

UBIRAJARA PEREIRA DAS VIRGENS JUNIOR

PREPARAÇÃO DE EMULSÕES MICROMÉTRICAS DE
BAIXA POLIDISPERSÃO PELA EVAPORAÇÃO DE
COSSOLVENTES

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2011

Dedico este trabalho a minha família e amigos

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela minha vida. Agradeço também aos meus pais e irmãos pelo apoio que sempre me deram, por me incentivarem a sempre priorizar os estudos, desde a alfabetização à pós-graduação. Sem o apoio e a Enorme Paciência deles seria impossível chegar até aqui!

Também gostaria de agradecer aos meus professores, todos eles, por minha formação. Cada qual com suas qualidades e defeitos foram profissionais cruciais para minha no decorrer da minha vida, não apenas profissional, mas também cidadã.

Um agradecimento especial ao meu orientador Alvaro Vianna, pela paciência e profissionalismo, principalmente quando os experimentos não eram bem sucedidos, ou talvez fossem bem sucedidos de uma forma inesperada.

Agradeço aos meus amigos, todos, desde os amigos de infância aos mais recentes, que sempre me apoiaram em meu caminho, seja com uma palavra de incentivo, um puxão de orelha ou uma cerveja, afinal ninguém é de ferro! Dentre eles gostaria de agradecer meus colegas de pós-graduação, afinal muita coisa só foi possível com ajuda deles, desde uma dúvida de disciplina, um auxílio com softwares ou uma boa cerveja após tudo isso.

Agradeço ao Partido Comunista do Brasil, pois foi com ele que aprendi que a ciência não é apenas capaz de descobrir o que é impossível e o que é possível, mas de transformar o utópico em plausível. Agradeço a banda Iron Maiden pela música *be quick or be dead*, que ouvi muito enquanto escrevia esta dissertação. Também agradeço ao grande Raul Seixas pela música *tente outra vez*, que foi inspiradora durante os experimentos.

Sumário

Resumo	v
Abstract	vii
1 INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1 Emulsões	1
1.2 Métodos de Microfluídica	3
1.3 Emulsões com Baixa Dispersão de Tamanhos	8
1.4 O dispositivo de focagem de fluxo	12
2 MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS	14
3 CARACTERÍSTICAS DA PRODUÇÃO DE GOTAS EM UM DISPOSITIVO DE FOCAGEM DE FLUXO	17
3.1 O trabalho de Umbanhowar e parceiros	17
3.2 Generalização Para um Dispositivo de Focagem de Fluxo	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
5 MECANISMOS PARA A REDUÇÃO DO DIÂMETRO DE EMULSÕES E MÉTODO DE EVAPORAÇÃO DE COSSOLVENTES	41
5.1 Evaporação de cossolventes	47
6 MATERIAIS E MÉTODOS	49
6.1 Procedimentos	52
6.2 Resultados e Discussão	53
7 CONCLUSÕES GERAIS	63

RESUMO

VIRGENS JUNIOR, Ubirajara Pereira das, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2011. **Preparação de emulsões micrométricas de baixa polidispersão pela evaporação de cossolventes.** Orientador: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira. Co-orientadores: Marcos de Silva Couto e Maximiliano Luiz Munford.

Emulsões são dispersões de um fluido (fase dispersa) em outro (fase contínua) com a condição de que estes fluidos sejam imiscíveis entre si. Este tipo de dispersão é formado por gotas esféricas, termodinamicamente metaestáveis, e podem ser estabilizadas parcialmente pela adição de surfactantes. Estas dispersões apresentam uma grande gama de aplicações tecnológicas na indústria química, farmacêutica, de alimentos, etc. Podem ser produzidas de diversos meios, dentre os quais se destacam as técnicas de microfluídica, que utiliza diversos tipos dispositivos específicos para esta finalidade, que podem produzir de emulsões com baixa dispersão de tamanhos ($\approx 3\%$) e com dimensões controláveis por meio das vazões das fases. Este ganho de qualidade aumenta ainda mais a gama de aplicações tecnológicas destas dispersões. Um dos principais parâmetros que caracterizam uma emulsão de alta qualidade é o tamanho das gotas. Por isso, na primeira parte de nosso trabalho, procuramos prever como varia o diâmetro médio das gotas produzidas por um dispositivo de focagem de fluxo, generalizando a equação de Umbanhowar *et al*, que prevê o diâmetro das gotas produzidas por um dispositivo de fluxo coaxial. Depois produzimos e caracterizamos o tamanho médio das gotas em emulsões de óleo em água em relação às vazões das fases, e comparamos com o modelo de Umbanhowar. Assim verificamos que a equação de Umbanowar apresenta-se válida para um dispositivo de focagem de fluxo. No entanto os métodos de microfluídica apresentam limitações, como a baixa escala de produção e o tamanho mínimo das gotas, que pode chegar a $5\mu\text{m}$ no caso de dispositivos mais sofisticados, feitos com PDMS (polidimetilsiloxano). A limitação de tamanho mínimo decorre tanto de dificuldades técnicas pela interferência das paredes dos dispositivos quanto pela transição de regime, de gotejamento para jatos. Na segunda parte de nosso trabalho procuramos reduzir o tamanho das emulsões através do método de evaporação de cossolvente. Inicialmente produzimos emulsões de óleo e clorofórmio disperso em uma solução de água, glicerina e álcool polivinílico (PVA), onde a concentração de óleo na fase dispersa foi variada em 7 amostras diferentes. Depois disso esperamos a evaporação do clorofórmio e, durante este processo fotografamos as emulsões em intervalos de tempo determinados, o

que nos permitiu verificar a variação no tamanho e na distribuição de tamanhos das gotas no decorrer do tempo. Foi possível reduzir consideravelmente o tamanho das emulsões. Conseguimos reduções para 62,2% e 16,8% do tamanho inicial das emulsões, para as amostras onde as concentrações de óleo eram respectivamente 10%v/v e 0,00017%v/v. Para pequenas concentrações de óleo a redução de tamanho foi limitada pelas impurezas do cossolvente (clorofórmio). Além disso, as emulsões apresentaram, após a evaporação do cossolvente, uma distribuição de tamanhos próxima a distribuição anterior a aplicação do método, o que atesta a validade desta estratégia.

ABSTRACT

VIRGENS JUNIOR, Ubirajara Pereira das, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February of 2011. **Preparation of emulsions micrometers low polydispersity by evaporation of co-solvents.** Adviser: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira. Co-advisers: Marcos de Silva Couto and Maximiliano Luiz Munford.

Emulsions are dispersions of one fluid (dispersed phase) into another (continuous phase) with the condition that these fluids are immiscible. This type of dispersion is formed by spherical drops, thermodynamically metastable, and can be partially stabilized by the addition of surfactants. These dispersions have a wide range of technological applications in chemical, pharmaceutical, food, etc.. They can be produced in different ways, among which we emphasize the techniques using microfluidics, which uses different types of devices and that can produce emulsions with low size dispersion ($\approx 3\%$) and whose dimensions can be controlled by changing the flow of the phases. This gain in quality further increases the range of technological applications of these dispersions. One of the main parameters that characterize an emulsion of high quality is the size of the drops. Therefore, in the first part of our work, we try to predict the dependence of the mean diameter of the droplets produced in a flow focusing device, generalizing the equation of Umbanhowar *et al*, which gives the diameter of the droplets produced by a flow focusing device. Then we produced and characterized the droplets in emulsions of oil in water in relation to the flows of the phases, and compared with the model of Umbanhowar. We verified that the predictions of Umbanhowar are also applicable to flow focusing devices. However, the microfluidic methods have limitations, such as low production scale and the minimum size of the droplets, which can reach $5\mu\text{m}$ for more sophisticated devices made with PDMS (polydimethylsiloxane). The minimum size limitation derives both from the technical difficulties due to the interference from the walls in the microchannels and to the transition of the flow regime from dripping to jet. In the second part of our work we tried to reduce the size of the emulsion by the method of cosolvent evaporation. Initially we produced emulsions of oil and also of chloroform dispersed in a solution of water, glycerin and polyvinyl alcohol (PVA), where the concentration of oil in the dispersed phase varied in seven different samples. After that we evaporated the chloroform and photographed the emulsions in certain time intervals, which allowed us to determine the variations in size and size distribution of drops over time. It was possible to considerably reduce the size of the emulsions. We were able to decrease 62.2% and 16.8% of the initial size of the emulsions for

samples where concentrations of oil were respectively 10%v/v and 0.00017%v/v. For small concentrations of oil the size reduction was limited by impurities presented in the cossolvent (chloroform). In addition, after the evaporation of the cossolvent, the size distribution did not change appreciably, which proves the validity of this method.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Emulsões

Emulsão é uma dispersão de um fluido (fase dispersa) em outro (fase contínua), com a condição de que ambas as fases sejam distintas, que não formam misturas. Para formar emulsões, as fases devem ser necessariamente insolúveis entre si. Exemplos comuns são emulsões formadas de óleo disperso em água (óleo-água) ou de água dispersa em óleo (água-óleo). A fase dispersa forma gotas esféricas dentro da fase contínua, com dimensões na escala de micrômetros, o que implica em um valor muito grande na relação área/volume e um sistema isolado do meio onde se encontra. Isto torna estas dispersões excelentes recipientes de objetos pequenos e em pouca quantidade (algumas células ou algumas moléculas de determinado composto).

São bastante utilizadas na indústria alimentícia (por exemplo, maionese), farmacêutica, química, dentre outras [1, 2]. Além da indústria, podem ser utilizadas em pesquisas, como por exemplo, no preparo de transportadores (recipiente) magnéticos [3]. Também são utilizadas no preparo de materiais para pesquisa (encapsular materiais biológicos e drogas, dentre outras [1, 4 - 8]). Esta gama de possibilidades torna importante o estudo de emulsões, tanto para aplicações rotineiras quanto para novos usos.

Uma das principais características das emulsões é que são sistemas termodinamicamente metaestáveis. Quando duas gotas colidem, podem se agregar e formar uma maior e mais estável. A medida que mais gotas colidem, maior é a separação entre as fases, o

que destrói a emulsão em pouco tempo (escala de minutos). Esta destruição é facilitada pela diferença de densidade entre as fases, pois as gotas tenderão a se concentrar no fundo ou no topo do recipiente. Este processo é chamado de **coalescência**.

Para minimizar os efeitos do processo de coalescência é crucial o uso de surfactantes¹. Por serem moléculas anfífilas, tendem a se concentrar na interface de modo a se dissolver em ambas as fases simultaneamente, impedindo a formação de agregados maiores, tanto por repulsão estérica quanto elétrica, mantendo-as intactas após uma colisão. No entanto, vale ressaltar que os surfactantes apenas aumentam a durabilidade das emulsões, pois estas são termodinamicamente metaestáveis.

Outra forma pela qual uma emulsão desestabiliza decorre da diferença de pressão entre as duas fases, pois a pressão a que o fluido está submetido dentro da gota é maior do que fora da gota. A diferença de pressão ΔP é dada pela equação de Laplace. Para uma esfera $\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$, onde r é o raio da gota, γ é uma constante, chamada tensão interfacial, que depende das características dos fluidos que compõem a interface, da concentração de surfactantes na interface e da temperatura [12]. Dependendo do raio de uma gota ou da tensão interfacial, a fase dispersa será submetida a uma pressão que pode aumentar a transferência da fase dispersa para a fase contínua [14]. Como podemos verificar pela equação de Laplace, a diferença de pressão é maior se a gota é menor. Isto significa que o conteúdo das gotas menores pode ser dissolvido na fase contínua (após esta dissolução estes componentes serão submetidos a uma pressão inferior, pois não estão mais dentro de uma gota, o que os torna novamente insolúveis na fase contínua). Assim teremos uma separação de fases, com a fase dispersa deslocando-se para o topo ou para o fundo do recipiente (dependendo de sua densidade). Este conteúdo também pode ser capturado pelas gotas maiores, que acabam aumentando seu volume. Esta tendência de aumento de tamanho das gotas maiores em detrimento das gotas menores chama-se **amadurecimento de Ostwald (Ostwald ripening)**.

Para evitar o amadurecimento de Ostwald, devemos assegurar que, na pressão a que a fase dispersa será submetida dentro da gota, ela não seja solúvel, na fase contínua.

Emulsões podem ser produzidas de diversas formas, por exemplo, agitando um recipiente com as duas fases. Em geral os métodos convencionais de se produzir estas dispersões envolve a quebra em gotas usando cisalhamento ou impacto, feito por algum tipo de agitação mecânica ou manual [8]. Estes mecanismos são bastante simples e podem produzir estas dispersões em escala industrial.

¹Moléculas em forma de cadeia e de caráter anfílico (uma parte da cadeia é polar e a outra apolar), ou seja, parte da cadeia é solúvel na fase contínua e parte é solúvel na fase dispersa.

O problema dos métodos convencionais é que as dimensões das gotas são extremamente variadas (grande dispersão de tamanhos²), o que em muitos casos é um limitante. Assim, faz-se necessário o uso de algum procedimento de separação das gotas por tamanho, o que pode ser um processo demasiadamente trabalhoso e que implica perda de materiais, pois as gotas que não possuem o diâmetro dentro de um intervalo estipulado para o uso em questão serão descartadas, ou deverão passar por algum processo de desestabilização para reaproveitamento de materiais, o que torna ainda mais trabalhoso e oneroso seu uso.

Alguns métodos foram desenvolvidos com o objetivo de se produzir gotas com baixa dispersão de tamanhos. Um exemplo é a emulsificação por membrana, onde a fase dispersa é bombeada na fase contínua através dos poros de uma membrana [9]. O problema deste método é que o diâmetro médio das gotas é dependente do diâmetro dos poros, o que implica a necessidade de membranas com poros de tamanhos diferentes para se produzir emulsões com tamanhos diferentes.

Este método de produção resulta em gotas com uma variação em torno do diâmetro médio de 10% [9], o que é uma dispersão de tamanhos muito baixa se comparado aos métodos convencionais. No entanto esta dispersão é muito grande se comparada às obtidas quando as produzimos usando métodos de microfluídica (dispersão $\approx 3\%$ [1, 2, 4, 9 - 13], métodos estes que discutiremos na próxima seção.

1.2 Métodos de Microfluídica

Microfluídica é uma técnica que trata da manipulação de fluidos em pequenas escalas. Normalmente manipula volumes na escala de nanolitros e os dispositivos utilizados nesta técnica possuem escala de micrômetros. Em nosso trabalho, concentraremos nossa atenção na produção de emulsões através de gotejamento em dispositivos de microfluídica construídos para tal fim.

Estes dispositivos podem ser, principalmente, de fluxo coaxial (*co-flow* [15]), onde a fase dispersa é injetada através de um capilar no fluxo da fase contínua (figura 1.1a), ou de focagem de fluxo (figura 1.1b), onde as duas fases são bombeadas através de uma constricção. Os dispositivos de microfluídica utilizados para produzir emulsões, geralmente são construídos com capilares de vidro (figura 1.1) ou canais impressos por

²Esta dispersão é calculada pelo valor percentual do desvio padrão do diâmetro de um conjunto de gotas dividido pelo diâmetro médio

litografia em poli(dimetilsiloxano)-PDMS (figura 1.2).

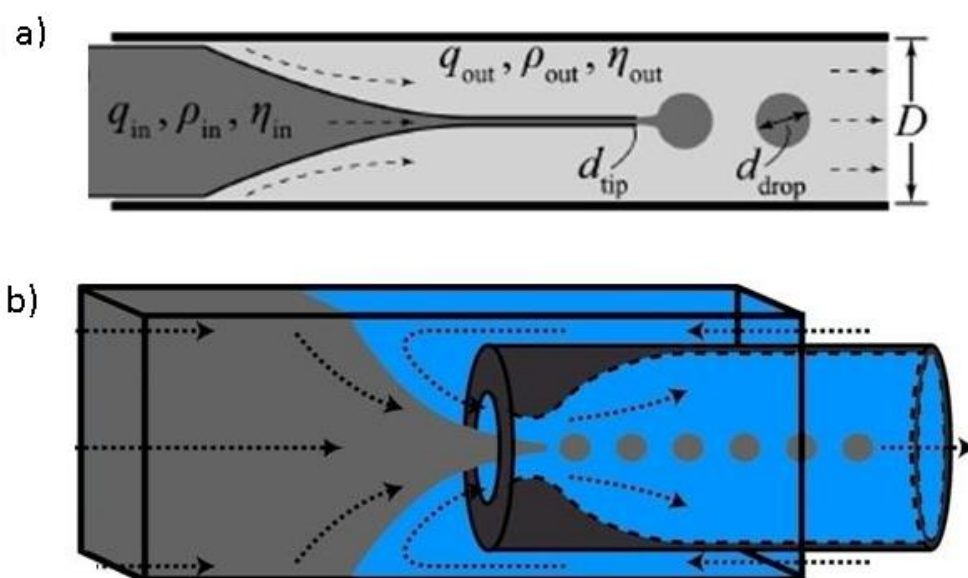


Figura 1.1 Dispositivos construídos usando capilares; (a) dispositivo de fluxo coaxial [10, 15]; (b) dispositivo com constrição no capilar de saída [8]. Sendo q a vazão, ρ a densidade, η a viscosidade e os termos subscritos, *in* e *out* referem-se respectivamente às vazões das fases dispersa e contínua. d_{tip} é o diâmetro da ponta e d_{drop} o diâmetro da gota.

Os dispositivos de focagem de fluxo feitos com capilares podem ter sua constrição produzida por aquecimento da ponta de um capilar. Depois o capilar com a constrição pode ser colocado dentro do capilar externo e este sistema colado em uma lâmina de vidro por cola epóxi. O mesmo pode se dizer dos dispositivos de fluxo coaxial, no entanto sua ponta é produzida pela tração aplicada ao capilar quando aquecido por um equipamento específico. A construção destes dispositivos é artesanal e requer certa habilidade do construtor, no entanto é relativamente simples.

Podemos transformar capilares hidrofóbicos em hidrofílicos, ou vice-versa, com o uso de tratamentos químicos relativamente simples, o que permite a montagem de um dispositivo dentro de outro, conseqüentemente a produção de emulsões duplas (emulsão onde há uma dispersão dentro da fase dispersa, que por sua vez está dispersada na fase contínua), com grande controle de tamanhos e variação de tamanhos em cada etapa da dispersão [1], como pode ser visto na figura 1.3. Além disso, se adicionarmos outro dispositivo dentro do anterior podemos construir dispositivos para se produzir emulsões triplas e de ordens superiores.

