$ , que foram expostas ao HF a 40% m/m por diferentes intervalos de tempo. Depois se analisou a profundidade no perfilômetro. A relação entre profundidade e tempo de exposição do canal ao ácido é apresentada na Figura 4.21.

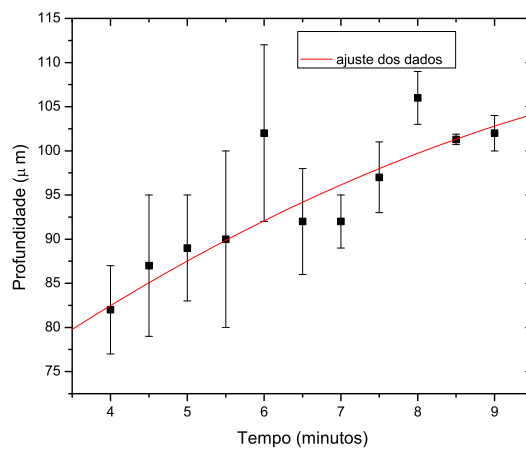


Figura 4.21: Profundidade do canal com o tempo de exposição ao ácido fluorídrico 40% m/m.

Neste gráfico da Figura 4.21 observa-se que as barras de erro são bem consideráveis, já que estão representando as irregularidade do fundo do canal que foram maiores do que nas concentrações menores de ácido fluorídrico. Além disso, o corte feito na fita adesiva apresenta variações de largura entre uma amostra e outra, o que também pode influenciar. Entretanto, pôde-se obter uma boa relação entre tempo de exposição ao ácido e profundidade do canal utilizando estes dados. Assim, para se correr as lâminas utilizou-se este gráfico para estabelecer o tempo de imersão da lâmina, necessário para obter uma dada profundidade.

Seguindo o procedimento apresentado na metodologia relacionada à construção de um dispositivo utilizando corrosão no vidro, construíram-se dispositivos como o apresentado na Figura 4.22.

Além da configuração apresentada na Figura 4.22 pode-se fazer inúmeras outras, o que é uma das vantagens deste tipo de dispositivo. Um exemplo de configuração utilizada neste trabalho é apresentada na Figura 4.23 em que se pode ver com mais



Figura 4.22: Dispositivo construído a partir da corrosão no vidro.

detalhes como fica uma lâmina corroída.

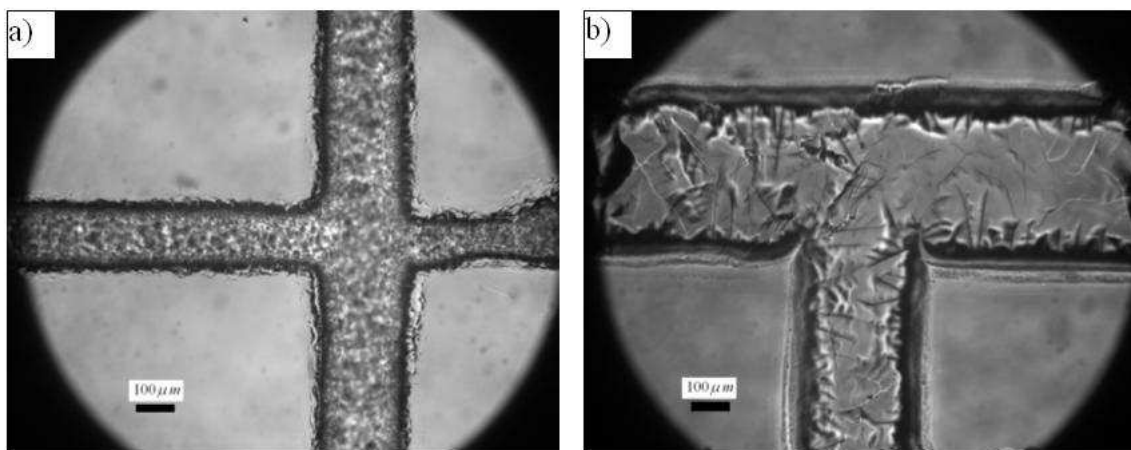


Figura 4.23: Duas configurações de canais corroídos em lâmina de vidro. Em a) um entroncamento em cruz e em b) um entroncamento em forma de T.

Para cada configuração de canal, as fases contínua e dispersa são bombeadas de forma diferente, como na parte a) da Figura 4.23 em que a fase dispersa vem do canal da direita e sai pelo canal da esquerda juntamente com a fase contínua que vem dos canais de cima e de baixo. Por outro lado, na parte b) desta figura a fase dispersa vem de baixo para cima encontrando a fase contínua que vem pelo canal perpendicular ao primeiro e que vai da esquerda para a direita na foto acima. Com o objetivo de caracterizar os canais produzidos, fez-se uma imagem por microscopia eletrônica de varredura de um dos canais como pode ser visto na Figura 4.24.

Tanto na Figura 4.24 quanto na Figura 4.23 pode-se perceber que o fundo dos

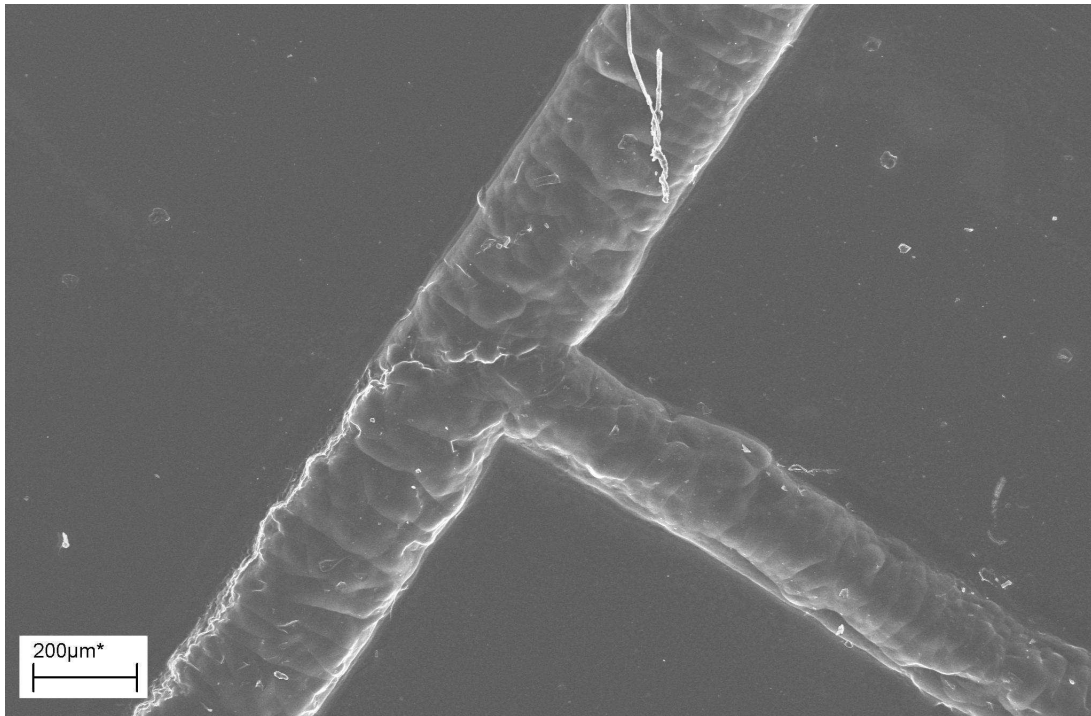


Figura 4.24: Imagem por microscopia eletrônica de varredura de um canal em forma de T.

canais apresentaram uma rugosidade considerável, entretanto, percebe-se que os canais possuem contornos bem definidos e profundidade média regular.

Até agora, analisou-se apenas o processo de corrosão do vidro e o perfil dos canais, porém, para se construir o dispositivo deve-se preencher os canais com parafina, depois passar uma fina camada de araldite sobre as lâminas para se colar e por fim retirar a parafina para se utilizar o dispositivo. Desse modo, é importante verificar como ficam os canais após a retirada da parafina. Para tanto, na Figura 4.25 vê-se um corte de um dispositivo como aquele apresentado na Figura 4.22 em que o corte passa pelos três canais que se dirigem para o entroncamento, ou seja, dois canais da fase contínua e um central por onde passa a fase dispersa.

Na Figura 4.25 é possível visualizar como os canais ficam após ser retirada a parafina, observa-se também a fina camada de araldite entre as lâminas superior, em que estão corroídos os canais, e a lâmina inferior. Podemos ainda ter mais informação destes canais analisando as imagens da Figura 4.26 onde se dá mais destaque para a entrada dos canais.

Nesta Figura 4.26, observa-se com mais detalhes como fica o sistema quando pronto para produzir emulsão. No lado direito desta figura verifica-se a ocorrência de

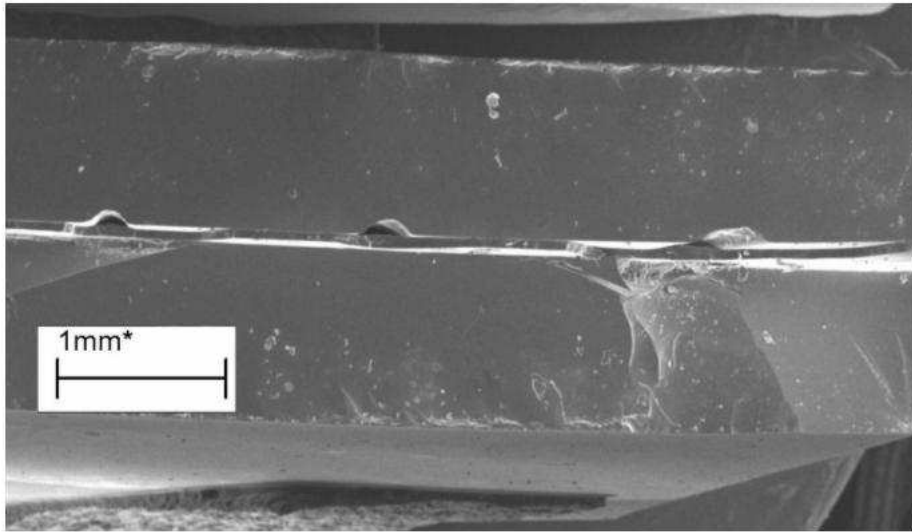


Figura 4.25: Imagem por MEV destacando um corte que apresenta três canais.

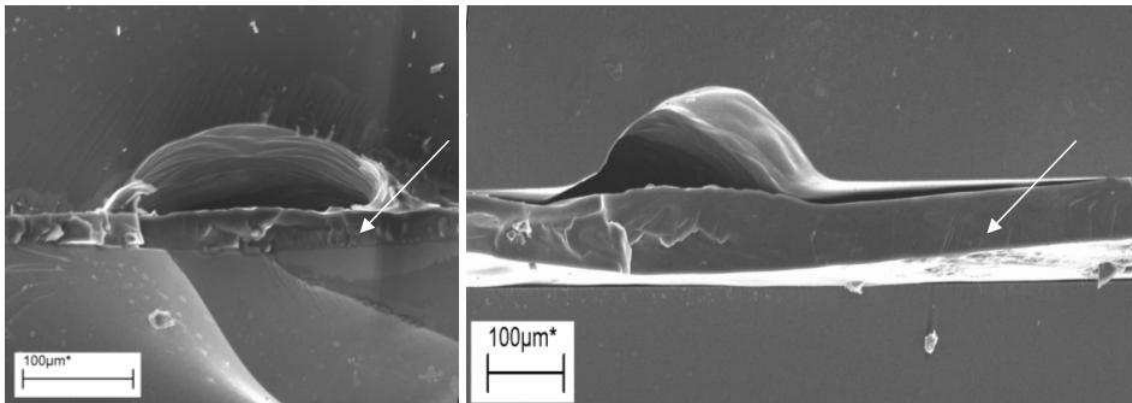


Figura 4.26: Imagem por MEV destacando a entrada de dois canais. Apresentando ainda a camada de araldite entre as duas lâminas de vidro (setas).

um descolamento entre a lâmina superior e a camada de araldite, característica que de fato pode ocorrer, porém pouco frequente. Este descolamento pode ter sido criado no momento em que se preparou a lâmina para análise no MEV. Outra característica que se observa nesta figura é que embora o canal seja preenchido com parafina antes de ser colado à outra lâmina, após ser limpo, verifica-se que logo abaixo do canal a camada de araldite é um pouco mais espessa que nas regiões fora do canal, ou seja, a araldite está entrando um pouco para dentro deste. Na Figura 4.27 é possível verificar a superfície de araldite que compõe o fundo do canal, que apresenta-se ligeiramente mais rugoso, já que nesta região, a araldite fica em contato com a parafina durante a colagem. Por outro