Ter o controle se a superfície do dispositivo é hidrofílica ou hidrofóbica é de grande importância em trabalhos de microfluídica. Em diversas situações é necessário que o fluido da fase dispersa, por exemplo, não tenha contato com as paredes dos canais. Nesse caso é interessante, senão essencial, que o caráter de afinidade do fluido e da parede sejam de natureza contrária.

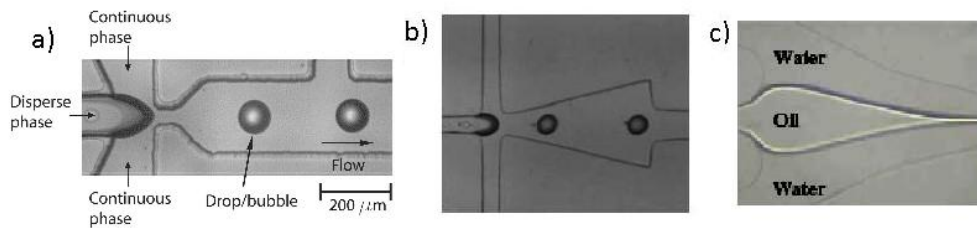


Figura 1.2 Alguns dispositivos construídos em PDMS; (a) dispositivo produzido por Stan *et al.* [12]; (b) dispositivo com bocal estendido em formato triangular [16]; (c) dispositivo produzido por Lai *et al.* [17] (neste caso sendo usado para produzir jatos). Onde continuous phase é a fase contínua, disperse phase a fase dispersa, drop uma gota, flow a direção e sentido do fluxo, water a água e oil o óleo.

Os canais dos dispositivos de PDMS são construídos por litografia e são soldados em uma lâmina de vidro com o uso de plasma de oxigênio. Isto implica a necessidade de se ter uma infra-estrutura maior e mais cara para se trabalhar com dispositivos de PDMS. Além disso, ter o controle se uma superfície é hidrofílica ou hidrofóbica é mais difícil, o que dificulta (mas não impede) a construção de dispositivos para a produção de emulsões duplas ou de ordens superiores. No entanto estes dispositivos podem ser construídos de formas variadas (figura 1.2), integrados com outros sistemas capazes de variar temperatura [12] ou produzir campo elétrico [18], ou integrados a outros dispositivos, de modo a funcionar como vários dispositivos de focagem de fluxo em paralelo e produzir emulsões por gotejamento em larga escala (figura) [19]. Além disso, podemos produzir dispositivos em PDMS muito menores do que os de capilares.

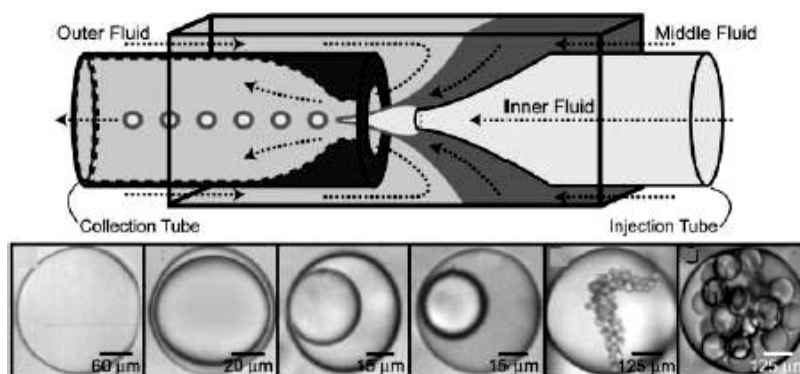


Figura 1.3 Dispositivo utilizado para produzir emulsões duplas. Abaixo alguns tipos de emulsões duplas possíveis de serem produzidas com este tipo de dispositivo [1]. Onde outer fluid é fluido exterior (fase contínua), middle fluid o fluido intermediário (fase intermediária), inner fluid o fluido interno (fase dispersa), injection tube o tubo de injeção e collection tube o tubo de coleta.

Até o momento falamos sobre o funcionamento dos dispositivos de microfluídica, além de mencionar as formas como podem ser construídos. Uma pergunta crucial em nosso trabalho é a seguinte: quais as vantagens e as desvantagens de se utilizar estes dispositivos?

A grande vantagem de se utilizar estes dispositivos é a sua capacidade de produzir emulsões onde as gotas possuem pequenas dispersões de tamanho, cerca de 3% [10]. Em outras palavras, as gotas possuem praticamente as mesmas dimensões. Outros métodos podem produzir emulsões com dimensões um pouco mais variadas (emulsificação por membrana produz emulsões com uma distribuição de tamanhos de cerca de 10% [11]) ou muito mais variadas (agitação). Na figura 1.4 vemos a grande diferença na dispersão de tamanhos das emulsões produzidas por focagem de fluxo se comparadas com às produzidas por agitação. Outra vantagem é que as dimensões das gotas produzidas por estes dispositivos podem ser facilmente alteradas pelo controle da vazão da fase contínua, como veremos adiante. Também podemos produzir emulsões duplas (figura 1.2) ou de ordens superiores, onde temos uma baixa dispersão de tamanhos e grande controle das dimensões das gotas dentro de cada dispersão.

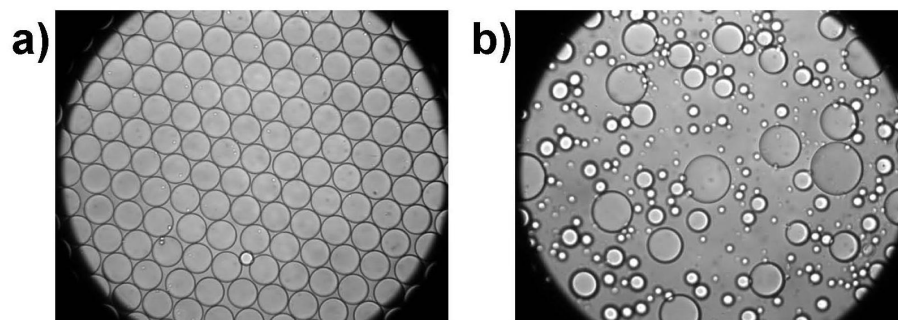


Figura 1.4 Emulsões produzidas por dois métodos; a) microfluídica; b) agitação.

Os dispositivos de microfluídica produzem emulsões gota a gota em uma escala de tempo de milissegundos, no entanto esta é uma pequena escala de produção, o que impede o uso destas dispersões em larga escala. Mas este problema pode ser resolvido fabricando-se um grande número de dispositivos integrados em paralelo [19], como pode ser visto na figura 1.5.

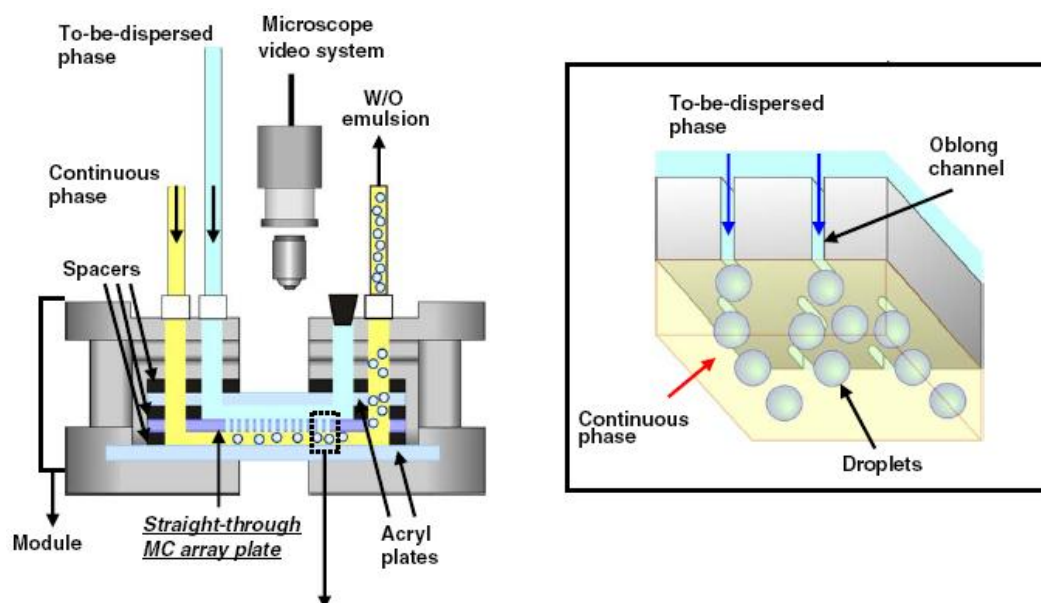


Figura 1.5 Dispositivos integrados em paralelo, utilizados para produzir emulsões em larga escala [19]. A direita a região indicada pela seta invertida. Continuous phase é a fase contínua, to-be-dispersed phase o que está para ser a fase dispersa, microscope video sistem um microscópio com sistema de vídeo acoplado, W/O emulsions são emulsões de água em óleo, spacers são espaçadores, module é o módulo para acomodar a placa com a matriz de microcanais (MC) em linha reta (straight-through MC array plate), acryl plates são placas de acrílico, oblong chanel é um canal de formato oblongo (elíptico) e droplets são as gotas.

Outra desvantagem é que estes dispositivos podem produzir emulsões tanto em regime de gotejamento quanto em regime de jatos. No entanto apenas o regime de gotejamento é interessante para nosso trabalho, pois o regime de jato não produz emulsões com baixa dispersão de tamanhos [20], pois eles são instáveis. Além disso, há um limite mínimo para o tamanho das gotas que podem ser produzidas por gotejamento, que pode ser alcançado aumentando-se a velocidade da fase contínua na região do dispositivo onde as gotas são produzidas. Tentar reduzir ainda mais as dimensões das gotas irá provocar uma transição para o regime de jatos. A discussão a respeito de qual seria o limite mínimo para esta transição consiste em uma parte importante de nosso trabalho e que será tratado mais adiante.

1.3 Emulsões com Baixa Dispersão de Tamanhos

Produzir emulsões com baixa dispersão de tamanhos tem a vantagem de se ter um controle da quantidade de determinado composto ou objeto que se coloca dentro de um volume muito reduzido (gota), o que nos permite criar estruturas com propriedades (que sejam dependentes da quantidade do composto ou objeto dentro da gota) bem definidas e controladas. A figura 1.6 nos dá um exemplo resumido de algumas aplicações de emulsões, simples ou duplas com baixa dispersão de tamanhos. Depois citamos de forma mais detalhada outras aplicações.

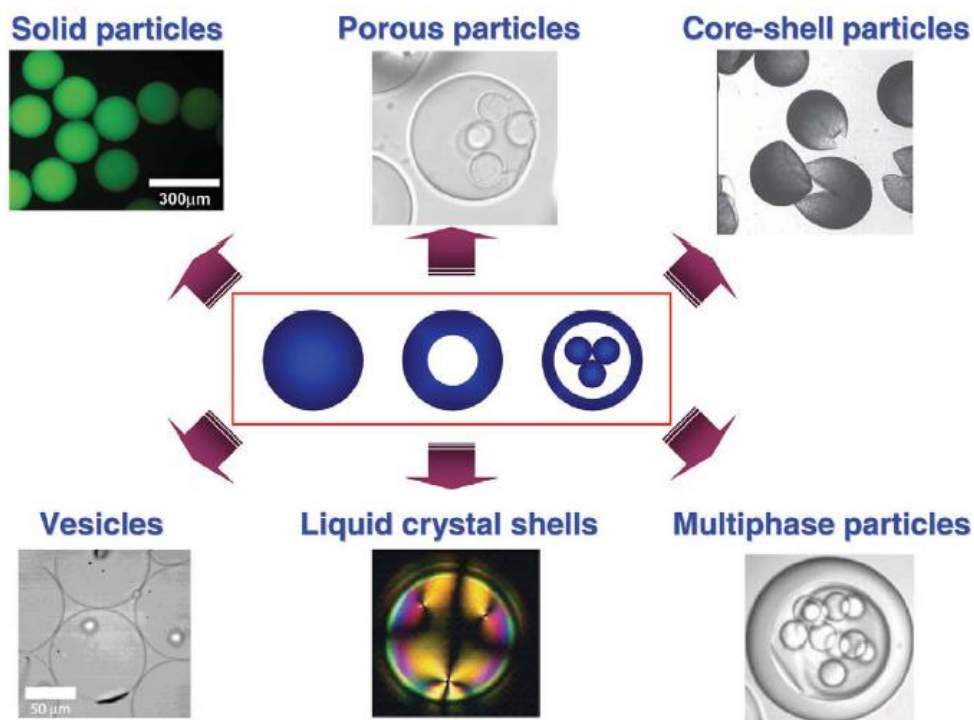


Figura 1.6 Alguns exemplos de aplicações de emulsões com baixa dispersão de tamanhos, [8]. Estas emulsões podem ser, como mostrado no quadro central da figura acima, simples (a esquerda), dupla e tripla (a direita). Nesta figura solid particles são partículas sólidas, porous particles são partículas porosas, core-shell particles são partículas em forma de casca aberta, vesicles são vesículas, liquid crystal shells são cascas de cristal líquido e multiphase particles são partículas de fases múltiplas.

Partículas sólidas podem ser obtidas através de emulsões simples, onde a fase dispersa é formada por um solvente volátil e algum composto que se solidifique na ausência do solvente. Quando este é evaporado temos a formação de partículas esféricas e com dimensões controláveis [3].

Uma vesícula³ pode ser formada simplesmente por uma emulsão dupla com apenas uma gota dispersa dentro de outra. A espessura de sua membrana é controlável pelo controle do volume da fase intermediária ou pelo volume da fase que está dispersa dentro da gota.

Partículas porosas podem ser obtidas com o uso de emulsões duplas, onde adicionamos algum composto a fase intermediária que possa, de algum modo, ser facilmente

³Estruturas que contêm um volume de fluido envolto por uma ou mais membranas de fluidos. Nas duas interfaces desta membrana há a presença de moléculas anfífilas que aumentam a estabilidade desta membrana [13].

solidificado. Nesta estrutura esférica sólida temos várias gotas dispersas constituídas por algum composto volátil. Com a difusão do composto volátil na fase intermediária solidificada, teremos a formação de buracos, com as mesmas dimensões iniciais, das gotas que estavam dispersas nestes locais. O número de buracos e suas dimensões podem ser controlados no momento em que a emulsão é produzida.

No entanto, se tivermos emulsões duplas cuja parte intermediária possa ser solidificada e esta fase expandir ao solidificar, ela irá comprimir as gotas dispersas, o que produzirá um aumento de pressão capaz de resultar em uma ruptura mecânica na casca formada pela fase dispersa solidificada, que por sua vez irá adquirir o aspecto de uma casca aberta [8]. Outra forma de provocar a ruptura seria produzir algum tipo de expansão das gotas dispersas, a ponto de romper a casca.

Uma casca de cristal líquido pode ser formada por emulsões duplas, onde se adiciona o cristal líquido a um solvente volátil para reduzir sua viscosidade e torná-lo isotrópico. Esta será a fase intermediária. Após a evaporação do solvente teremos emulsões duplas onde a fase intermediária é cristal líquido. Estas estruturas estão sendo utilizadas no estudo de defeitos nestes cristais [8].

Partículas com fases múltiplas podem ser obtidas de emulsões triplas, onde apenas uma gota é dispersa dentro de outra. A fase intermediária por sua vez será solidificada formando uma casca. Dentro desta gota interna teremos uma nova dispersão. Assim teremos uma emulsão simples presa dentro de uma casca sólida.

Emulsões de baixa dispersão de tamanhos foram usadas por Berthier *et al.* [4] para o encapsulamento de uma célula (figura 1.7). A vantagem, neste caso, de se usar emulsões com baixa dispersão de tamanhos seria a possibilidade de se controlar o número de células por gota, controlando-se o tamanho das gotas e a concentração de células na fase dispersa. Além disso, pode-se obter com facilidade um sistema de gotas com a mesma quantidade de células encapsuladas.

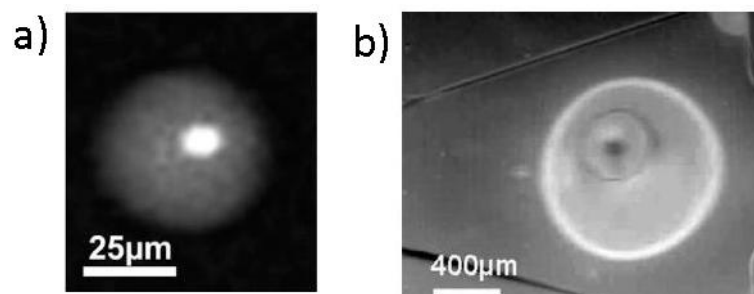


Figura 1.7 (a) Célula jurkat encapsulada em uma gota de alginato [4]; (b) cápsula presa dentro de outra gota maior [4].

Outra aplicação seria a criação de cascas esféricas sólidas e com baixa dispersão de tamanhos. A grande vantagem destas cascas está na sua durabilidade, uma vez que não sofre coalescência. Elas podem ser utilizadas para o estudo da interação entre compostos depositados na sua superfície, observando o comportamento das gotas quando se tocam. Também podem ser usadas para a produção de materiais funcionais [6]. Este tipo de casca foi produzido por Nie *et al.* [6], através da deposição de partículas sólidas na interface (figura 1.8 a-b). Neste caso, as partículas são adicionadas em excesso na fase dispersa e quando as emulsões são formadas, migram para a superfície das mesmas. Gao *et al.* [7], produziu este tipo de estrutura através da polimerização da parte intermediária de uma emulsão dupla (figura 1.8 c-d)(sem a preocupação de se usar emulsões de baixa dispersão de tamanhos). A vantagem do uso de emulsões duplas está no controle das dimensões das paredes, além de se poder produzir estruturas esféricas com múltiplas cavidades, uma vez que o volume de fluido e o número de gotas dispersas na fase intermediária podem ser controlados.