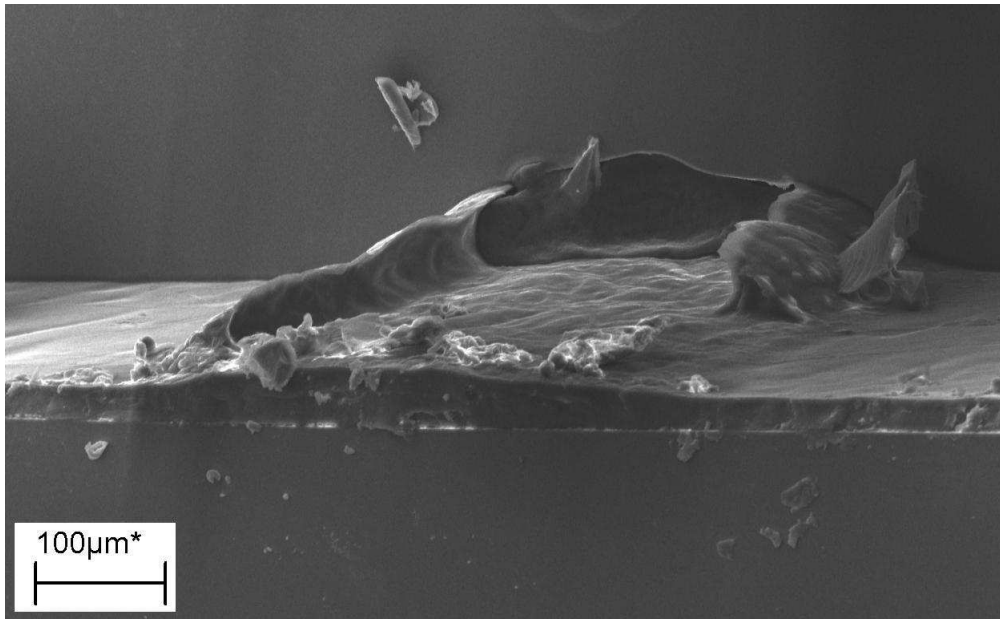


Figura 4.27: Imagem por MEV destacando a entrada de um canal e a camada de araldite entre as lâminas.

lado, a araldite que fica entre as lâminas de vidro torna-se bem mais lisa. Também se vê a formação de regiões mais altas nas laterais do local onde estava o canal, indo desde a região descoberta até para dentro do canal. Esta formação provavelmente se deve a restos de parafina que não é totalmente retirada dos canais, já que para sua retirada, utiliza-se apenas o processo de aquecimento e bombeamento de ar pelos canais. Para verificar se há parafina no canal, escolheu-se um dispositivo já usado e separou-se a lâmina corroída da lâmina de cobertura de modo a ser possível analisar no perfilômetro o perfil do canal antes e depois de se limpá-lo com clorofórmio. Assim, a Figura 4.28 apresenta os perfis de um canal antes e depois de limpar ao máximo a parafina dos canais com clorofórmio.

Como era esperado, a Figura 4.28 constata que de fato, mesmo após a limpeza do canal bombeando ar, ainda sobra um pouco de parafina. Provavelmente a parafina entre nas imperfeições dos canais como irregularidades e locais onde se corroeu mais do que em outros, tornando de certa forma, o canal mais uniforme. Por outro lado, pode haver contaminação em sistemas cujo solvente seja compatível com a parafina.

Observa-se na Figura 4.29 que ao se preencher um canal com parafina ele não fica totalmente preenchido já que, no caso ideal de preenchimento do canal, a curva do gráfico da esquerda nesta figura deveria ser uma reta na horizontal, fato que se deve ao grau de afinidade da parafina pelo vidro. Observa-se que este efeito de não

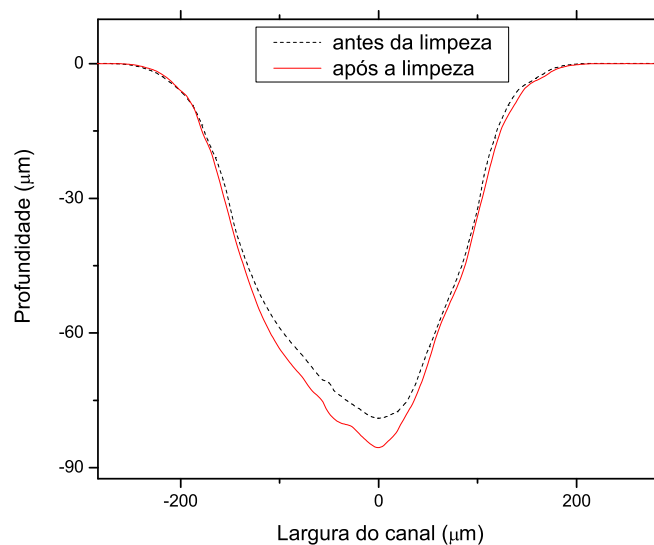


Figura 4.28: Perfil de um canal antes e depois de ser limpo com clorofórmio. Ambos os perfis foram feitos na mesma linha.

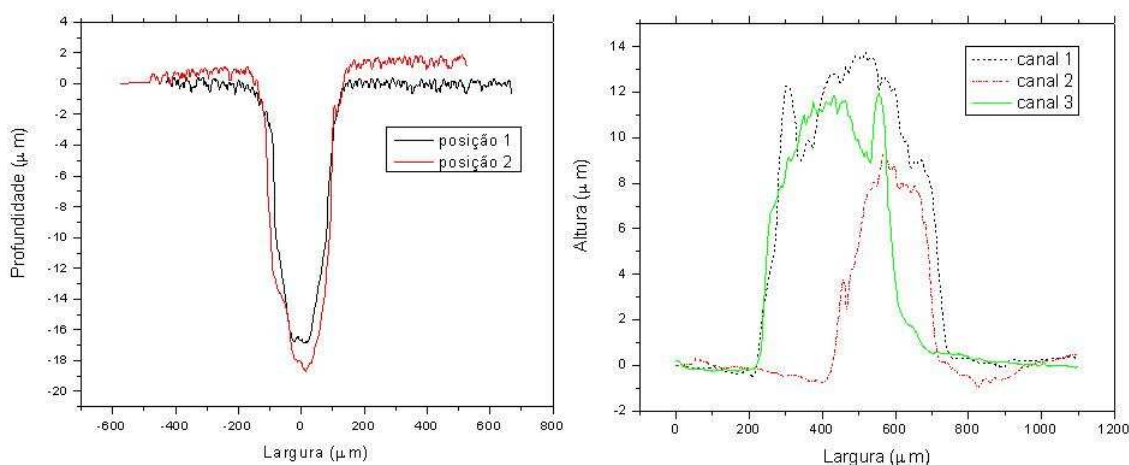


Figura 4.29: Na esquerda: perfil de um canal preenchido com parafina e à direita tem-se o perfil da superfície da araldite na região abaixo do canal.

preenchimento completo do canal por parafina permite a entrada de araldite dentro do canal. Este é um resultado importante quando se pensa em precisão na profundidade do canal, já que como se vê da mesma figura a araldite chega a atingir cerca de  $13 \mu\text{m}$  para dentro do canal.

Embora as regiões dos canais analisadas nos gráficos da esquerda e direita da figura não sejam as mesmas, a profundidade no gráfico da esquerda e a altura no gráfico da direita alcançam valores próximos. Do gráfico da direita desta figura ainda

se verifica que o fundo do canal não fica bem liso, embora a araldite que fica fora da região dos canais e entre as lâminas de vidro apresente uma superfície bem uniforme, como se vê na Figura 4.30. Logo, atribui-se a rugosidade da araldite dentro dos canais à parafina que os preenchia.

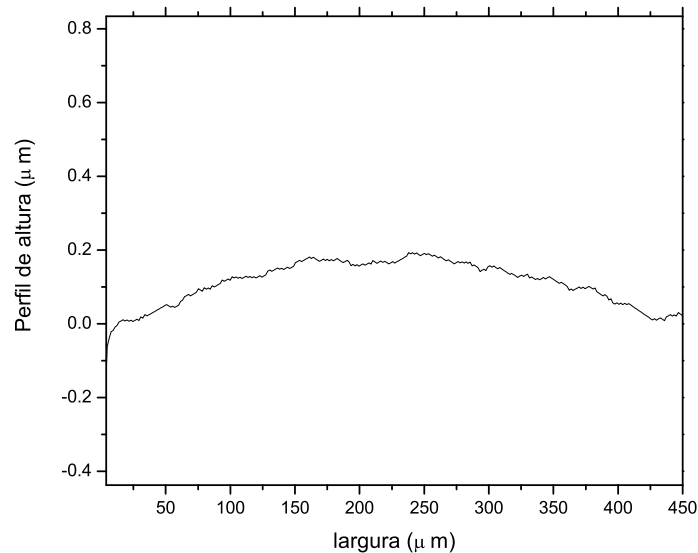


Figura 4.30: Perfil da superfície da camada de Araldite que estava fora da região dos canais de um dado dispositivo.

Com os dados apresentados acima é possível construir um dispositivo de boa qualidade como aquele apresentado na Figura 4.22. Para se produzir emulsões utilizando estes dispositivos utilizou-se como a fase dispersa apenas água e como fase contínua a solução de óleo mineral com Span 80 (5% m/v), sendo esta uma boa concentração de surfactante para estabilizar a emulsão de água em óleo [15]. Verificou-se que estes dispositivos foram mais apropriados para preparar emulsões inversas, ou seja, de água em óleo, uma vez que a parafina, por ser hidrofóbica, torna o canal também hidrofóbico, favorecendo assim a produção desse tipo de emulsão. Isso faz desses dispositivos uma opção atraente para a produção de emulsões inversas, uma vez que, para usar dispositivos usando capilares de vidro com essa finalidade, é necessário um tratamento dos capilares com, por exemplo, metoxisilanos.

Para a produção de emulsão simples a partir de dispositivos com canais em lâminas de vidro, testou-se quatro configurações de canais, sendo eles em forma de "Y", em forma de "T", e configurações mais complexas, tal como aquela que apresenta três canais em forma de cruz porém com canais oblíquos e outra configuração com canais em forma de cruz com ângulos retos.

Na Figura 4.31 tem-se um dispositivo cujo entroncamento está em forma de Y e na Figura 4.32 as gotas de emulsão coletadas (monodispersas). A distribuição de tamanho das gotas coletadas está apresentada na Figura 4.33 que apresenta a frequência com que uma dada faixa de diâmetros de gotas aparece na emulsão.

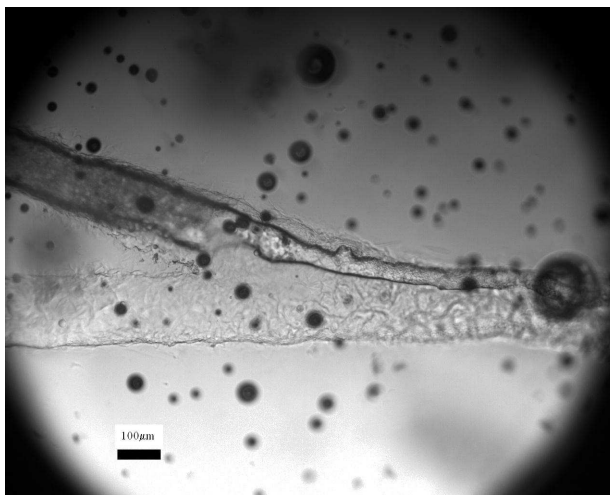


Figura 4.31: Dispositivo construído a partir da corrosão no vidro. Configuração do canal em forma de Y.

O histograma da Figura 4.33 demonstra que é possível produzir emulsão de baixa dispersão de tamanho utilizando este tipo de dispositivo. Observou-se para a emulsão coletada, apresentada na Figura 4.32, um diâmetro médio de  $(93 \pm 1) \mu\text{m}$  e um desvio padrão de apenas  $2 \mu\text{m}$  ( $\sigma/d \approx 2\%$ ) o que indica a regularidade de tamanho das gotas similar à observada nos dispositivos usando capilares de vidro, sendo este um resultado melhor do que outros encontrados na literatura [6]. Espera-se que seja possível produzir emulsões menores que as obtidas usando tubos capilares reduzindo o tamanho dos canais.