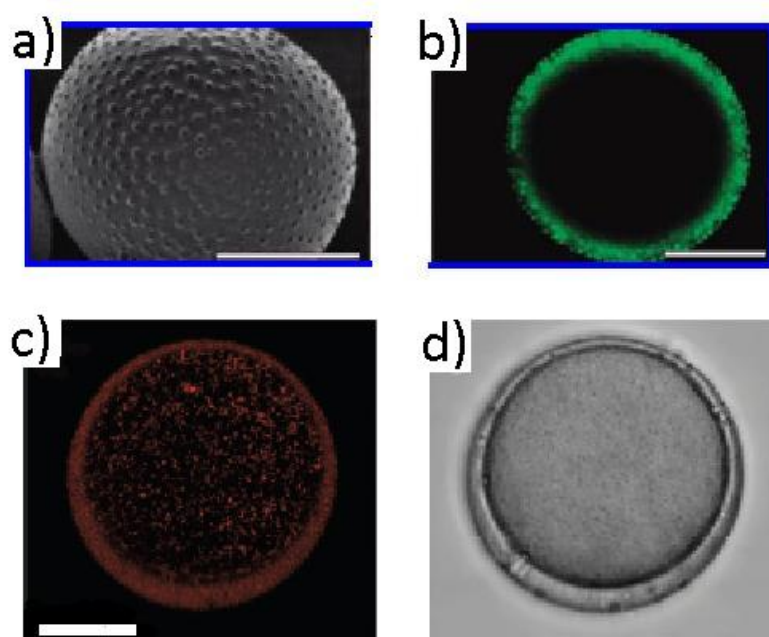


Figura 1.8 Cascas esféricas produzidas por deposição de partículas na interface vista de duas formas: (a) microscopia eletrônica de varredura (barra de escala $40\mu\text{m}$); (b) microscopia confocal de fluorescência (barra de escala $60\mu\text{m}$) [6]. Cascas esféricas produzidas por polimerização da fase intermediária de uma emulsão dupla vista de duas formas: (c) microscopia confocal de fluorescência (barra de escala $20\mu\text{m}$); (d) microscopia confocal de campo claro [7].

Katsura *et al.* [5] utilizaram emulsões com baixa dispersão de tamanhos como microrreatores (estes foram usados para manipulação indireta de DNA), onde gotas com diferentes reagentes eram fundidas ao serem pressionadas com o uso de um laser (figura 1.9). A reação é bastante rápida, pois a distância na qual os reagentes precisam difundir é pequena. Além disso, a quantidade de reagentes em cada gota pode ser facilmente controlada, de modo a termos poucas moléculas nas reações. A vantagem deste mecanismo é bastante simples: é muito mais fácil manipular uma emulsão do que uma molécula.

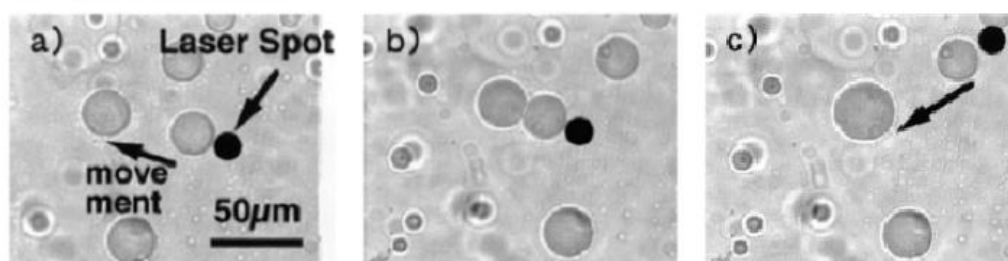


Figura 1.9 Sequência de fotografias mostrando a manipulação e a fusão de microrreatores usando força ótica; (a) início do processo; (b) fusão entre microrreatores; (c) formação de uma gota maior, com o produto da reação. Neste caso laser spot é o ponto onde incide o laser e movement indica a direção e sentido do movimento das gotas.

1.4 O dispositivo de focagem de fluxo

Durante o processo de formação e crescimento de uma gota em dispositivo de focagem de fluxo, até o momento em que ela se destaca (figura 1.10), temos a competição entre quatro forças [10]: a força devido à tensão interfacial que tende a manter a gota em contato com a fase dispersa, pela minimização da área entre as fases e a força de arraste produzida pela fase contínua ao passar pela gota, que tende a destacá-la da fase dispersa. Também tende a manter a gota em contato com a fase dispersa, a força decorrente da pressão de Laplace, causada pela diferença de pressão entre o filete que liga a gota a fase dispersa. A força decorrente do bombeamento da fase dispersa tende a destacar a gota. Além dessas quatro forças (em nosso trabalho elas atuam em uma direção horizontal), temos também a ação das forças verticais empuxo e peso da gota. As características dessas forças ficarão mais evidentes no decorrer do trabalho.

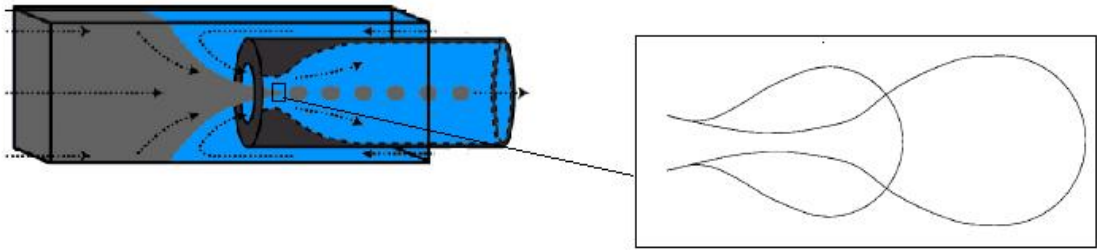


Figura 1.10 Dispositivo de focagem de fluxo utilizado. As fases são bombeadas por uma constrição onde as gotas são formadas. A direita o processo de formação da gota [10].

Uma característica interessante dos dispositivos de focagem de fluxo é a possibilidade de se variar as dimensões das gotas produzidas. Gotas grandes são fáceis de produzir (inclusive por coalescência), mas não são interessantes quando a aplicação requer um alto valor para área por unidade de volume. Além disso, se a gota for excessivamente grande, pode não requerer um dispositivo de focagem de fluxo para ser produzida. Assim, para aumentar a gama de aplicações de emulsões com baixa dispersão de tamanhos, é necessário produzir estas emulsões com a maior faixa de dimensões possíveis.

Para reduzir as dimensões das gotas podemos reduzir a tensão interfacial, que pode ser feita pela adição de surfactantes ou pela redução da constrição. Podemos também aumentar o arraste, aumentando a viscosidade e/ou a vazão da fase contínua, e/ou de reduzindo as dimensões da constrição. A pressão de Laplace pode ser aumentada pelo aumento da tensão interfacial e pelo aumento da constrição, enquanto a força decorrente do bombeamento da fase dispersa pode ser aumentada pela intensificação da vazão da fase dispersa, pela redução da constrição ou pelo uso de um fluido mais denso nesta fase.

Alguns dos parâmetros que podem ser variados para se alterar algumas forças, como explicado no parágrafo acima, mas os principais são as vazões das fases. No entanto não podemos alterar as vazões das fases dispersa e contínua indefinidamente, pois o aumento excessivo da força de bombeamento da fase dispersa ou do arraste em comparação a tensão interfacial levam a uma mudança no regime de produção, de gotejamento para jatos [11, 15], o que não é desejável.

Capítulo 2

MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS

Quando temos emulsões com baixa dispersão de tamanhos, os parâmetros mais relevantes para descrevê-las são:

- Os fluidos que constituem as fases;
- O surfactante e sua concentração;
- O diâmetro médio das gotas.

Como o diâmetro é uma característica básica deste tipo de dispersão, a redução de seu limite mínimo significa um aumento em sua possibilidade de aplicação, ou seja, tornamos nossa técnica de produção de emulsões mais poderosa. Também podemos verificar pela equação de Laplace [14] que a pressão dentro de cada gota pode ser controlada por este parâmetro.

Assim poderíamos, por exemplo, encapsular objetos menores ou construir microrreatores que demandem uma menor quantidade de reagentes, portanto poderíamos estudar reações químicas onde a quantidade de reagentes seja tão pequena que poderíamos enfatizar o número de moléculas que participam da reação ao invés da concentração das mesmas.

As vezes o tamanho determina sua aplicação. Por exemplo, para injetar microcápsulas para o transporte de drogas, feitas à partir de emulsões com baixa dispersão de tamanhos. Estas cápsulas devem ter o diâmetro abaixo de $1-10\mu\text{m}$ se a injeção é intravenosa e abaixo de $100-120\mu\text{m}$, se a injeção é intramuscular ou subcutânea [13].

Em geral, as emulsões produzidas por focagem de fluxo varia entre $10\mu\text{m}$ e $200\mu\text{m}$, mas atualmente, vários dispositivos impressos (descreveremos alguns posteriormente) têm sido incrementados e testados, com o objetivo de se produzir este tipo de emulsões

sobre novas condições e com dimensões menores [12, 16, - 18]. Em 2005, Tan *et al.* [18] relatou a produção de emulsões com 100nm de diâmetro.

Os objetivos do trabalho são:

1. Estudar os mecanismos de produção de emulsões em dispositivos de focagem de fluxo e obter uma equação que relacione as dimensões das emulsões às propriedades dos fluidos e do dispositivo, baseando-nos no trabalho de Umbanhowar *et al.*
2. Estudar o limite mínimo para o tamanho das gotas, mantendo a baixa dispersão de tamanhos, que os dispositivos de focagem de fluxo são capazes de produzir.
3. Verificar experimentalmente se o método de evaporação de cossolventes constitui uma boa estratégia para superar estes limites.

O texto deste trabalho foi organizado da seguinte forma: no capítulo 3 descreveremos quais são as principais características da formação de gotas em um dispositivo de fluxo coaxial, com ênfase nas forças atuantes sobre a gota, baseando-nos no trabalho de Umbanhowar *et al.* [10]. Assim, obteremos uma equação que relaciona estas forças entre si antes de a gota ser destacada. Depois generalizamos esta equação para um dispositivo de focagem de fluxo. Assim isso obteremos uma relação que nos fornece o diâmetro das emulsões obtidas em função das características dos fluidos e do dispositivo.

Depois demonstraremos, no capítulo 4, os resultados de experimentos que conduzimos com o objetivo de verificar os efeitos das vazões dos fluidos no diâmetro das gotas e iremos comparar com o modelo de Umbanhowar.

No capítulo 5 mostraremos algumas soluções encontradas por outros autores para a redução do diâmetro das emulsões. Também mencionaremos o método de evaporação de cossolvente e algumas aplicações encontradas por outros autores.

No capítulo 6 mostraremos os resultados de emulsões onde conseguimos reduzir o diâmetro das gotas usando o método de evaporação de cossolventes, que foi uma boa estratégia, tanto na redução do diâmetro quanto na manutenção da baixa dispersão de tamanhos das emulsões.

No capítulo 7 concluiremos nosso trabalho.

Durante nossa discussão consideramos sempre que:

- Os fluidos como sendo Newtonianos, ou seja, sua viscosidade é sempre uma constante.
- Por serem líquidos, consideramos os fluidos incompressíveis.
- O número de Reynolds é baixo, logo não há fluxo turbulento.
- Em nossos experimentos não controlamos a temperatura, cuja variação foi considerada pequena a ponto de não intervir significativamente em nossos resultados.

Capítulo 3

CARACTERÍSTICAS DA PRODUÇÃO DE GOTAS EM UM DISPOSITIVO DE FOCAGEM DE FLUXO

Quando discutimos quais as características de um dispositivo construído com o objetivo de produzir emulsões simples e com baixa dispersão de tamanhos, essencialmente estamos discutindo quais as dimensões das emulsões que ele é capaz de produzir e quais são os limites que definem quando ele é útil para este objetivo, dado os fluidos que constituem as fases e as dimensões da constrição.

Neste capítulo mostramos o trabalho de Umbanhowar *et al.* [10] para obter uma equação que relacione as forças atuantes sobre a gota em um dispositivo de fluxo coaxial. Depois generalizamos esta equação para um dispositivo de focagem de fluxo. Desta equação o autor em questão obteve uma equação que permite estimar o diâmetro de cada gota. Finalmente discutimos suas previsões e as diferenças entre nossa generalização e a equação de Umbanhowar.

3.1 O trabalho de Umbanhowar e parceiros

Essencialmente seu dispositivo é um dispositivo de fluxo coaxial com algumas diferenças se comparado ao mostrado na figura 1.1a. A ponta é colocada em um prato

giratório (e não dentro de um capilar externo) que contém a fase contínua cuja velocidade no local onde se encontra a ponta pode ser alterada mudando-se a frequência de rotação do prato. A fase dispersa é bombeada por um sistema de ar comprimido e sua vazão é controlada por uma válvula. Na figura 3.1 mostramos o processo de formação das gotas neste dispositivo.

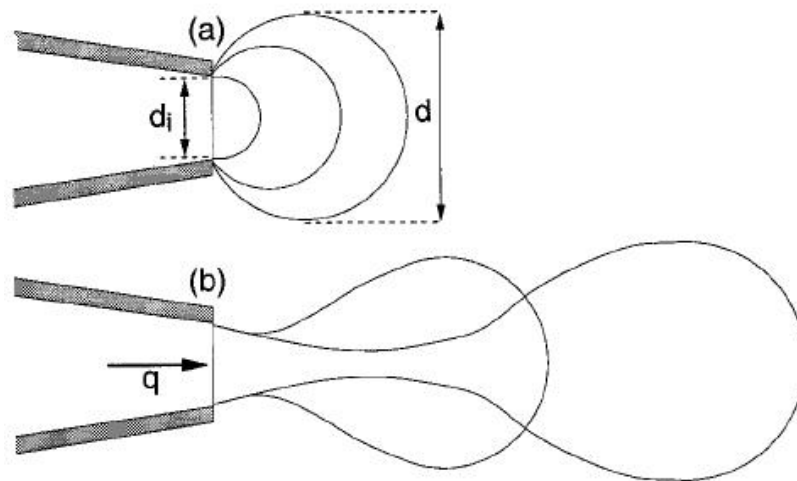


Figura 3.1 Processo de formação de uma gota; (a) crescimento; (b) em processo de separação [10].

Quando uma gota é formada no dispositivo, ela está sujeita a uma série de forças (força devida ao arraste viscoso, força devida à tensão interfacial, força devida à pressão de Laplace, força devida ao bombeamento da fase dispersa, empuxo e peso da gota). No entanto, os processos de formação de uma gota, seu crescimento e a desconexão com o fluido injetado da fase dispersa são, essencialmente, o resultado da competição das forças de arraste e da força devida à tensão interfacial. Muitos autores já descreveram o comportamento destas forças, de forma mais completa [10], ou mais geral [2, 15] de acordo com o objetivo de cada trabalho. Neste capítulo discutiremos de forma mais completa a natureza destas forças e como elas atuam, de modo similar ao feito por Umbanhowar *et al.* [10] para um dispositivo de fluxo coaxial. Com isso, obteremos uma equação que relaciona estas forças quando a gota está prestes a se destacar. Depois discutiremos quais forças podem ser desprezadas e quando podem ser desprezadas para, enfim, obtermos uma equação que nos permita estimar as dimensões de cada gota produzida em termos de parâmetros geométricos do dispositivo e físicos das fases.

As Forças Atuantes Sobre a Gota

No processo de formação de uma gota ela está, geralmente, submetida a seis forças principais. A forma como elas atuam pode ser melhor visualizada na figura 3.2.

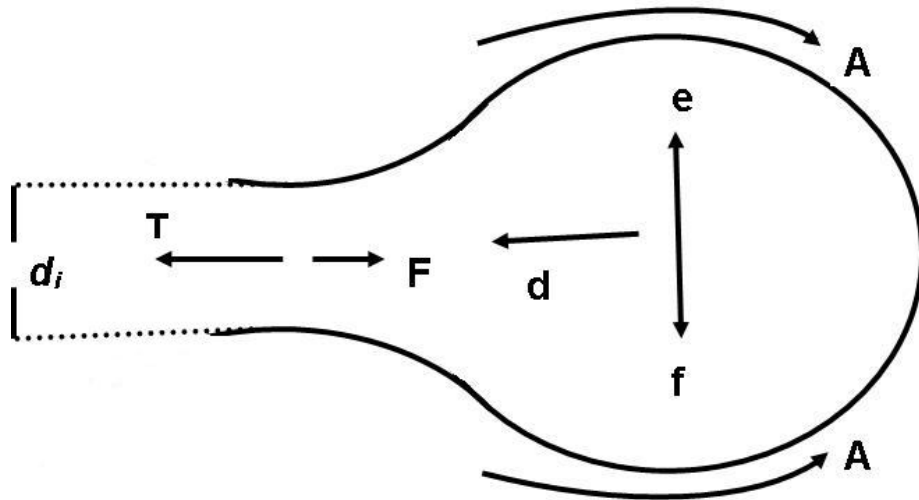


Figura 3.2 (a) Força devido à tensão interfacial (T); (b) força de arraste viscoso (A); (c) força devido ao bombeamento da fase dispersa (F); (d) força devido a pressão de Laplace (L); (e) empuxo (E); (f) peso (P). O diâmetro da ponta por onde passa a fase dispersa é dado por d_i .

As forças atuantes na vertical (empuxo e peso) podem ser consideradas desprezíveis [10], mesmo com uma diferença considerável de densidade entre as fases. Como as demais forças atuam na mesma direção (horizontal), podemos escrever uma equação que as relacione da seguinte forma:

$$T + L = A + F. \quad (3.1)$$

Força devido a tensão interfacial (T)

A origem desta força decorre da interação entre as partículas que compõem o fluido (forças de Van Der Waals), ou seja, a interação entre elas tende a manter a coesão do fluido. No entanto, em uma interface esta interação é diferente, pois estas partículas deverão interagir não só com outras iguais, mas também com as partículas que compõem o meio que faz fronteira com o fluido (figura 3.3a). Por isso, quando uma partícula

tende a sair do fluido, as demais partículas que o compõem irão realizar um trabalho sobre a mesma (as partículas do outro meio também), reduzindo sua energia cinética e tendendo a mantê-la em contato com o mesmo volume e, como consequência, tendendo a manter mínima a área entre os dois meios. Este trabalho origina a chamada **energia de interface ou tensão superficial** entre os dois meios [14], γ , que é definida como sendo a energia necessária para criar determinada área dividido pelo valor da área ($\gamma = E/A$).