Outro tipo de configuração de canais consiste na disposição em forma de T, ou seja, tem-se um canal pelo qual passa a fase contínua e, perpendicular a este, tem-se outro canal pelo qual flui a fase dispersa. Nesse dispositivo formam-se as gotas pela ação da fase contínua em apenas um lado da fase dispersa, como pode ser observado na seqüência de fotos apresentada na Figura 4.34 que apresenta o entroncamento em forma de T do dispositivo e o momento em que ocorre o destacamento de uma gota no entroncamento.

A formação de gotas nesses dispositivos segue o mesmo mecanismo observado usando capilares de vidro [6], ou seja, as forças de tensão interfacial impedem o desta-

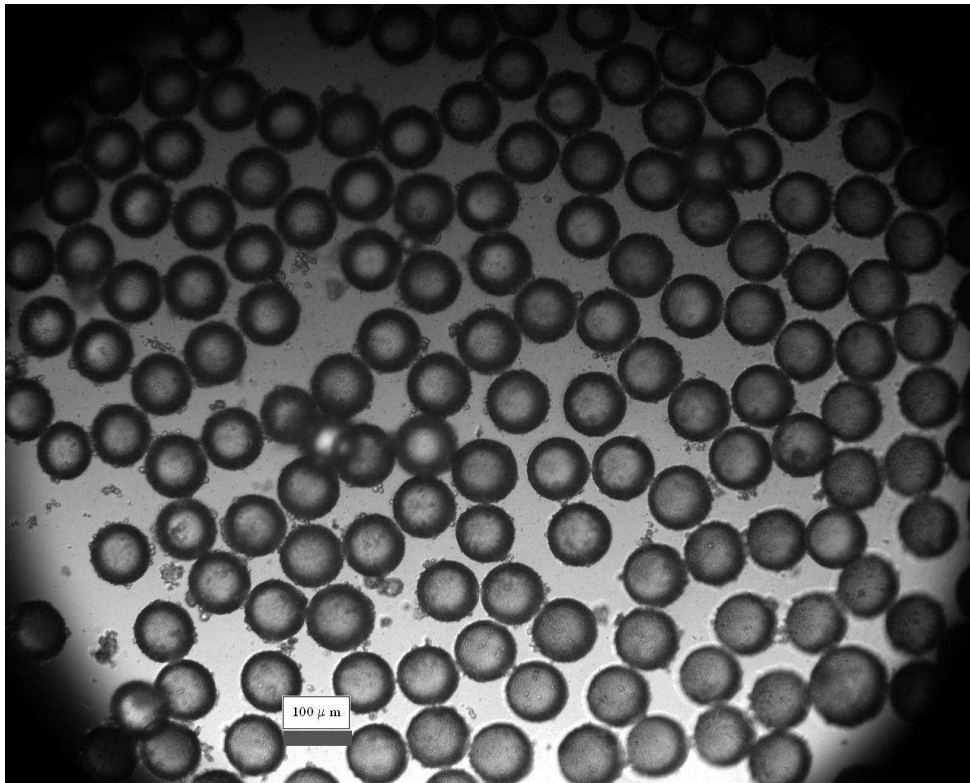


Figura 4.32: Emulsão de água em óleo com Span 80 (5% m/v) produzida a partir do dispositivo apresentado na Figura 4.31.

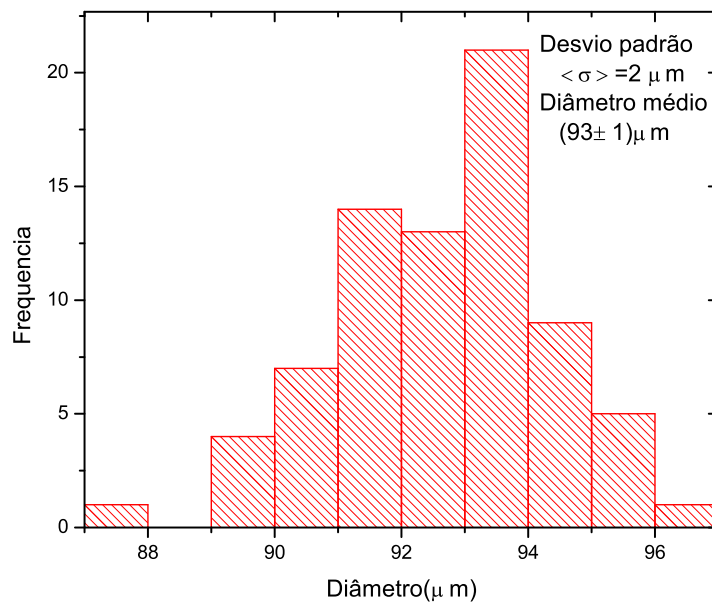


Figura 4.33: Histograma do diâmetro das gotas de emulsão do tipo água em óleo com Span 80 (5% m/v).

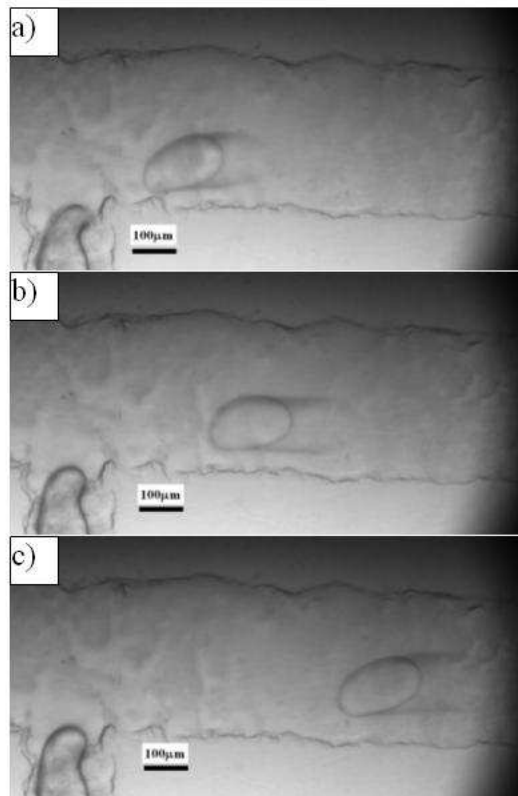


Figura 4.34: Canal em forma de T onde se observa uma gota recém formada em a) e em instantes posteriores como em b) e c).

camento da fase dispersa em gotas até o ponto em que a força devido à tensão de cisalhamento torna-se maior. Porém a gota não cresce em torno de um capilar de diâmetro fixo, mas ao longo do fluxo da fase dispersa, que muda o diâmetro e apresenta retrações após o destacamento da gota.