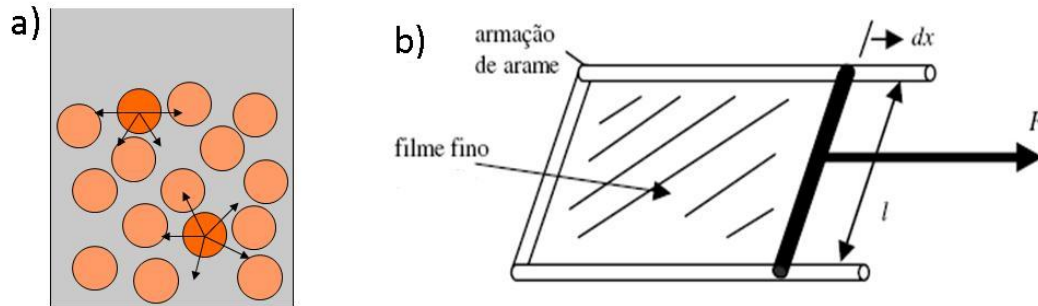


Figura 3.3 a) Uma partícula que se encontra em uma interface de um meio sofre interações diferentes da que se localiza no interior do meio; b) mecanismo para determinar a energia de interface entre dois meios.

Outra abordagem sobre tensão interfacial pode ser compreendida supondo uma armação retangular formada por três barras rígidas ligadas pelas extremidades. Uma quarta barra de comprimento l pode deslizar sem atrito sobre as barras paralelas (3.3b). Se colocarmos um filme fino de um fluido sobre a espira, ele fará fronteira com o meio no qual ele está imerso pelos dois lados. Se aplicarmos uma força com o objetivo de aumentar a área entre os dois meios, seu trabalho será dado por:

$$\vec{F} \cdot d\vec{x} = \gamma 2A = \gamma 2l dx. \quad (3.2)$$

Portanto:

$$\gamma = \frac{F}{2l} \Rightarrow F = 2l\gamma. \quad (3.3)$$

Ou seja, γ também pode ser definida como a força para se aumentar determinado comprimento. Obviamente, γ depende dos fluidos que fazem fronteira. Sua intensidade pode ser reduzida pela adição de surfactantes [14] graças a seu caráter anfifílico. Isto só é possível porque as moléculas do surfactante concentram-se na interface. Em

outras palavras, no caso de emulsões o surfactante dissolve na fase contínua e dispersa simultaneamente. Outra grandeza que pode alterar a tensão interfacial é a temperatura [12].

Como a força devido à tensão interfacial é uma força que tende a minimizar a área entre as interfaces, durante a formação da gota ela tende a mantê-la em contato com a fase dispersa. Sua intensidade, em nosso dispositivo é dada por [10]:

$$T = \pi d_i \gamma. \quad (3.4)$$

Na equação anterior, d_i é o diâmetro da ponta que injeta a fase dispersa na fase contínua. A equação (4) é apenas uma adaptação da equação (3) para o dispositivo.

Força devido ao arraste viscoso (A)

Esta força decorre do fato de ambas as fases serem constituídas por fluidos viscosos. Esta força é exercida tangencialmente à gota e sua resultante se encontra na direção e sentido do fluxo em que as fases estão sendo bombeadas, logo, em sentido contrário à força devido a tensão interfacial. No processo de crescimento da gota, considerando-a de forma esférica esta força é dada por [10]:

$$A = 3\pi\eta_c(d - d_i)(v - v_i). \quad (3.5)$$

Onde η_c e v são respectivamente, a viscosidade e a velocidade média da fase contínua sobre a gota, enquanto d é o diâmetro da mesma e v_i é a velocidade com que o centro de massa da gota avança na direção do fluxo das fases [1].

A equação (5) é apenas uma versão modificada da fórmula de Stokes, que fornece o valor do arraste exercido por um fluido viscoso sobre uma esfera ($\vec{F} = 3\pi\eta_c d \vec{v}$, onde η é a viscosidade do fluido e \vec{v} é o vetor velocidade do fluido sobre a esfera) [21]. Neste caso d_i é uma espécie de barreira da ponta sobre a gota, bloqueando um maior contato da mesma com a fase contínua (o filete também sofre arraste). Já o termo $(v - v_i)$ é a velocidade média da fase contínua em relação a gota.

A fase dispersa que é bombeada e passa pelo filete será deslocada na gota, logo, causará uma expansão na área da mesma. Portanto v_i pode ser entendido como a velocidade com que o diâmetro da gota aumenta. Com o uso de uma equação de vazão que fornece o volume de fluido que passa por determinada superfície por unidade de tempo ($Q = \int \vec{v} \cdot d\vec{A}$, onde \vec{v} é a velocidade do fluido e $d\vec{A}$ é um vetor perpendicular

a um elemento infinitesimal de área [21]), podemos estimar o valor de v_i . A equação de vazão, para um fluido incompressível, é uma equação de conservação de massa, portanto, todo fluido da fase dispersa que entra na gota irá aumentar seu diâmetro com velocidade v_i . Logo, quando a gota tiver um diâmetro d , podemos estimar o valor de v_i como sendo [10]:

$$v_i = \frac{Q_d}{\pi d^2}. \quad (3.6)$$

Em (6) Q_d é a vazão da fase dispersa e πd^2 a área da gota. Substituindo (6) em (5) podemos reescrever a equação para o arraste da seguinte forma:

$$A = 3\pi\eta_c(d - d_i) \left(v - \frac{Q_d}{\pi d^2} \right). \quad (3.7)$$

Força devido a pressão de Laplace (L)

Decorre da diferença de pressão entre a ponta e a gota, enquanto ainda estão ligados. Mas antes de discutirmos seu comportamento, vamos discutir sua origem.

Sempre que temos uma interface curva há uma diferença de pressão entre os meios (água e óleo, por exemplo) que compõem esta interface [14]. Em um ponto da interface, a diferença de pressão entre os meios é dada pela equação de Young-Laplace:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (3.8)$$

Onde r_1 e r_2 são raios de curvatura da interface em dois planos perpendiculares quaisquer. O sinal do raio depende da concavidade da superfície, se é direcionada para dentro do volume ($r > 0$) ou para fora ($r < 0$). Para uma esfera ambos os raios são iguais e positivos. Para uma superfície reta, pode-se fazer o limite dos dois raios tendendo ao infinito, levando a $\Delta P = 0$.

No caso do processo de formação da gota (figura 3.2), o fluido que é bombeado e passa pela ponta sofre uma pressão adicional contrária ao seu avanço, decorrente da curvatura da interface entre as duas fases (figura 3.4). Se supormos a pressão externa como sendo P_e , então a diferença de pressão entre a parte interna e a parte externa da gota (que supomos esférica) pode ser estimada pela equação de Laplace:

$$P_i - P_e = \frac{4\gamma}{d}. \quad (3.9)$$

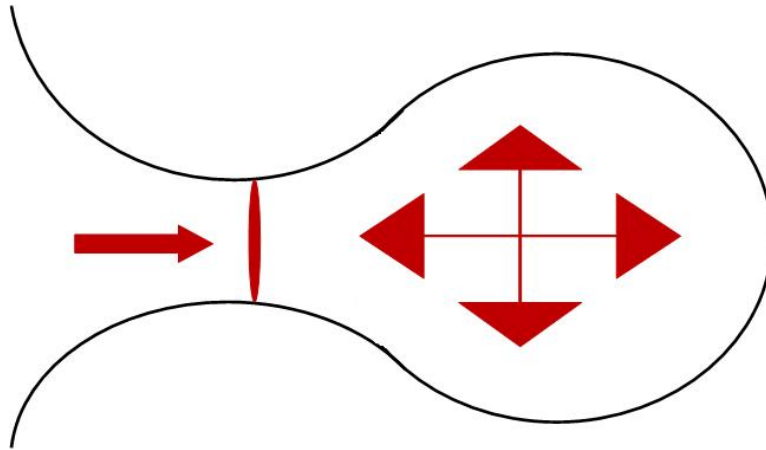


Figura 3.4 Há a necessidade de uma força extra (seta à esquerda) sobre o filete para superar a força produzida pelo aumento de pressão devido à curvatura da gota.

Como queremos saber qual a força decorrente do aumento de pressão dentro da gota, vamos considerar a diferença de pressão fornecida pela equação (9) como sendo a pressão extra dentro da gota que gera uma força contrária a direção do fluxo e pode ser dada por:

$$P_i = \frac{4\gamma}{d}. \quad (3.10)$$

A força decorrente da pressão de Laplace (L) irá exercer uma força contrária ao fluxo da fase dispersa na ponta. Esta força é dada por:

$$L = P_i A_{ponta} = P_i \frac{\pi d_i^2}{4}. \quad (3.11)$$

Substituindo (10) em (11) temos:

$$L = \frac{\pi\gamma d_i^2}{d}. \quad (3.12)$$

A equação acima é válida apenas quando $d > d_i$ [10], pois caso contrário não poderíamos supor a gota esférica, como fizemos ao deduzir a equação (10).

Força devido o bombeamento da fase dispersa (**F**)

A origem desta força é o bombeamento da fase dispersa, que em parte é perdida em conexões e canais (ou capilares) devido à sua viscosidade. Em nosso sistema é dada por [1]:

$$F = \frac{4\rho_d Q_d^2}{\pi d_i^2}. \quad (3.13)$$

onde ρ_d é a densidade da fase dispersa.

Substituindo as equações (4), (5), (12) e (13) em (1) temos:

$$\pi d_i \gamma + \frac{\pi \gamma d_i^2}{d} = 3\pi \eta_c (d - d_i) \left(v - \frac{Q_d}{\pi d^2} \right) + \frac{4\rho_d Q_d^2}{\pi d_i^2} \quad (3.14)$$

3.2 Generalização Para um Dispositivo de Focagem de Fluxo

A equação (14) foi desenvolvida para um dispositivo de fluxo coaxial. Com algumas considerações, Umbanhowar *et al* deduziu, à partir dela, uma equação capaz de estimar o diâmetro das gotas produzidas por este tipo de dispositivo. Nós a consideraremos válida também para um dispositivo de focagem de fluxo, para depois discutirmos a validade de nossa consideração por meio de experimentos.

Antes de partirmos da equação (14) e deduzirmos uma relação que nos permita estimar o diâmetro das gotas, reafirmamos que um dispositivo de focagem de fluxo pode produzir emulsões por gotejamento ou por desestabilização de jatos. Este último regime não produz emulsões com baixa dispersão de tamanhos [1, 20], logo não é interessante em nosso trabalho. No entanto, discutir a transição do regime de gotejamento para o regime de jatos é crucial para entender os limites físicos do regime de gotejamento e a partir destes limites obtermos informações a respeito de nosso sistema que nos permita encontrar uma relação capaz de estimar o diâmetro das gotas.

Regime de jatos e transição de regimes

Em um regime de produção por gotejamento temos a formação de emulsões na constricção onde as duas fases se encontram (figura 1.10). Quando temos um jato há a formação de um filamento cilíndrico constituído pela fase dispersa, após o encontro das fases (figuras 3.5 e 3.6). Posteriormente o jato se quebra em emulsões.

O jato desestabiliza-se porque seu formato cilíndrico implica, para um mesmo volume, uma relação área de contato maior entre as fases do que no caso de gotas esféricas [21], logo uma energia maior para ser formado. Durante o processo de desestabilização

há a formação de ondas transversais na interface do jato. Quando as amplitudes destas ondas são maiores do que o raio do filamento ele se quebra em gotas. No entanto esta quebra não é uniforme [20, 21] e conseqüentemente as gotas resultantes não possuem uma baixa dispersão de tamanhos.

Quando produzimos emulsões em regime de gotejamento, podemos aumentar a vazão da fase dispersa em relação a fase contínua. Fazendo isso aumentamos a intensidade da força decorrente do bombeamento da fase interna e também reduzimos a velocidade relativa da gota com a fase contínua, o que acarreta uma redução no arraste. No entanto, antes mesmo da gota ser formada, esta força pode ser dominante em relação à tensão interfacial, o que tem como consequência a formação de jatos alargados [11, 15]. Estes jatos caracterizam-se pelo aumento do diâmetro, a medida que avança na direção do fluxo, como pode ser visto na figura (3.5).

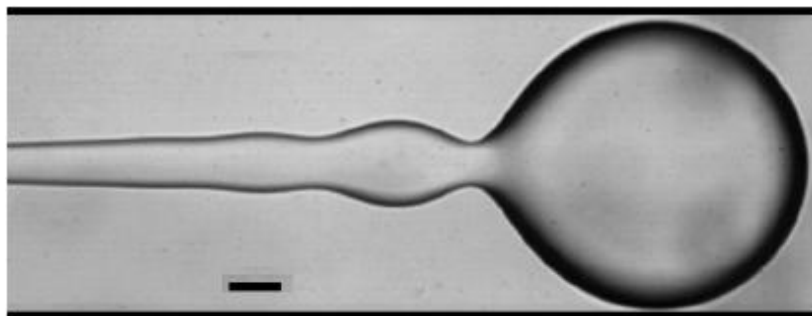


Figura 3.5 Regime de produção por jatos alargados [15]. A barra de referência é de $50\mu\text{m}$.

A transição do regime de gotejamento para o regime de jatos alargados é estimada quando o número de Weber para a fase dispersa, $W_d \geq 1$ [15]. Este número adimensional relaciona a força devido ao bombeamento da fase dispersa e à tensão interfacial. $W_d = \frac{\rho_d d_i v_d^2}{\gamma}$ [15], onde v_d é a velocidade média da fase dispersa no filete, que é proporcional a vazão do mesmo e inversamente proporcional a área do filete.

Em um regime de gotejamento também podemos aumentar a vazão da fase contínua em relação a fase dispersa, o que implica em um aumento na velocidade desta fase e no arraste que ela produz sobre a fase dispersa. Isto pode fazer com que esta força seja maior do que a tensão interfacial antes mesmo da formação da gota, o que leva a um alongamento da fase dispersa e uma conseqüente transição do regime de gotejamento para o regime de jatos [11, 15]. O formato do jato neste caso é diferente do jato alargado citado anteriormente. Este tipo de jato caracteriza-se pela redução do diâmetro à

medida que avança em direção ao fluxo (o arraste exercido pela fase contínua é muito alto), como pode ser visto pela figura 3.6.

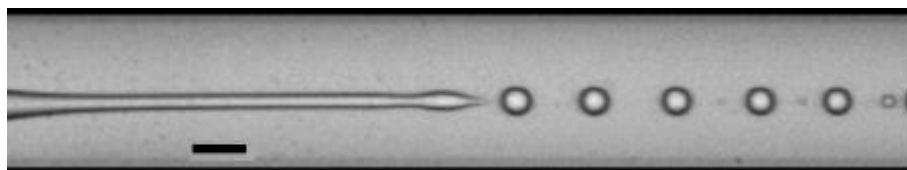


Figura 3.6 Regime de produção por jatos [2]. A barra de referência é de $50 \mu m$.

A transição do regime de gotejamento para o regime de jatos é estimada quando o número de Capilaridade para a fase contínua, $C_c \geq 1$ [15]. Este número adimensional relaciona a força devido ao arraste da fase contínua e à tensão interfacial. $C_c = \frac{\eta_c v}{\gamma}$ [15], onde v é a velocidade média da fase contínua no filete, que é proporcional a vazão do mesmo e inversamente proporcional a área do filete. Já η_c é a viscosidade desta mesma fase.

Previsão do diâmetro das gotas

Em um regime de gotejamento, na medida em que aumentamos a vazão da fase contínua, reduzimos o diâmetro das gotas [10, 11, 16]. Também sabemos que um aumento na vazão da fase dispersa, implica um aumento no diâmetro das gotas [10, 11], embora esta variação não seja grande se comparada a provocada pela mudança na vazão da fase contínua. Portanto, para produzir gotas menores, devemos ter uma vazão alta para a fase contínua e baixa para a fase dispersa, ou seja, um arraste grande se comparado com a força decorrente do bombeamento da fase dispersa. Nessas condições podemos desprezar a força devido ao bombeamento da fase dispersa. Vamos considerar também na equação (14) a velocidade da gota na direção do fluxo desprezível em relação à velocidade da fase contínua. Da mesma forma que Umbanhowar *et al*, também consideraremos força decorrente da pressão de Laplace muito pequena. Assim podemos reescrever a equação (14) da seguinte forma:

$$\pi d_i \gamma = 3\pi \eta_c (d - d_i) v. \quad (3.15)$$

Isolando d temos uma estimativa para seu valor:

$$d \approx d_i \left(\frac{\gamma}{3\eta_c v} + 1 \right). \quad (3.16)$$

Esta relação também foi obtida por Umbanhowar *et al.*, no entanto sua geometria era diferente, pois implicava um valor de d_i fixo. Em nosso modelo esta grandeza depende das vazões das fases e da geometria do dispositivo.

Pelas equações (15) e (16), vemos que o diâmetro de cada gota pode ser diminuído se aumentarmos a força de arraste, quer pelo aumento da viscosidade da fase contínua, quer pelo aumento da velocidade média da mesma [10, 11], decorrente do aumento de sua vazão. Outra forma de se reduzir o diâmetro das gotas é reduzindo a tensão interfacial entre os fluidos [10, 11], o que pode ser feito pela adição de surfactantes [14]. No entanto temos um limite para esta redução de diâmetro dada pela transição para o regime de jatos.

Podemos pensar em uma forma de reduzir as dimensões das emulsões de uma forma que não é limitada pela sua própria natureza. Pela equação (16) vemos que isto pode ser feito pela alteração na geometria do dispositivo, ou seja, reduzindo o valor de d_i . No entanto estamos fazendo uma generalização para um dispositivo de focagem de fluxo à partir de cálculos feitos para um dispositivo de fluxo coaxial. Isto significa que para o nosso caso d_i não é o diâmetro da ponta de um capilar, mas o diâmetro do filete que liga a fase dispersa à gota (figura 3.7). Podemos, neste caso diminuir o valor de d_i pela redução no diâmetro do capilar D na região onde se encontra o filete. Como esta região geralmente é muito próxima a constrição, teremos também a redução do diâmetro da mesma durante o processo de construção do dispositivo de focagem de fluxo.