Utilizando um dispositivo como aquele apresentado na Figura 4.34, fez-se também uma nova verificação da dependência do diâmetro das gotas com a razão entre as vazões das fases contínua,  $Q_c$ , e dispersa,  $Q_d$ , variando, principalmente, a vazão da fase dispersa. Para calcular as vazões, em cada experimento coletava-se uma amostra da emulsão para um dado tempo e pesava-se esta de modo a obter a massa da emulsão composta de gotas de água em óleo. Com o passar do tempo, as gotas de água se desestabilizam e evaporam de modo que, após nova pesagem, obteve-se a massa da fase contínua. De posse do valor das massas da emulsão e da fase contínua calculou-se a massa da fase dispersa. Sabendo o tempo de coleta da emulsão calculou-se as vazões. Para cada experimento, utilizando as fotos das gotas no próprio dispositivo, mediu-se as áreas das gotas. Dessa forma, construiu-se o gráfico do diâmetro das gotas *versus* razão das vazões, como apresentado na Figura 4.35.

Nota-se nesta figura que embora a razão da vazão da fase contínua pela vazão da

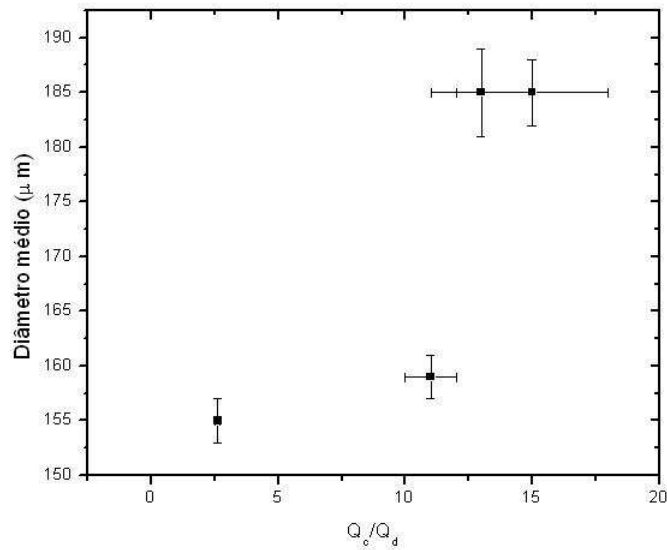


Figura 4.35: Diâmetro médio das gotas de água com a razão da vazão da fase contínua,  $Q_c$ , pela fase dispersa,  $Q_d$ , a qual é composta por óleo e Span 80 (5% m/v).

fase dispersa aumente, o diâmetro das gotas aumenta, o que é contrário ao esperado.

Outra geometria testada foi a de três canais convergentes ou em forma de cruz porém com canais oblíquos, como apresentado na Figura 4.36, na qual além da configuração do dispositivo se observa um instante de produção de emulsão em que há formação de um grande jato.

Além da formação do jato e da configuração dos canais onde ocorre o bombeamento das fases, observa-se ainda na Figura 4.36 o ponto em que ocorre a quebra do jato em gotas devido aos efeitos de instabilidade de Rayleigh-Plateau. Utilizando esta configuração de dispositivo, fez-se ainda a verificação da dependência do diâmetro médio das gotas com a razão entre as vazões das fases. Fazendo este procedimento para diferentes vazões, obteve-se o gráfico apresentado na Figura 4.37 através do qual se pode verificar que ao se aumentar  $Q_c/Q_d$  o diâmetro das gotas diminui de tamanho como era esperado, já que neste caso tem-se uma maior força de cisalhamento atuando sobre a fase dispersa.

Verifica-se assim da Figura 4.37 que é possível controlar o diâmetro médio das gotas da emulsão variando-se as vazões de modo adequado. Para este exemplo, observou-se que para razões menores das vazões (em torno de 3,1) obtém-se gotas cujos diâmetros alcançam 251  $\mu\text{m}$ . Por outro lado, para razões maiores (em torno de 21,4), obtém-se gotas com diâmetros menores que 100  $\mu\text{m}$ . Este resultado demonstra que é possível obter uma boa variação do diâmetro das gotas através do controle das vazões da fase contínua e dispersa.

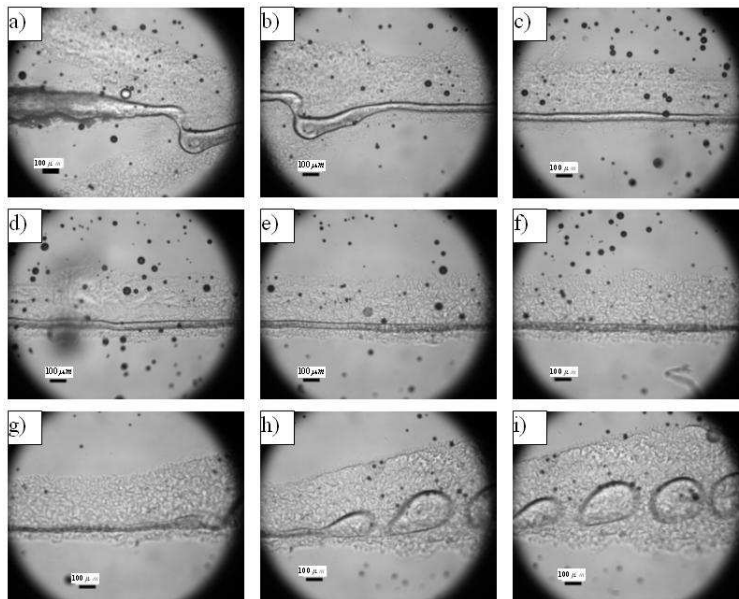


Figura 4.36: Regime de jato durante a produção de emulsão. Em a), o dispositivo com o canal central da fase dispersa e os dois canais laterais da fase contínua. De b) a i) tem-se o caminho do jato ao gotejamento, evidente em h) e i). Fase contínua com óleo mineral e Span 80 (5%*m/v*) e água como fase dispersa. Barra de escala de 100  $\mu\text{m}$ .

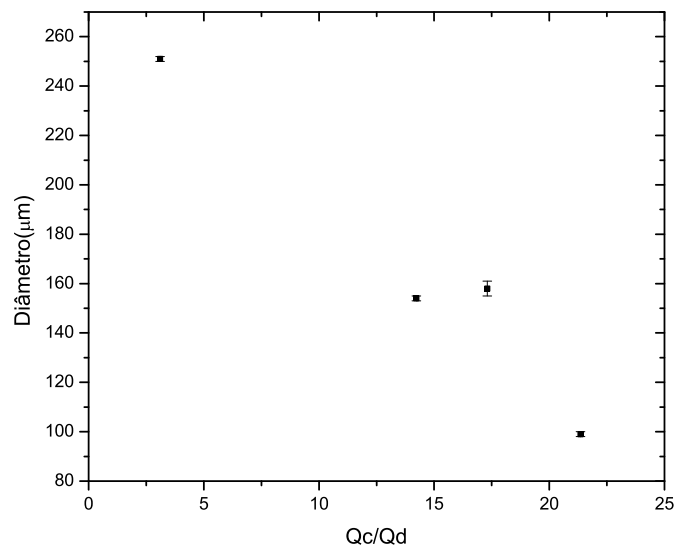


Figura 4.37: Diâmetro das gotas com a razão da vazão das fases contínua e dispersa,  $Q_c/Q_d$ .

Analogamente, o mesmo experimento foi feito utilizando-se um dispositivo na forma de cruz, Figura 4.38. O gráfico que apresenta a variação observada neste experimento está na Figura 4.39 que demonstra como o diâmetro médio das gotas produzidas

diminuiu com o aumento da razão da vazão da fase contínua pela fase dispersa.

Como esperado, novamente se obteve uma diminuição do diâmetro médio das gotas da emulsão produzida ao se aumentar a vazão da fase contínua, como se verifica na Figura 4.39, já que desse modo aumenta-se também a tensão de cisalhamento produzida pela fase contínua sobre a fase dispersa, induzindo assim a quebra de gotas menores. Verifica-se ainda que é possível obter gotas com diâmetros entre aproximadamente 140 e 310  $\mu\text{m}$  para dados valores de vazões. Os resultados foram ajustados pelo modelo de Umbanhowar [6], apresentado na seção 2.12, que prevê uma dependência do diâmetro das gotas com a vazão da fase contínua pela expressão  $d = a + b/Q_c$ , onde  $a$  e  $b$  são parâmetros de ajuste. Os dados para o dispositivo em cruz foram os que melhor se ajustaram a esse modelo.

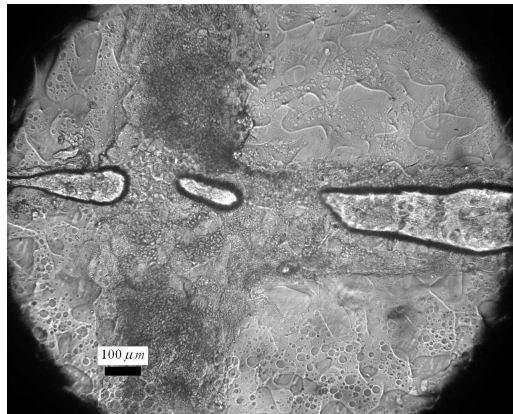


Figura 4.38: Configuração de canais em forma de cruz. Na imagem observa-se um canal de cima para baixo que se cruza com outro que passa da esquerda para a direita, sendo este o canal da fase dispersa e aquele que o atravessa é o canal da fase contínua. No canal da fase dispersa observa-se ainda três gotas passando pelo canal.

Das curvas de diâmetro das gotas em função da razão das vazões, apresentadas até agora, pôde-se constatar que é possível, através de dispositivos construídos utilizando microcanais no vidro, obter diferentes diâmetros de gotas dependendo das vazões utilizadas. Demonstrando que esse é um dispositivo com boas aplicações. Verificou-se ainda que é possível obter emulsão monodispersa através das quatro configurações de canais analisadas. Entretanto deve-se ressaltar que a construção de dispositivos com geometria em forma de "Y" e "T" foi mais simples em relação ao corte do sulco na fita adesiva. Por outro lado, a construção dos dispositivos em forma de cruz e em forma de cruz com canais oblíquos requer mais cuidado também em relação aos cortes na fita adesiva que devem ser mais finos e um cuidado especial deve ser

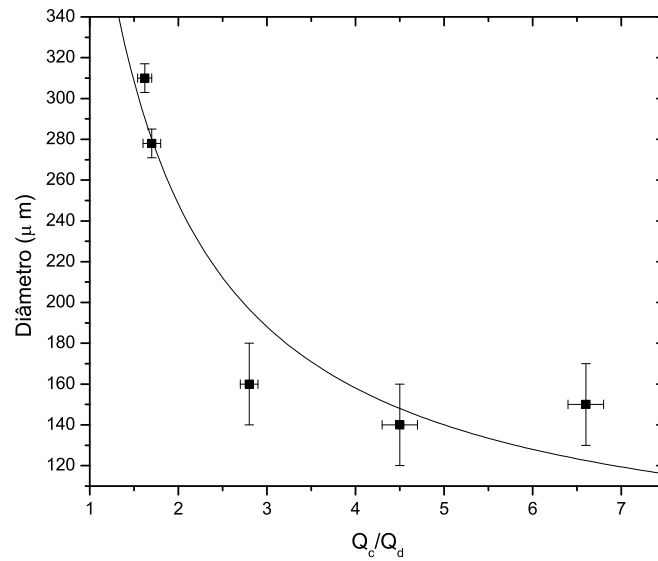


Figura 4.39: Diâmetro médio das gotas de água com a razão da vazão da fase contínua pela vazão da fase dispersa composta por óleo e Span 80 (5% m/v). A linha contínua mostra o ajuste pelo modelo de Umbanhowar [6].

tomado para evitar que a fita se descole da lâmina durante o corte, principalmente nas regiões próximas ao entroncamento. Porém nos dispositivos em cruz obtém-se um maior controle dos regimes de jato e gotejamento, provavelmente devido ao fato de que nestas configurações a fase dispersa é envolvida por dois lados pela fase contínua (há dois canais por onde passa a fase contínua), o que provê uma tensão de cisalhamento sobre a fase dispersa mais uniforme.