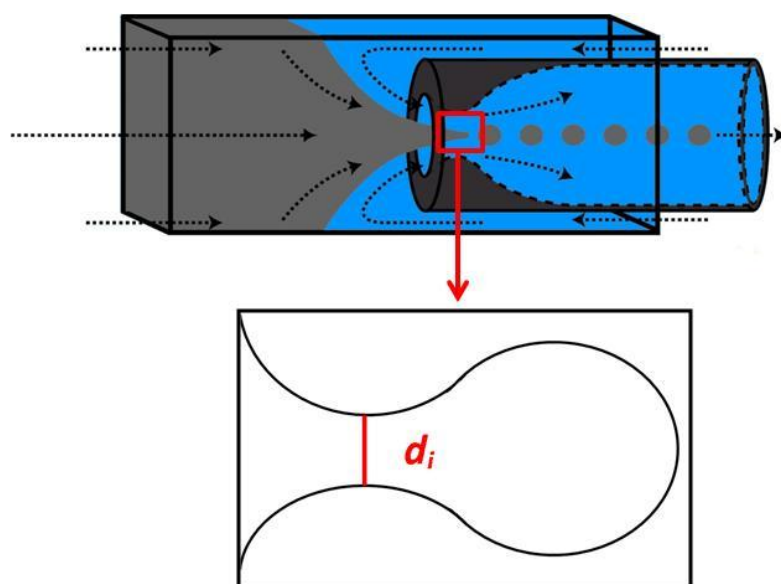


Figura 3.7 Dispositivo de focagem de fluxo. A direita o processo de formação da gota, onde mostramos em vermelho o filete com diâmetro d_i .

Para estimar o valor de d_i , inicialmente vamos considerar que as duas fase entrem em contato ainda antes de passarem pela constrição (figura 3.7). Como a fase contínua exerce um arraste sobre a fase dispersa antes da formação da gota, podemos considerar que na interface a velocidade das fases é a mesma. Assim, vamos supor que na região do filete, a velocidade média das duas fases é igual:

$$v_{df} = v_c. \quad (3.17)$$

Onde v_{df} e v_c são, respectivamente as velocidades média das fases dispersa e contínua na região do filete. Com o uso de uma equação de conservação de massa (neste caso vazão) podemos escrever a igualdade entre estas velocidades da seguinte forma:

$$\frac{4Q_d}{\pi d_i^2} = \frac{4Q_c}{\pi(D^2 - d_i^2)}. \quad (3.18)$$

Isolando d_i temos:

$$d_i = D \sqrt{\frac{Q_d}{Q_c + Q_d}} \quad (3.19)$$

Temos pela equação anterior que uma redução no diâmetro do capilar na região do filete D , sem uma redução na vazão das fases contínua Q_c e dispersa Q_d , implica a redução do diâmetro do filete. Vemos pela equação (15) que a redução de d_i implica a redução da força devido à tensão interfacial, mas o arraste irá atuar sobre uma gota de diâmetro menor como pode ser visto pela equação (16), portanto será reduzido. Com a redução no valor de D e conseqüentemente de d_i , antes da formação da gota o filete que forma a fase dispersa também será menor, o que reduz o arraste e dificulta a formação de jatos.

No entanto, a redução do diâmetro da constrição implica um aumento drástico na força necessária para se bombear as fases, o que pode ser visto pela equação de Poiseuille ($Q = -\frac{\pi r^4}{8\eta} l \Delta P$, onde η é a viscosidade e ΔP a diferença de pressão necessária para se manter a vazão Q do fluido, através de uma tubulação de comprimento l e raio r), que relaciona a diferença de pressão e o fluxo em tubulações cilíndricas [21]. Isto implica sérias limitações técnicas que podem inviabilizar o sistema de bombeamento, o dispositivo ou ambos.

A viscosidade da fase dispersa não é relevante para se alterar as dimensões das gotas [11], como pode ser visto pelas equações (15) e (16). No entanto, se ela é muito

maior que a viscosidade da fase contínua, há uma maior dificuldade de se obter uma transição de regimes [4], o que nos permite uma maior faixa de vazões das duas fases e conseqüentemente maior faixa de possíveis diâmetros para as gotas. Mas se é menor ou próxima da viscosidade da fase contínua, seu aumento facilita a transição de regimes [11].

Sendo assim, para reduzir o diâmetro mínimo das emulsões, devemos pensar em estratégias em que a redução do diâmetro da constricção não seja um problema tão sério. Em nossa proposta de trabalho (capítulo 6) adicionamos um solvente volátil à fase dispersa. Após o processo de produção das emulsões esperamos a evaporação do cossolvente e a redução do diâmetro das gotas. Assim, obtemos emulsões de pequenas dimensões por um processo independente da produção das mesmas, logo, livre de suas limitações.

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Fizemos dois experimentos similares, com o objetivo de verificar a validade da discussão a respeito da equação (14), que nos permitiu chegar às equações (15) e (16).

No primeiro experimento produzimos amostras de emulsões onde a vazão da fase contínua foi mantida constante enquanto variamos a vazão da fase dispersa. Nosso objetivo foi verificar se a vazão da fase dispersa influi significativamente no diâmetro das gotas e se é válida a hipótese que a força decorrente do bombeamento da fase dispersa não tem papel importante no processo de formação das gotas.

No segundo experimento mantivemos constante a vazão da fase dispersa e variamos a vazão da fase contínua. Assim pudemos verificar a validade da equação (16) se considerarmos d_i constante. Também verificamos como o diâmetro do filete varia com o diâmetro da gota, o que nos permite saber se foi uma boa estratégia considerar a força devido à pressão de Laplace desprezível, com fez Umbanhowar *et al.*

Materiais

- Microscópio ótico (Zeiss Axiolab) com câmara de vídeo (Pixelink PL-A741) acoplada e um microcomputador;
- Duas bombas de seringa (Harvard Apparatus PHD 2000) como sistema de bombeamento;
- Seringas de plástico;
- Um dispositivo de focagem de fluxo (figura 4.1);
- Software para análise de imagens (Image J) e uma fenda de difração;

- Fase dispersa, óleo mineral comercial;
- Fase contínua, água deionizada (49,9% m/m) + glicerina (49,9% m/m) + PVA¹(0,2% m/m);
- Filtros (Millipore Millex-HN, de Nylon e com poros de $0,45\mu\text{m}$), para a fase contínua e (Millipore Millex-HV, de PVDF e com poros de $0,45\mu\text{m}$) para a fase dispersa;
- Balança analítica;
- Agitador magnético com temperatura controlável.

Preparo da fase contínua: A fase contínua foi preparada dissolvendo inicialmente o PVA em água a 80°C sob agitação por cerca de oito horas. Por último adicionamos a glicerina e mantemos a solução sob agitação por uma hora aproximadamente. A massa de PVA foi ajustada de modo a atingir a fração mássica desejada com a concentração de glicerina. Uma observação importante é que a adição de glicerina na fase contínua tem como objetivo apenas aumentar a viscosidade da mesma, enquanto o PVA é nosso surfactante. A escolha destes ingredientes se deve a facilidade de aquisição destes materiais.

Ambas as fases foram filtradas antes de sua utilização para evitar o entupimento da constricção.

Construção do dispositivo de focagem de fluxo: Inicialmente produzimos a constricção pelo aquecimento da ponta de um capilar, usando um mini maçarico. O vidro tende a se deformar naturalmente na forma da constricção (figura 4.1 acima). Podemos verificar as dimensões da mesma (e sua simetria em relação ao eixo do capilar) no microscópio e controlar as dimensões da constricção pelo controle do aquecimento. Foi tomado o cuidado de aquecer uniformemente ao redor de toda ponta do capilar para garantir a sua simetria.

Depois o capilar da constricção é colocado dentro de um capilar externo, que é colado, com o uso de cola epóxi, em uma placa de vidro às conexões que ligam este sistema de capilares ao sistema de bombeamento (figura 4.1). Em uma das conexões o capilar externo é ligado ao sistema de bombeamento da fase dispersa. Na outra ele é ligado ao sistema de bombeamento da fase contínua. O capilar interno, que contém a constricção

¹Polivinil-álcool

deve passar dentro do capilar externo nesta conexão e ser ligado ao recipiente de coleta das emulsões.

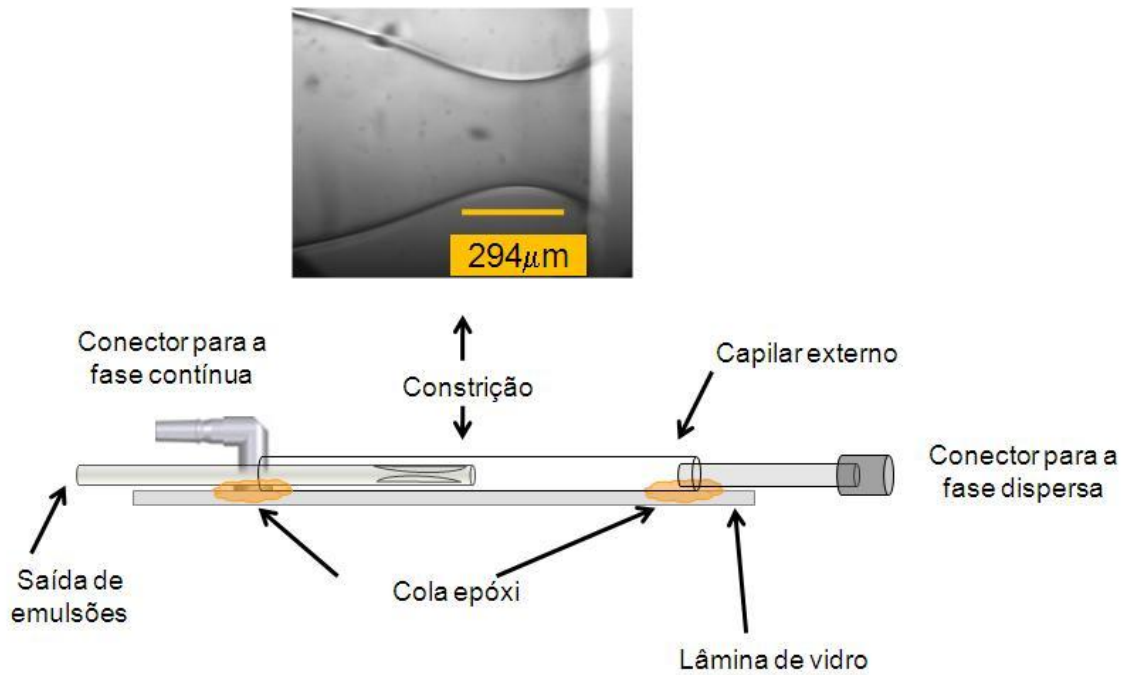


Figura 4.1 Esquema do modelo de dispositivo utilizado. Acima uma fotografia da constrição (diâmetro de $(294 \pm 6) \mu\text{m}$) de nosso dispositivo

Procedimentos

Inicialmente enchemos as seringas com as fases e montamos nas bombas de seringa. Depois as conectamos ao dispositivo já encaixado no estágio do microscópio, que por sua vez está conectado a câmera e esta ligada ao computador. A montagem final do experimento pode ser vista na figura 4.2.



Figura 4.2 Montagem final do dispositivo de focagem de fluxo ligado ao sistema de bombeamento sobre o estágio do microscópio.

Primeiro experimento: Preenchemos as tubulações e o dispositivo até ser observado uma produção estável de gotas e até não ser observada nenhuma bolha. Depois ajustamos os valores iniciais das vazões das fases, onde mantemos constante a vazão da fase contínua em 8,00 mL/h. A vazão da fase dispersa foi inicialmente 2,00 mL/h, depois foi aumentada em passos de 0,25 mL/h até que a vazão desta fase fosse 4,00 mL/h.

Estes valores de vazão foram escolhidos porque já tínhamos o conhecimento prévio (por verificação experimental) de que com eles era possível produzir emulsões em regime de gotejamento.

Segundo experimento: Nesse experimento mantivemos constante a vazão da fase dispersa em 3,00 mL/h. A vazão da fase contínua foi inicialmente 11,00 mL/h, depois aumentada em passos de 1,00 mL/h até 20,00 mL/h. A justificativa para a escolha

destes valores de vazão são as mesmas do primeiro experimento.

Coleta das emulsões e fotografias: Em ambos os experimentos as emulsões foram coletadas em lâminas de vidro e guardadas até que o experimento estivesse completo. Depois retiramos o dispositivo do estágio do microscópio e colocamos as lâminas com as emulsões, onde foram fotografadas. No segundo experimento, fizemos filmes curtos (25 quadros por segundo) da produção de gotas para cada valor de vazão da fase contínua.

Medida das dimensões das gotas e filete: Estas medidas foram feitas com o uso do software de análise de imagens (Image J). Inicialmente abrimos a fotografia correspondente às vazões desejadas, depois desenhamos um quadrado no qual a gota deve ficar circunscrita. O lado do quadrado deve ter o mesmo comprimento do diâmetro. Fizemos isso para várias gotas e obtivemos o valor médio do diâmetro e o desvio padrão do mesmo.

Outra forma de usar este programa consiste em abrir a fotografia, intensificar o contraste entre o contorno das gotas e o fundo e, com o uso de uma ferramenta chamada *threshold*, transformamos as emulsões da fotografia em círculos pretos em um fundo branco. Assim o software nos fornece uma lista com a área de várias gotas, de onde podemos obter as distribuições de tamanhos. Este mecanismo tem a vantagem de nos permitir várias medidas simultaneamente, no entanto seu uso é inviável quando as gotas estão em contato, pois o Image J não pode distinguir as gotas uma a uma.

Para estimar o diâmetro do filete d_i , iniciamos o filme referente a cada vazão. O software usado nos permite obter este filme como uma sequência de fotografias, que pode ser exibida uma a uma. Assim, podemos escolher em qual fotografia iremos verificar o diâmetro do filete. Depois desenhamos uma reta no local, onde seu comprimento deve ser equivalente a d_i . A fotografia escolhida para a medida de d_i será àquela imediatamente antes da gota começar a se destacar.

Todas as medidas foram obtidas em unidades de píxeis. Para converter a unidade de medida das gotas para micrômetros, adotamos uma rede de difração com largura de fenda conhecida como referencial (figura 4.3). Assim, com o uso do Image J, pudemos medir a distância entre as ranhuras em píxeis. A distância entre as fendas fornecida pelo fabricante foi de $3,3\mu\text{m}$. No entanto pudemos obter uma maior precisão na medida da distância entre as ranhuras fazendo a medida por difração usando um laser (comprimento de onda = $632,8\text{nm}$), obtendo um valor final de $(3,390 \pm 0,002)\mu\text{m}$.

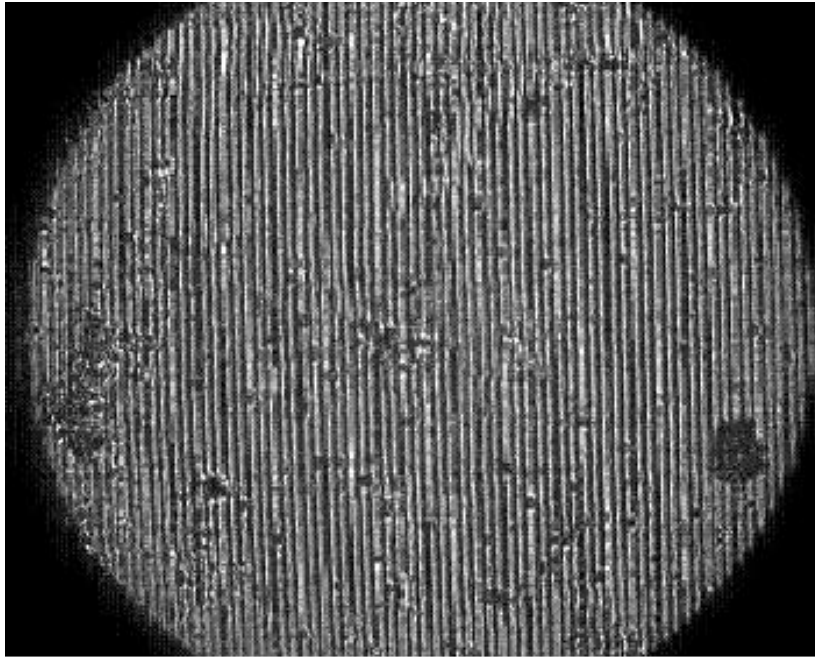


Figura 4.3 Fotografia da fenda de difração. A distância entre as ranhuras foi medida por difração e é de $(3,390 \pm 0,002) \mu\text{m}$.

Resultados

Primeiro experimento: A dependência do diâmetro médio das gotas com o aumento da vazão da fase dispersa foi verificada numa faixa de 2,00 mL/h a 4,00 mL/h (figura 4.4), fixando-se a vazão da fase contínua em 8,00 mL/h. Observou-se uma diminuição do diâmetro médio com o aumento da vazão até cerca de 3,00 mL/h havendo um aumento do diâmetro para vazões maiores.

Quando a vazão da fase dispersa é consideravelmente alta, acima de 4,00 mL/h, há o início da transição do regime de gotejamento para o regime de jatos. Em vazões próximas dessa transição o regime de produção das gotas não é estável, levando a uma dispersão de tamanhos maior.

Para valores de vazões da fase dispersa abaixo de 2,00 mL/h, não há bombeamento suficiente da fase dispersa, o que causa uma intermitência no regime de gotejamento, conseqüentemente a produção também não é estável e que implica gotas com maior dispersão de tamanhos.

Também verificamos como o coeficiente de variação do diâmetro médio da gota CV [11] ($= 100 \times \frac{\overline{d^2} - \bar{d}^2}{\bar{d}^2}$, onde $\overline{d^2}$, \bar{d}^2 e \bar{d} são respectivamente a média do quadrado do diâmetro, o quadrado da média do diâmetro e o diâmetro médio das gotas) varia com a vazão. Os resultados mostraram que todas as emulsões apresentaram CV entre 0,1 % e

1 %. Os valores de CV estão mostrados pelas barras de erro na figura 4.4. Nas regiões de transição de regime ou intermitência no gotejamento observamos valores grandes de CV.

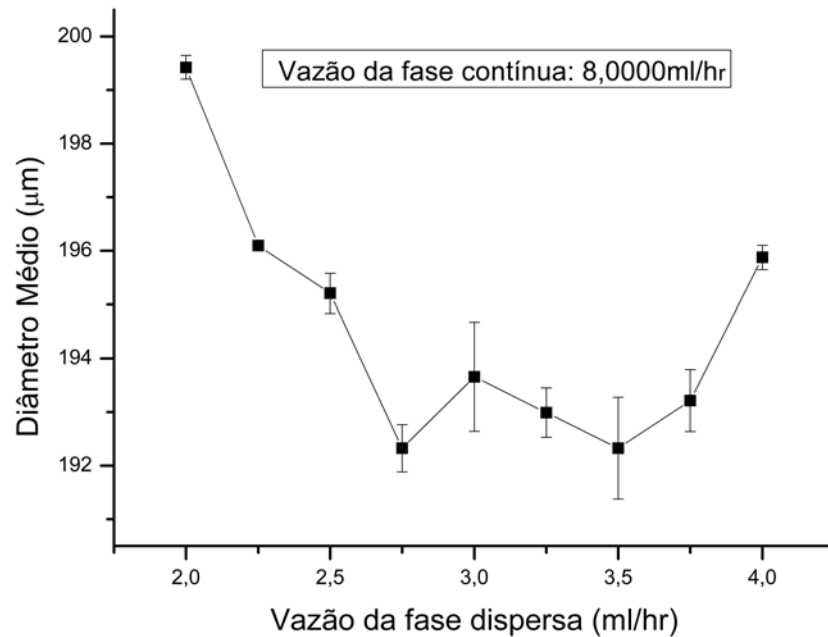


Figura 4.4 Variação do diâmetro médio das gotas com a vazão da fase dispersa. As barras de erro são dadas pelo coeficiente de variação do diâmetro médio (CV) [11].

É observado uma pequena elevação do diâmetro a partir da vazão de 3,50 mL/h (figura 4.4). No entanto a variação do diâmetro das gotas foi pequena, cerca de 3%. Uma análise mais rigorosa mostra que é esperado um aumento do diâmetro com a vazão da fase dispersa devido à transferência de fluido para a gota durante o estágio de alongamento e separação da gota. De fato, alguns trabalhos [10, 11] obtiveram um aumento no diâmetro das gotas com o aumento da vazão da fase dispersa. No entanto produziram uma variação muito maior na vazão da fase dispersa entre as transições de regime e a situação em que a vazão da fase dispersa seja pequena demais.

Isto é possível porque a condição que o diâmetro não se altera com a vazão da fase dispersa depende da hipótese de que a força decorrente do bombeamento da fase dispersa seja desprezível se comparada ao arraste e também que a velocidade da fase contínua em relação à velocidade de crescimento da gota seja grande. Estas considerações só são válidas para valores grandes de vazão da fase contínua. Com valores

pequenos de vazão desta fase podemos produzir variações maiores na vazão da fase dispersa sem que ocorra transição de regime ou sem que a vazão da fase dispersa seja pequena demais para manter o regime de gotejamento [11].

Segundo experimento - Medimos como o diâmetro médio das gotas varia com o aumento da vazão da fase contínua (figura 4.5). Verificamos um decréscimo sistemático do diâmetro médio das gotas, até a vazão da fase contínua passar de 20,00 mL/h, após o qual há o início da transição do regime de gotejamento para o regime de jatos. Neste experimento não procuramos baixar a vazão da fase contínua a ponto de verificarmos a transição para o regime de jatos alargados.

Ajustamos uma curva aos dados obtidos no segundo experimento (figura 4.5). Tal curva empírica possui a seguinte equação:

$$d = a + \frac{b}{Q_c^x}, \quad (4.1)$$

onde:

- $a = (101 \pm 4)\mu m$;
- $b = (80 \pm 6) \times 10(\mu m \times mL/h)$;
- $x = 1$

Também verificamos como varia o CV, que aparece como barras de erro na figura 4.5. Este também se mostrou satisfatório (variou de 0,4 % a 3,4 % sem seguir um padrão definido). Esta baixa dispersão de tamanhos também ocorreu até se iniciar a transição de regimes. Esta transição também é marcada por instabilidades na produção das gotas e um aumento considerável na variação de tamanhos.

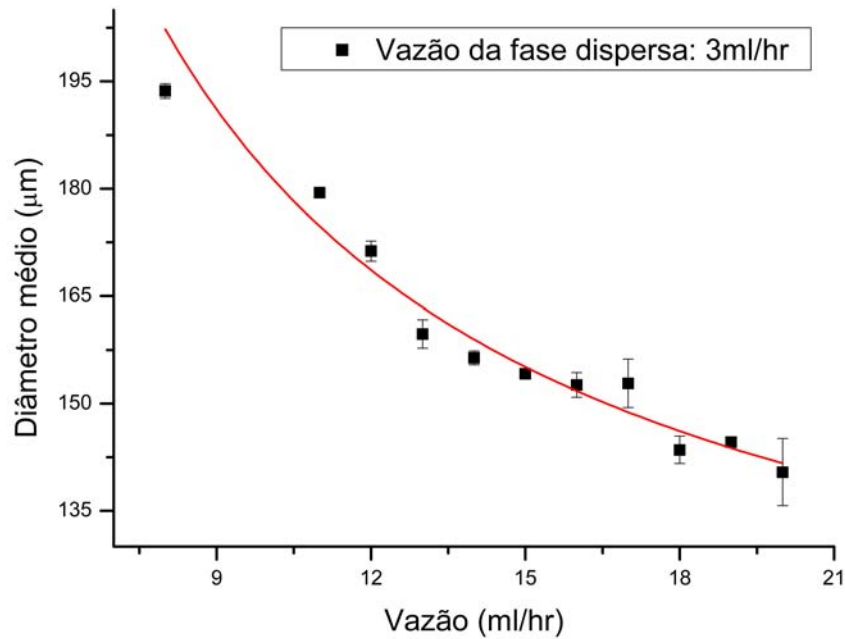


Figura 4.5 Variação do diâmetro médio das gotas com a vazão da fase contínua com curva ajustada. O CV é mostrado como barras de erro.

A equação (20) e o gráfico da figura (4.5) demonstram que a previsão feita pela equação (16), que foi originalmente desenvolvida por Umbanhowar *et al.* [10], para um dispositivo com geometria do tipo fluxos coaxiais (*co-flow stream*), também é aplicável à nossa geometria (focagem de fluxo). No entanto é importante ressaltar algumas considerações que podem destacar ainda mais as diferenças entre as previsões da equação (16) e nossos resultados.

A primeira refere-se à definição de d_i . Na previsão de Umbanhowar, esta grandeza é uma constante, dada pelo diâmetro da ponta do capilar de vidro. Em nosso trabalho estimamos como sendo o diâmetro da região mais fina, que liga a gota à fase dispersa no momento em que a equação (14) é válida, em outras palavras, no momento em que a gota começa a se destacar do filete. Esta situação é identificada experimentalmente quando observa-se que a gota começa a avançar na direção do fluxo com uma velocidade muito maior. A razão de definirmos o valor de d_i com sendo o diâmetro desta região do filete decorre do fato de ser este o ponto onde podemos fazer as medidas de forma mais eficiente, pois é um ponto mais fácil de definir visualmente. Esta estimativa, embora válida, é limitada por duas fontes de erros.

Este fenômeno leva a um erro que decorre da suposição de que o diâmetro do filete que liga a gota a fase dispersa permanece constante durante o processo de destacamento

da gota (figura 3.2). Embora saibamos o momento de medir o diâmetro do filete, a medida é feita através de uma fotografia, selecionada à partir de um filme, onde gravamos o processo de formação e destacamento da gota. Portanto, o quanto o valor de d_i medido é próximo do valor real de d_i de acordo com nossa definição é limitado pelo número de quadros por segundo que nossa câmera é capaz de capturar.

A segunda limitação decorre do fato de considerarmos d_i , mesmo medido no instante exato de acordo com nossa definição, uma constante. O valor de d_i também varia com o diâmetro da gota (figura 4.6), ou seja, é diferente para cada valor de vazão das fases (equação 3.19). Previsão esta que não é feita pelo ajuste de curva da figura 4.5 e pela equação (3.16).

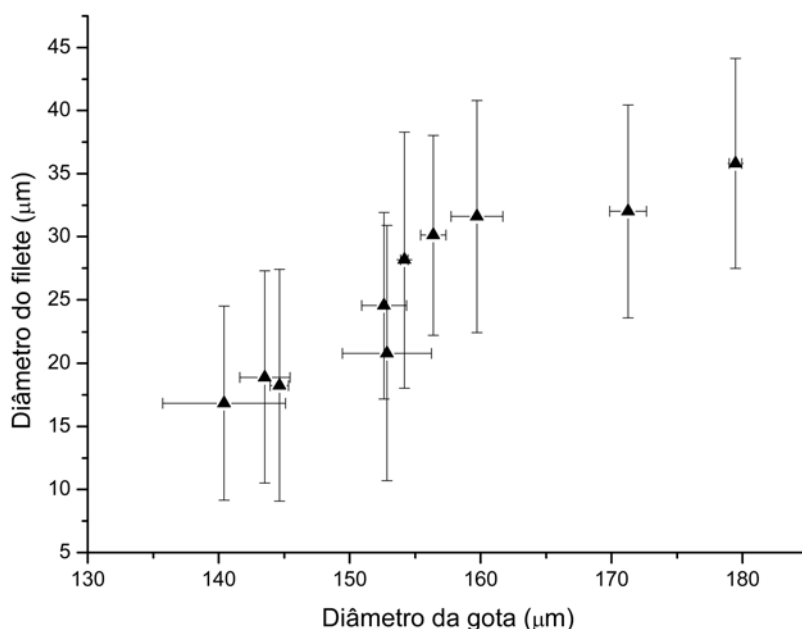


Figura 4.6 Variação do diâmetro médio do filete com o diâmetro das gotas. O *CV* é mostrado como barras de erro.

Pela equação (16), deveríamos variar a velocidade da fase contínua, mas para obter a equação (20) foi considerada a variação da vazão desta fase. A discrepância decorrente deste fato pode ser observada com o uso de uma equação de vazão [21]. A vazão da fase contínua é proporcional à velocidade desta fase na região da gota, no entanto também é proporcional à área da seção transversal pela qual esta vazão ocorre na região da gota. Esta área por sua vez é variável, pois depende do local onde a gota é formada, do diâmetro do capilar nessa região e do diâmetro da gota.

Podemos verificar pela figura 4.6 que o maior valor para o diâmetro do filete é cerca de $35\mu\text{m}$. Além disso, esta figura mostra uma redução no diâmetro do filete à medida que diminuimos o diâmetro das gotas. Verificamos pela figura 4.5 que o menor diâmetro obtido para uma gota foi aproximadamente $140\mu\text{m}$. O fato de o diâmetro do filete ser consideravelmente menor do que o diâmetro das emulsões justifica o fato de considerarmos desprezível a força decorrente da pressão de Laplace na equação (14).

Outra diferença entre os nossos resultados e os esperados pelo modelo de Umbanhowar é que a geometria da constrição de nosso dispositivo não é reta (figura 4.1), o que implica velocidades não uniformes, sobre a gota e mesmo sobre o filete, consideração esta que não foi feita ao deduzirmos a equação (16).

Para obtermos resultados mais precisos em nossos experimentos, devemos usar uma câmera que possa fotografar em menores intervalos de tempo, pois isto possibilita uma melhor visualização de d_i . Podemos também desenvolver mecanismos que permitam uma vazão consideravelmente pequena da fase dispersa, pois isto reduz a frequência de formação das gotas [6]. Outra forma seria fazer o uso de algum detector que permita medir a frequência de formação das gotas, assim podemos fazer o ajuste de captura de imagens na mesma frequência em que as gotas são formadas, de modo a obtermos fotografias de apenas um momento do processo de formação de gotas. Isto nos permitiria fotografias sem imagens sobrepostas e medidas de d_i de uma forma mais reprodutível.

Capítulo 5

MECANISMOS PARA A REDUÇÃO DO DIÂMETRO DE EMULSÕES E MÉTODO DE EVAPORAÇÃO DE COSSOLVENTES

Apesar da técnica de fluxo controlado de fases em dispositivos de microfluídica fornecer emulsões de baixa polidispersão de tamanho sem a necessidade de processos subsequentes de separação/seleção de tamanhos, há um limite para o tamanho inferior das gotas produzidas. Nesta seção mostraremos alguns exemplos de trabalhos onde os autores desenvolveram métodos para diminuir esse limite inferior.

Tan *et al.* [16] produziu um dispositivo cuja geometria permite com que a velocidade do fluxo seja máxima na constricção, onde a gota devesse destacar do filete (figura 5.1a). Este tipo de mecanismo permite a construção de dispositivos menores, pois há a necessidade de uma vazão menor da fase dispersa para se produzir o mesmo arraste. Mas o que chama mais atenção no seu trabalho é a capacidade de se produzir satélites de baixa dispersão de tamanhos. Estas pequenas gotas podem ser formadas após a saída da gota primária e geralmente possuem menos de 1% do volume da gota principal [11, 16]. Satélites aparecem devido a forças não balanceadas de arraste e tensão interfacial, no filete que liga a fase dispersa à gota, após a saída da gota primária [11, 16] (figura 5.1b-c).

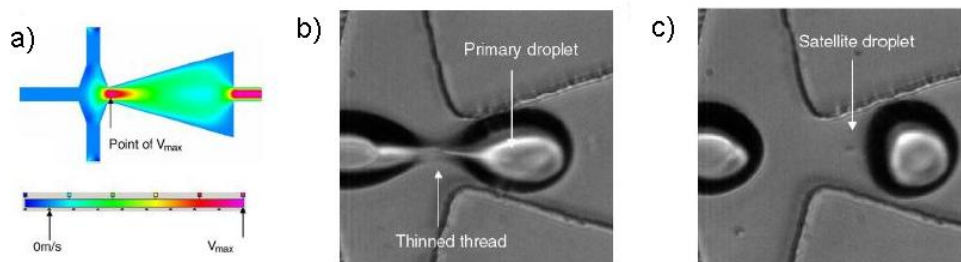


Figura 5.1 a) Dispositivo com geometria otimizada para se produzir o maior arraste possível na constrição; b) processo de formação da gota e formação do satélite; c) gota primária e satélite formados. Point of V_{max} é o ponto de velocidade máxima, primary droplet é a gota primária, thinned thread é o fio desbastado (filete) e satellite droplet a gota satélite.

A vantagem deste sistema é que sempre que há a formação de uma gota principal há a formação de um satélite (ao contrário dos dispositivos convencionais), o que implica uma produção controlada destas pequenas gotas. Estes por sua vez podem ser separados das gotas principais através de um filtro específico (figura 5.2), obtendo assim emulsões muito pequenas (100nm) e com baixa dispersão de tamanhos (3%).

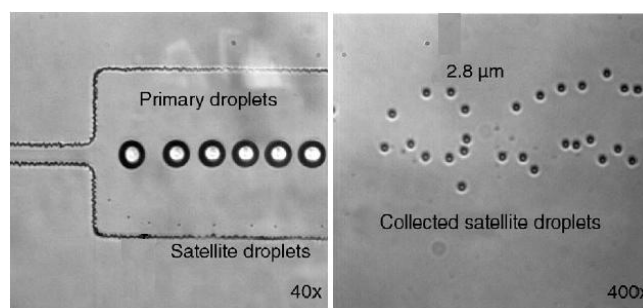


Figura 5.2 Sistema de filtragem mostrando a separação das gotas principais dos satélites. A direita os satélites coletados. Primary droplets são as gotas primárias, satellite droplets as gotas satélite e collected satellite droplets as gotas satélite coletadas.

A desvantagem deste sistema é que as emulsões de dimensões reduzidas são os satélites, o que implica a perda ou a necessidade de recuperação da maior parte do material da fase dispersa, que se concentra nas gotas principais. Este material pode ser recuperado rapidamente por simples coalescência apenas se não for usado surfactante durante o processo de produção das gotas. Caso contrário são necessários outros métodos de

desestabilização de emulsões, ou esperar que elas se desestabilizem naturalmente, o que pode levar meses.

Stan *et al.* [12] construíram um dispositivo que permite a variação da temperatura na região de focagem de fluxo (figura 5.3a), mantendo o restante do dispositivo à temperatura ambiente. Sem alterar a vazão das fases, variando a temperatura em 80°C, este dispositivo produziu uma variação de cerca de três ordens de grandeza no volume das gotas (figura 5.3b).

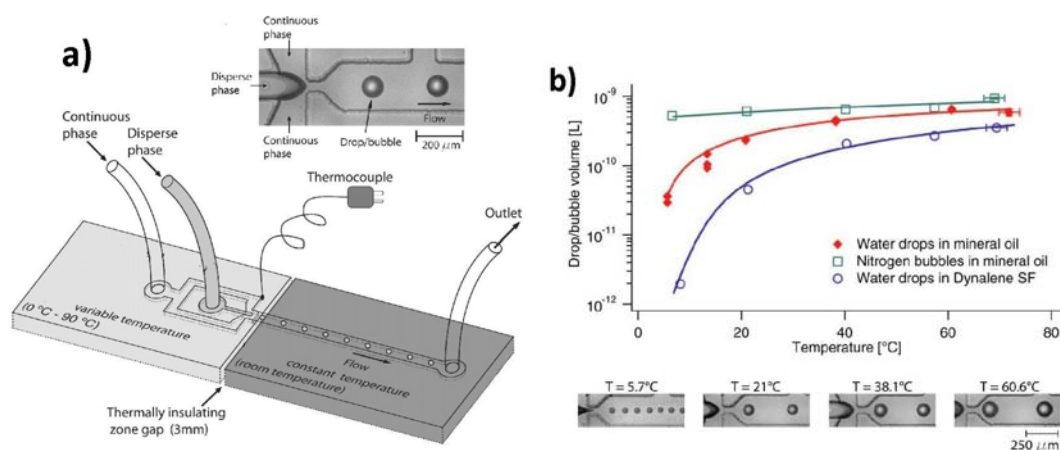


Figura 5.3 a) Dispositivo com temperatura variável e constrição; b) Variação do diâmetro com a temperatura. Onde continuous phase é a fase contínua, disperse phase a fase dispersa, drop uma gota, flow a direção e sentido do fluxo, termocouple é um termopar, outlet a saída, variable temperature é temperatura variável, constant temperature (room temperature) é temperatura constante (temperatura ambiente). Water drops in mineral oil são gotas de água em óleo mineral. Nitrogen bubbles in mineral oil são bolhas de nitrogênio em óleo mineral. Water drops in Dynalene SF são gotas de água em Dynalene.

A variação no diâmetro das gotas não depende apenas do quanto os fluidos se expandem com a temperatura. A tensão interfacial entre os fluidos que constituem as fases e a viscosidade dos fluidos também variam com a temperatura [12].

O objetivo dos autores foi apenas verificar como o tamanho das gotas varia com a temperatura, para que estas possam ser aplicadas em situações em que alterações desta grandeza seja muito relevante, como por exemplo, algum composto ou material biológico específico que deva ser manipulado a uma temperatura mais alta do que a ambiente durante o processo de produção das gotas. No entanto, esta estratégia permite uma redução nas dimensões dos dispositivos pois, se geralmente a tensão interfacial e a

viscosidade diminuem com a temperatura, o bombeamento das fases é facilitado. Além disso, temos a redução das gotas quando a temperatura é reduzida devido à variação do volume das mesmas com a temperatura.