Pela experiência adquirida durante os experimentos ficou claro que o sistema de bombeamento apresenta limitações no ajuste dos valores de vazões e também na faixa dos valores possíveis, o que poderia explicar os resultados anômalos observados nos gráficos de diâmetro das gotas *versus*  $Q_c/Q_d$ . Outro fator que poderia justificar essas anomalias vem do fato que os canais não apresentam uma profundidade uniforme. Isso pode ser evidenciado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 4.24) e também na Figura 4.36 onde o jato de fase dispersa apresenta um forte desvio na região de entroncamento e mudanças no seu diâmetro também nessa região.

## Capítulo 5

# Conclusão e Perspectivas

Neste trabalho, teve-se como objetivo produzir emulsões monodispersas e partículas sólidas micrométricas utilizando dispositivos de microfluídica. Além da utilização de dispositivos construídos a partir de tubos capilares de vidro, o domínio da técnica de construção de dispositivo utilizando corrosão de superfície do vidro foi estudada, já que permite trabalhar com maior variedade de configurações de canais.

Dos resultados apresentados, verificou-se que foi possível produzir emulsões com baixa dispersão de tamanhos das gotas e fazer a caracterização das emulsões produzidas a partir de dispositivos construídos utilizando tubos capilares de vidro. O diâmetro das gotas pôde ser controlado, dentro de um limite, variando as vazões das fases contínua e dispersa.

Utilizando-se ainda destes dispositivos, produziu-se partículas sólidas a partir da evaporação de solvente da fase dispersa de uma emulsão simples, gerando assim, partículas com tamanhos reduzidos. Além disso, as partículas sólidas de poliestireno produzidas apresentaram uma geometria consideravelmente esférica, porém apresentando rugosidades em sua superfície, o que deve ser consequência do processo de solidificação das gotas, já que para isto deve ocorrer a evaporação do clorofórmio. Percebe-se ainda que é possível controlar o diâmetro final das partículas sólidas controlando-se o diâmetro das gotas de emulsão produzidas.

A produção de emulsão simples utilizando dispositivos construídos a partir da corrosão em lâminas de vidro mostrou-se um método eficiente, simples e de baixo custo. Mesmo construindo os canais sem o uso de técnicas de litografia, foi possível construir canais com contornos bem definidos. A técnica de colagem das lâminas utilizando a cola epóxi (Araldite) também foi bem eficiente para as condições de utilização apresentadas. Pôde-se ainda produzir emulsão monodispersa utilizando diferentes configurações de canais além de ser possível obter controle do diâmetro das gotas variando-se as vazões

das fases contínua e dispersa, tal como no caso de dispositivos que utilizam-se de tubos capilares de vidro.

É nosso objetivo dar continuidade a este trabalho, aperfeiçoando e inovando a técnica de produção de emulsões. Dessa forma, embora o dispositivo construído através da corrosão em lâminas de vidro, utilizando-se de cola epóxi para colagem das lâminas, tenha apresentado bons resultados, para determinadas soluções, pode ocorrer reação entre esta e a cola, portanto, espera-se dominar a técnica de colagem química das lâminas, já que desta forma o dispositivo seria menos susceptível aos reagentes, além de se poder fazer o controle de hidrofobicidade dos canais mais facilmente. Espera-se ainda trabalhar com a técnica da litografia para a produção dos canais, já que desta forma, tem-se um controle mais preciso dos diâmetros e formatos dos canais.

# Referências Bibliográficas

- [1] A. C. Neto; *Elementos de Mecânica dos Fluidos; Equações Fundamentais. Conservação de Massa, Quantidade de Movimento e Energia.*
- [2] T. E. Faber; *Fluid Dynamics For Physicists*; Cambridge University Press; Cambridge, 2001.
- [3] B. S. Massey; *Mecânica Dos Fluidos*; 6a. Edição; Fundação Calouste Gulbenkian, 2002
- [4] M. Gugliotti; *A Química do Corpo Humano: Tensão Superficial nos Pulmões*; Química Nova na Escola, A Química do Corpo Humano, No 16, novembro 2002.
- [5] R. M. Pashley, M. E. Karaman; *Applied Colloid and Surface Chemistry*; John Wiley & Sons, West Sussex, 2004.
- [6] P. B. Umbanhowar, V. Parasad, and D. A. Weitz; *Monodisperse Emulsion Generated via Drop Break Off in a Coflowing Stream*; *Langmuir* 16, 347-351, 2000.
- [7] A. S. Utada, A. Fernandez-Nieves, H. A. Stone, and D. A. Weitz; *Dripping to Jetting Transitions in Coflowing Liquid Streams*; *Physical Review Letters* 99, 094502, 2007.
- [8] C. Cramer, P. Fisher, E. J. Windhab; *Drop formation in a co-flowing ambient fluid*; *Chemical Engineering Science* 59, 3045-3058, 2004.
- [9] A. S. Utada, E. Lorenceau, D. R. Link, P. D. Kaplan, H. A. Stone, D. A. Weitz; *Monodisperse Double Emulsions Generated from a Microcapillary Device*; *Science* Vol. 308, 22 April 2005.
- [10] H. C. Shum, J.-W. Kim, and D. A. Weitz; *Microfluidic Fabrication of Monodisperse Biocompatible and Biodegradable Polymersomes with Controlled Permeability*; *Journal of the American Chemical Society* 130 (29), 9543-9549, 2008.

- [11] Y.-H Lin, C.-H Lee and G.-B Lee; *A New Droplet Formation Chip Utilizing Controllable Moving-Wall Structures For Double Emulsion Applications*; IEEE/ASME Journal of Micro Electro Mechanical Systems, 2008.
- [12] Z.-J Jia, Q. Fang, and Z.-L. Fang; *Bonding of Glass Microfluidic Chips at Room Temperatures*; Analytical Chemistry, Vol. 76, 5597-5602, 2004.
- [13] A. Sayah, D. Solignac, T. Cueni, M.A.M.Gijs; *Development of novel low temperature bonding technologies for microchip chemical analysis applications*; Sensors and Actuators 84, 103-108, 2000.
- [14] T. Nisisako, S. Okushima and T. Torii; *Controlled Formulation of Monodisperse Double Emulsions in a Multiple-phase Microfluidic System*; Journal of The Royal Society of Chemistry, Soft Matter 1, 23-27, 2005.
- [15] F. O. Opawale and D. J. Burgess; *Influence of Interfacial Properties of Lipophilic Surfactants on Water-in-Oil Emulsion Stability*; Journal of Colloid and Interface Science 197, 142-150, 1998.