He *et al.* [18] produziram emulsões de água em óleo usando um dispositivo de focagem de fluxo construído com dois eletrodos acoplados, um antes e outro após a constricção (figura 5.4). Assim, além das forças que já mencionamos na seção 3.1, ele pode aplicar a força devido ao campo elétrico sobre as emulsões. No experimento em questão foi aplicado entre os eletrodos uma diferença de potencial alternada, cujos valores seguem a forma de uma onda "dente de serra" em baixa frequência (figura 5.4). As vazões das fases foram mantidas constantes.

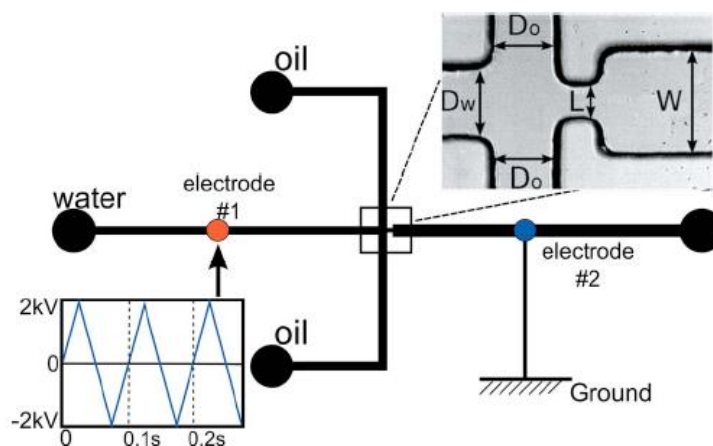


Figura 5.4 Dispositivo de focagem de fluxo com campo elétrico variável aplicado sobre a constricção. Abaixo a forma do potencial aplicado, onde electrode é um eletrodo, ground um aterramento, water é água e oil o óleo.

Os autores já haviam feito experimentos anteriores em que aplicaram uma diferença de potencial contínua entre os eletrodos. Os resultados são mostrados na figura 5.5. Outra observação feita pelos autores é que a aplicação de potenciais alternados com alta frequência produz os mesmos resultados de um potencial contínuo.

Como esperado, há uma redução no diâmetro das emulsões com o aumento na diferença de potencial aplicada, no entanto esta redução apresenta um limite e podemos ter inclusive um aumento no diâmetro das gotas. Na figura 5.5a vemos fotografias com a produção de emulsões para diferentes potenciais, os pontos mostrados nestas fotografias são marcados no gráfico da figura 5.5b. No gráfico da figura 5.5b temos uma curva mostrando os resultados obtidos e comparados com os obtidos quando aplicamos uma diferença de potencial constante em duas situações. A primeira é quando a relação

entre as vazões das fases dispersa e contínua é dada por $Q_{dispersa}/Q_{contnua} = 40/350$ e a segunda quando esta relação é dada por $Q_{dispersa}/Q_{contnua} = 20/350$. As vazões são dadas em $\mu\text{L}/\text{h}$.

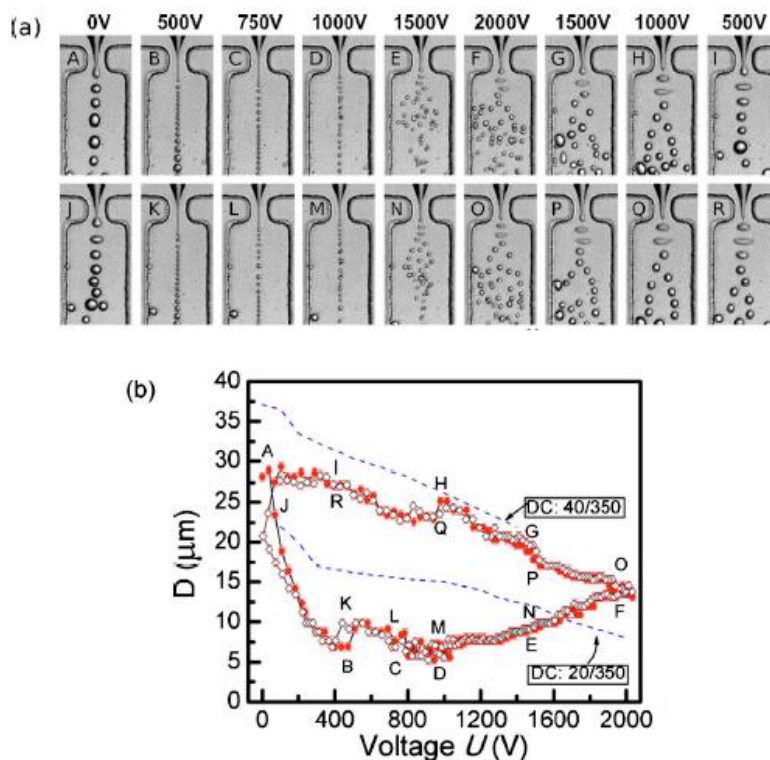


Figura 5.5 a) Fotografias mostrando a variação como o processo de produção das emulsões se comporta com a variação do potencial; b) variação do diâmetro com o potencial aplicado. Nas linhas pontilhadas o potencial é contínuo. Voltage é a voltagem e DC corrente contínua.

Podemos observar pela figura anterior que à medida que aumentamos a diferença de potencial aplicada, temos uma redução do diâmetro das gotas (pontos A, B, C e D). Se aumentamos o potencial entre os eletrodos a partir de determinado valor, há um aumento no diâmetro das gotas (pontos E e F). Se reduzimos novamente o potencial, temos novamente um aumento no diâmetro das gotas, porém em um caminho diferente (pontos G, H e I) até voltar ao ponto original A. Repetindo o ciclo de elevação/redução da tensão tem-se o mesmo caminho (pontos J-R). Este fenômeno ocorre porque a vazão da fase dispersa exibe oscilação de relaxamento, em resposta ao potencial oscilante aplicado [18]. Isto não ocorre quando o potencial aplicado é contínuo.

Este tipo de dispositivo é de produção simples e pode viabilizar uma drástica redução no diâmetro da constricção, uma vez que a força produzida pelo campo elétrico

não é dissipada pelo arraste nos canais (ou capilares) do dispositivo.

Chen e Lee [9] utilizaram um dispositivo que produz emulsões com baixa dispersão de tamanhos ($>3\%$) pela combinação de técnicas de focagem de fluxo e corte de líquidos (figura 5.6a). Esta combinação consiste de um dispositivo de focagem de fluxo que produz um jato, que por sua vez irá passar por um sistema de "dentes", ou cortadores, presos a uma membrana flexível e situados acima do jato. Um sistema de ar comprimido, acionado por uma válvula eletromagnética (EMV [9, 17]) (figura 5.6c) move este sistema que comprime o jato e o corta em volumes iguais (figura 5.6b), que assumirão a forma esférica devido a pressão de Laplace.

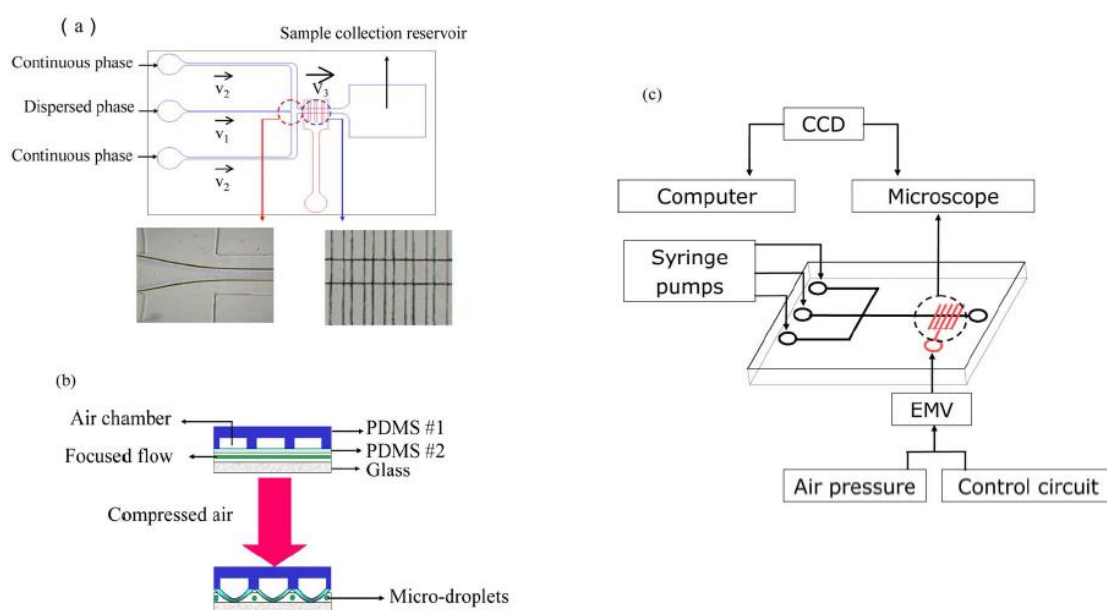


Figura 5.6 a) Dispositivo que combina focagem de fluxo a sistema de cortes, com ampliação da constrição de focagem de fluxo e do sistema de cortadores; b) funcionamento do sistema de cortadores; c) sistema de controle do dispositivo.

Continuous phase é a fase contínua, disperse phase a fase dispersa, sample collection reservoir o reservatório de coleta de amostras, air chamber a câmara de ar, focused flow o fluxo focado, compressed air o ar comprimido, micro-droplets são micro-gotas, glass o vidro, CCD é uma câmera CCD, computer um computador, microscope um microscópio, syringe pumps são bombas de seringa, air pressure é a pressão do ar e control circuit o circuito de controle.

Os dentes podem se mover com uma frequência variável. Portanto, podemos variar as dimensões das emulsões tanto pela frequência com que os cortadores se movem quanto pela velocidade das fases (figura 5.7). As vantagens deste sistema é que ele corta

jetos, que por sua vez devem ter um diâmetro menor do que a menor gota possível de se produzir por gotejamento. Além disso, jetos mais estreitos podem ser produzidos com o aumento da vazão da fase contínua (por isso podemos variar as dimensões das gotas variando a vazão das fases). Outra possibilidade seria reduzir a distância entre os dentes durante a construção do dispositivo.

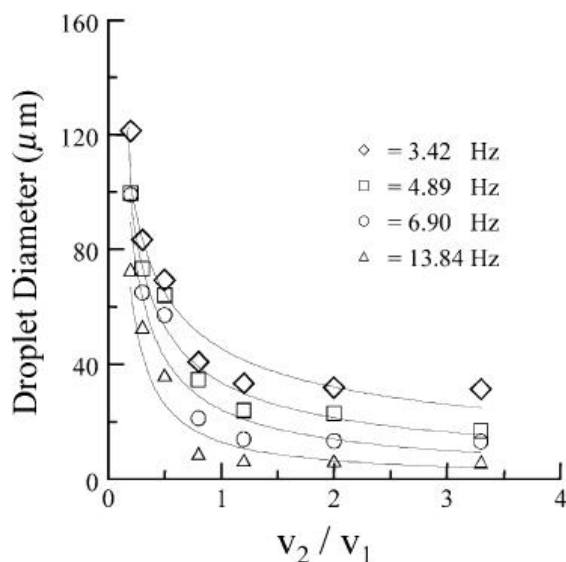


Figura 5.7 Variação do diâmetro das gotas com a velocidade relativa das fases (V_2 é a velocidade da fase contínua e V_1 a velocidade da fase dispersa) para diferentes frequências dos cortadores. Droplet diameter é o diâmetro da gota.

Este sistema com válvulas EMV podem alterar rapidamente a frequência de oscilação dos dentes, logo o tamanho das gotas produzidas, que por sua vez podem ser direcionadas para recipientes diferentes através de outro sistema de válvulas EMV acionadas por ar comprimido [17]. Este sistema também pode separar os satélites das gotas principais.

No entanto a frequência máxima com que a membrana que contém os cortadores pode oscilar é limitado por uma série de parâmetros, como por exemplo, a dureza ou a espessura da membrana [9].

5.1 Evaporação de cossolventes

O método de evaporação de cossolvente consiste em adicionar um solvente muito volátil a fase dispersa (ou a uma fase intermediária no caso de emulsões duplas ou de ordens superiores). Após a produção das emulsões o cossolvente é evaporado. Este

mecanismo pode ser usado para produzir diferentes estruturas ou reduzir o diâmetro de emulsões, como mostraremos adiante.

Liu *et al.* [3] utilizaram este método para produzir portadores magnéticos biodegradáveis. Trata-se de produzir emulsões onde a fase dispersa é composta pelo solvente a ser evaporado, nanopartículas magnéticas e polímeros biodegradáveis solúveis no cossolvente. À medida que ocorre a evaporação, o polímero precipita, mantendo a forma esférica da gota e reduzindo seu volume. Ao final temos uma esfera sólida permeada de partículas magnéticas (figura 5.8a). Neste caso as emulsões não foram produzidas utilizando técnicas de microfluídica e a baixa dispersão de tamanhos não era relevante para o experimento.

Foster *et al.* [13] produziram vesículas gigantes (entre 1 e 100 μm de diâmetro) e microcápsulas aplicando o método de evaporação de cossolvente à parte intermediária de emulsões duplas. A diferença entre as vesículas e as microcápsulas está no fato de a membrana que envolve o conteúdo líquido é rígida e no caso das microcápsulas e líquido no caso das vesículas. Para produzir os dois tipos de estruturas o autor produziu emulsões duplas de água dispersa em óleo, que por sua vez estava dispersa em água (água-óleo-água). No óleo foi adicionado o solvente a ser evaporado e, no caso das microcápsulas, também foi adicionado um polímero solúvel no óleo e no cossolvente para dar rigidez a esta camada após a evaporação do cossolvente. Na figura 5.8b mostramos as emulsões duplas, antes da evaporação do cossolvente e nas figuras 5.8c-d mostramos respectivamente, uma vesícula e uma micropartícula após a evaporação do cossolvente.

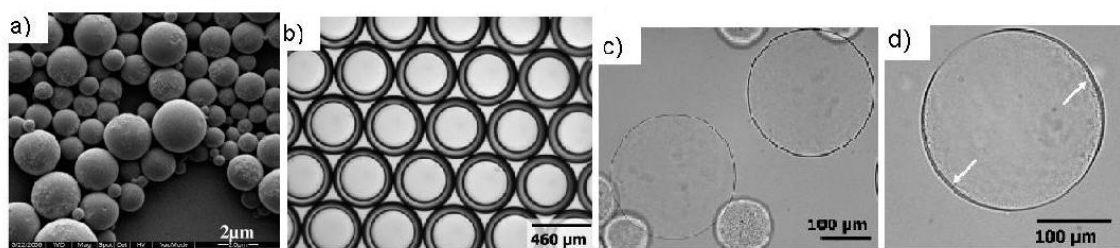


Figura 5.8 a) Portadores magnéticos com grande dispersão de tamanhos; b) emulsões duplas antes da evaporação do cossolvente da fase intermediária; c) vesículas; d) microcápsulas com interior líquido e paredes sólidas.

Capítulo 6

MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse trabalho desenvolvemos uma técnica simples e barata para a redução do tamanho mínimo de emulsões produzidas em dispositivos usando capilares de vidro. Trata-se da aplicação do método de evaporação de cossolvente exclusivamente para reduzir o diâmetro de emulsões. Após a produção das emulsões, nós as deixamos expostas ao ambiente para que o solvente adicionado a fase dispersa evapore, o que tem por consequência a redução no volume das gotas (figura 6.1). O processo de remoção do cossolvente pode ser controlado pela seleção do tipo de cossolvente e pelas condições ambientais de temperatura e pressão.

A redução de tamanho pode ser, a princípio, muito significativa se a maior parte da fase dispersa for constituída pelo cossolvente, com a vantagem de não precisar produzir dispositivos de focagem de fluxo com constrições cada vez menores nem a utilização de dispositivos caros e de difícil controle como apresentados na seção anterior (aplicação de diferenças de potencial elétrico, sistemas de cortadores de fluxo ou dispositivos de controle local de temperatura).

Outra condição para a técnica de evaporação de cossolvente da fase dispersa é que este cossolvente deve ter uma solubilidade mínima em relação a fase contínua, pois ele deve atravessar uma barreira, ainda que pequena, desta fase para entrar em contato direto com o ar. Além disso o cossolvente deve ser quimicamente inerte em relação aos componentes das duas fases.

É importante observarmos também que, adicionar um solvente à fase dispersa implica a alteração da tensão interfacial entre as fases, o que demanda uma atenção maior no momento de produção das emulsões, caso este seja um parâmetro relevante para o experimento que está sendo conduzido. Devemos ficar mais atentos também às transi-

ções de regime, pois elas podem ser facilitadas ou dificultadas pela alteração da tensão interfacial.

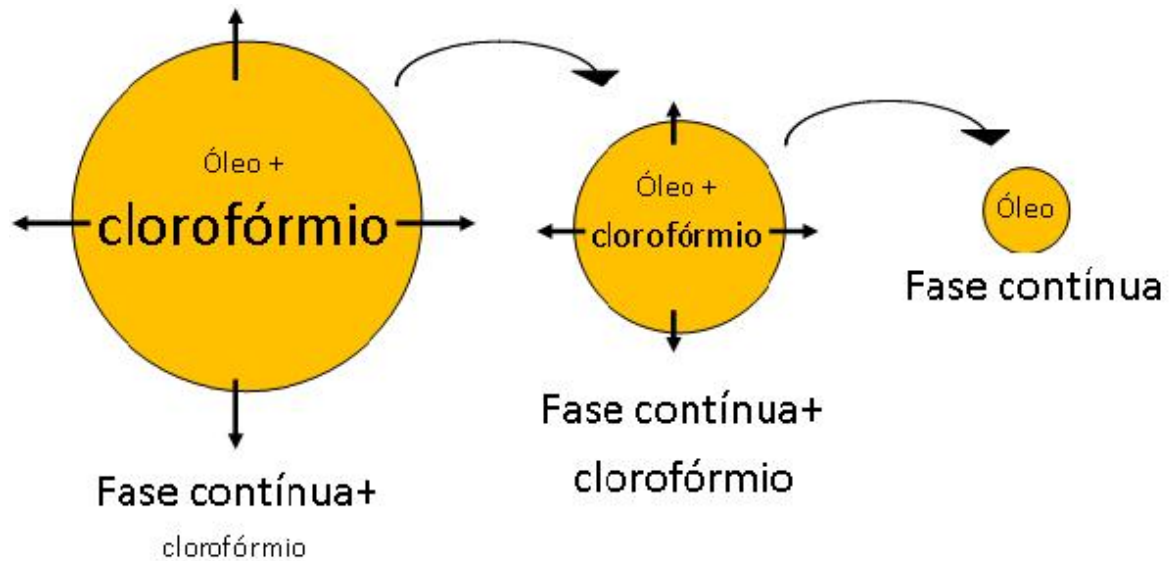


Figura 6.1 Método de evaporação de cossolvente. Neste caso o cossolvente escolhido (devido seu baixo custo) é o clorofórmio.

Para verificar se a estratégia de evaporação de cossolventes é mesmo eficaz para produzir emulsões simples, de baixa dispersão de tamanhos e de pequenas dimensões, conduzimos um experimento onde adicionamos diferentes concentrações de clorofórmio em óleo mineral e produzimos emulsões de óleo+clorofórmio disperso em água+glicerina+PVA. Neste experimento verificamos como varia o diâmetro das emulsões com o tempo para várias concentrações de clorofórmio na fase dispersa. Estas medidas nos permitiram observar também como seria a variação de tamanho percentual das gotas para cada concentração de clorofórmio. Também verificamos como a dispersão de tamanhos varia no decorrer do tempo e se há uma variação significativa desta dispersão entre as emulsões após serem coletadas e após o processo de evaporação do cossolvente.

Materiais

- Microscópio ótico (Zeiss Axiolab) com câmara de vídeo (Pixelink PL-A741) acoplada e um computador;
- Sistema de bombeamento por ar comprimido (figura 6.2);

- Seringas de plástico;
- Um dispositivo de focagem de fluxo (o mesmo da figura 4.1);
- Software para análise de imagens (Image J) e uma fenda de difração;
- Filtros (Millipore Millex-HN, de Nylon e com poros de $0,45\mu m$), para a fase contínua e (Millipore Millex-HV, de PVDF e com poros de $0,45\mu m$) para a fase dispersa;
- Balança analítica;
- Agitador magnético com temperatura variável;
- Fase dispersa, óleo mineral comercial + clorofórmio;
- Fase contínua, água deionizada (49,9% m/m) + glicerina (49,9% m/m) + PVA (0,2% m/m).

Modo de preparo da fase dispersa - Inicialmente filtramos uma quantidade determinada de óleo mineral e clorofórmio separadamente. As soluções foram preparadas adicionando o clorofórmio diretamente no recipiente contendo a quantidade desejada de óleo. O objetivo deste procedimento é fazer com que a fase dispersa fique o menor tempo possível em um recipiente aberto, para evitar a evaporação do clorofórmio.

Concentração de óleo mineral na fase dispersa - Em nossos experimentos as fases dispersas utilizadas possuíam as seguintes concentrações de óleo mineral: 10% v/v, 2% v/v, 1% v/v, 0,1% v/v, 0,01% v/v, 0,001% v/v, 0,00017% v/v.

Sistema de bombeamento - Os equipamentos e procedimentos usados são similares aos usados no capítulo 4. No entanto, um equipamento bem diferente utilizado aqui foi o sistema de bombeamento (figura 6.2). Um cilindro de nitrogênio comprimido está ligado por mangueiras a duas garrafas de vidro vedadas que contêm as fases. Estas mangueiras dentro das garrafas devem ficar acima do nível dos fluidos, pois elas são responsáveis apenas pelo aumento da pressão dentro das garrafas. Em cada garrafa também deve passar outra mangueira, no entanto mergulhada até o fundo dos recipientes. Esta é responsável pela sucção das fases e estão ligadas às conexões do dispositivo. O controle da vazão foi feito por válvulas de controle (figura 6.2). As

conexões das mangueiras às garrafas são feitas por capilares metálicos ocultos e colados com cola epóxi. Para o sistema de bombeamento da fase dispersa, estes capilares metálicos devem ser colocados dentro da mangueira em cada conexão. Isso porque os poros da mangueira (feita de polietileno) absorvem clorofórmio e incha, o que causa obstruções nas conexões se esta providência não for tomada.

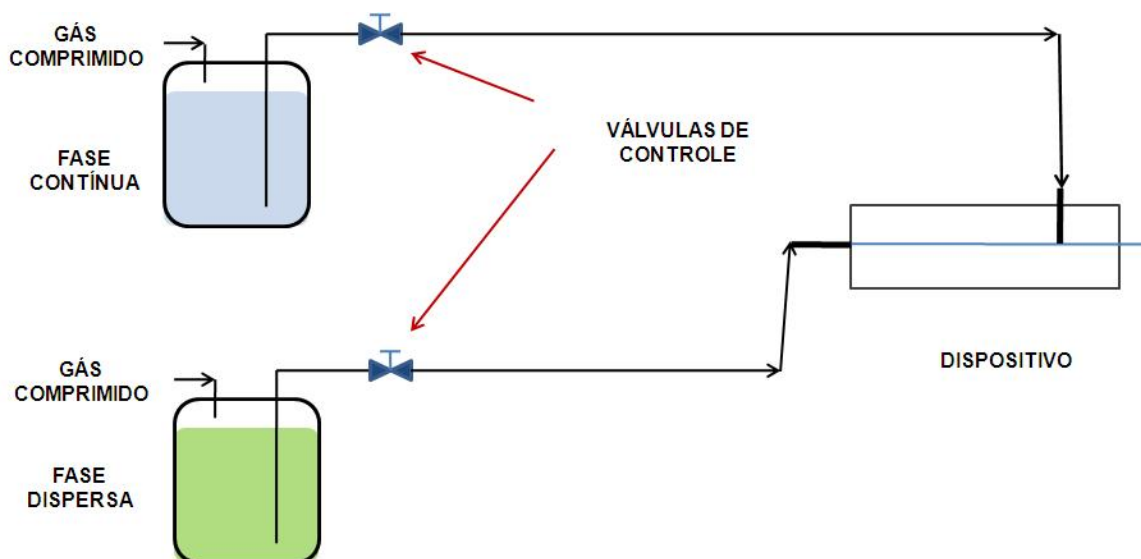


Figura 6.2 Sistema de bombeamento utilizado. Um cilindro de ar comprimido empurra as duas fases e a vazão de ambas é controlada pela abertura de válvulas.

Os mecanismos de preparo da fase contínua são os mesmos do capítulo 4, uma vez que a solução é a mesma. A mesma observação se aplica ao dispositivo.

6.1 Procedimentos

Inicialmente enchemos as mangueiras de conexão e eliminamos as bolhas de ar. Depois conectamos o sistema de bombeamento das fases no dispositivo, como indicado na figura (6.2). Este, por sua vez, está instalado no estágio do microscópio, com a câmera conectada ao computador, da mesma forma que está indicado na figura 4.2 do capítulo 4. Finalmente, ajustamos as vazões das fases até obtermos a produção de emulsões por gotejamento. Neste caso, as vazões foram ajustadas de modo que a produção de gotas fosse estável, não havendo a necessidade de se ajustar as vazões para produzir emulsões do mesmo tamanho para as diferentes concentrações.

Depois iniciamos a coleta das emulsões em uma lâmina de vidro (figura 6.3a) ou no recipiente retangular (figura 6.3b) (o uso dos dois métodos de coleta será comentado com mais detalhes posteriormente). Marcamos o tempo decorrido da coleta de emulsões até o início da aquisição de fotografias, uma vez que há evaporação de clorofórmio neste intervalo de tempo.

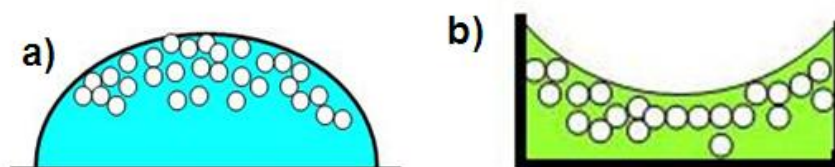


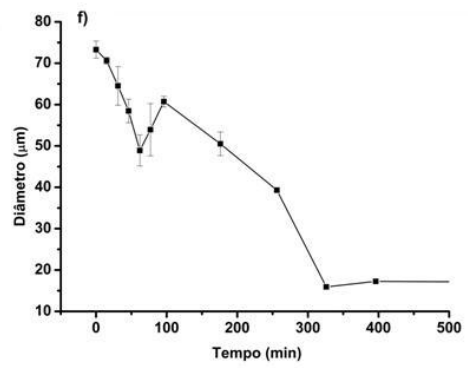
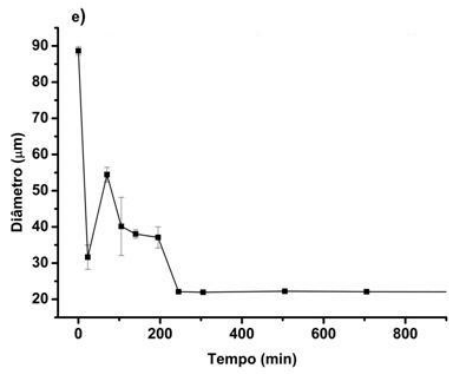
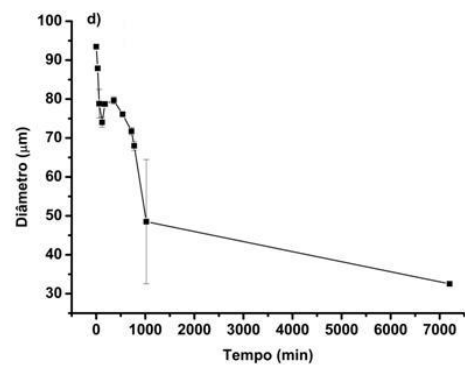
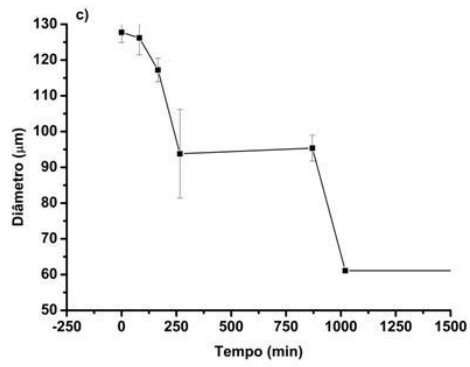
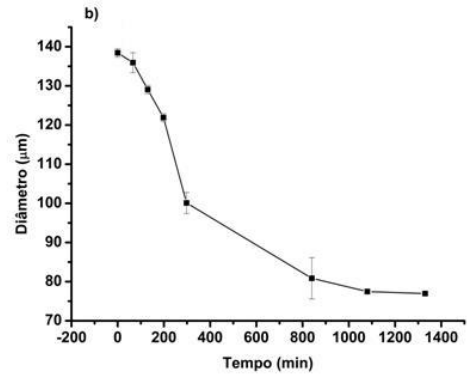
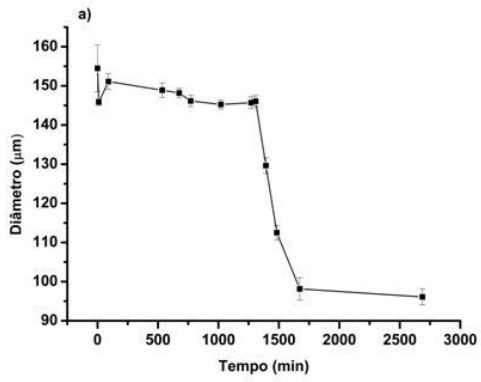
Figura 6.3 Mecanismos de coleta: a) lâmina de vidro; b) recipiente retangular. As dimensões do recipiente retangular são as seguintes: 1cm de largura, 2cm de comprimento e 1mm de altura.

Depois, as fotografias foram coletadas de forma sequencial, em intervalos de tempo conhecidos. Quando necessário alteramos o intervalo de tempo decorrido entre as fotografias de uma determinada sequência. Este procedimento era utilizado até não observarmos mais variação de tamanho após um longo intervalo de tempo.

Por fim, medimos o tamanho das gotas para vários intervalos de tempo, verificando o diâmetro médio e o coeficiente de variação do diâmetro médio (CV) [11]. Os procedimentos utilizados para medir as emulsões através de fotografias e converter as unidades de medida, de píxeis para micrômetros foram os mesmos dos utilizados no capítulo 4.

6.2 Resultados e Discussão

Os gráficos das figuras 6.4 ilustram os resultados obtidos para a redução do diâmetro das emulsões no decorrer do tempo. A redução do diâmetro é mais rápida durante determinado intervalo de tempo após o início da coleta de fotografias, depois tende a desacelerar, indicando que após este tempo a maior parte do clorofórmio já foi e vaporada.



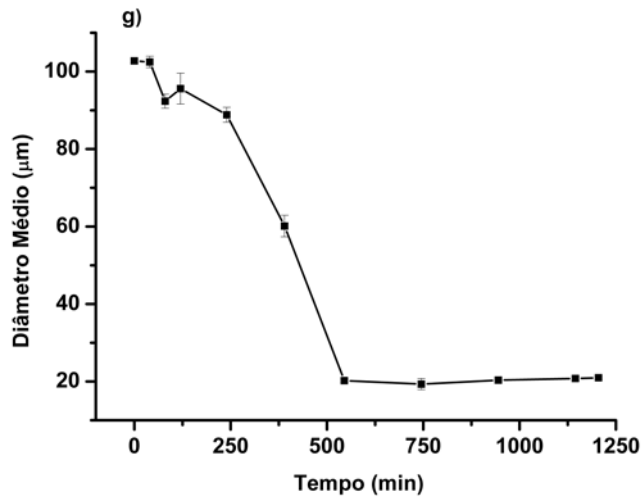


Figura 6.4 Gráficos com a variação do diâmetro médio das emulsões com o tempo para concentrações de óleo igual a: a) 10%; b) 2%; c) 1%; d) 0,1%; e) 0,01%; f) 0,001%; g) 0,00017%. As barras de erro são dadas pelo desvio padrão.

Na figura 6.5 (e na tabela 6.1), vemos a variação percentual do diâmetro médio das gotas com a concentração de óleo mineral. Na mesma figura mostramos qual seria esta mesma variação caso todo conteúdo do clorofórmio evaporasse das gotas, ou seja, o diâmetro final ideal é bem menor do que o obtido.

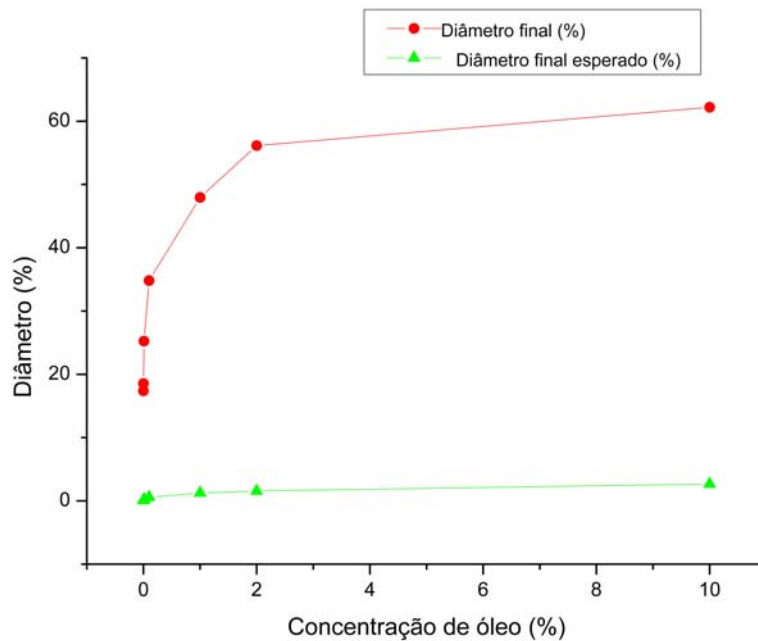


Figura 6.5 Variação do percentual diâmetro médio das emulsões com a concentração de óleo, comparando as medidas com uma situação ideal.

Mostramos também a variação percentual do diâmetro médio das gotas para todos os casos, assim como o valor ideal para esta mesma variação (tabela 6.1). Em verde, a coleta das emulsões foi feita com o uso do recipiente retangular (figura 6.3), em azul a coleta feita com lâminas de vidro.

Concentração de óleo (%)	100 x Diâmetro final / diâmetro inicial	100 x Diâmetro final / diâmetro inicial (Valor esperado)
0	19 ± 7	0
10	62,2	2,80
2	55,6	1,60
1	47,9	1,20
0,1	34,8	0,57
0,01	24,7	0,27
0,001	22,8	0,12
0,00017	16,8	0,07

Tabela 6.1 Variação do percentual diâmetro médio das emulsões com a concentração de óleo. Na primeira linha (amarelo) esta mesma situação quando a concentração de óleo é 0% v/v.

Podemos observar pelos gráficos das figuras 6.4a-g, 6.5 e pela tabela 6.1 que este processo é muito eficiente para reduzir o diâmetro de emulsões, pois conseguimos uma redução para menos de 20% do diâmetro inicial. Podemos observar pela figura 6.5 e pela tabela 6.1 que à medida que aumentamos a concentração clorofórmio, obtemos uma redução percentual maior no diâmetro das gotas, no entanto, a redução no diâmetro das gotas é bastante próxima para os três menores valores de concentração de óleo mineral.

Para entender as razões da considerável discrepância entre o diâmetro final obtido e esperado, preparamos uma sequência de quatro experimentos, contendo apenas clorofórmio. Produzimos emulsões por agitação e verificamos qual a variação percentual do seu diâmetro. Observou-se que, mesmo contendo apenas clorofórmio, há um resíduo

de modo que o diâmetro final corresponde a $(19 \pm 7)\%$ do diâmetro inicial. O resultado mostrado nas soluções mais diluídas da tabela 6.1 (0,001% v/v e 0,00017% v/v) indica que chegamos muito próximos ao limite de impurezas de nosso cossolvente, mostrando que 19% é aproximadamente a melhor redução possível.

Verifica-se, então, que o limitante principal para o uso deste processo é a existência de impurezas no cossolvente.

A presença de resíduos sólidos no clorofórmio foi evidenciada observando a aparência das emulsões contendo baixos volumes de óleo mineral que apresentavam uma aparência rugosa (figura 6.6c) após a evaporação do cossolvente. Quando a concentração de clorofórmio é baixa, os contornos ainda são esféricos (figura 6.6a-b).

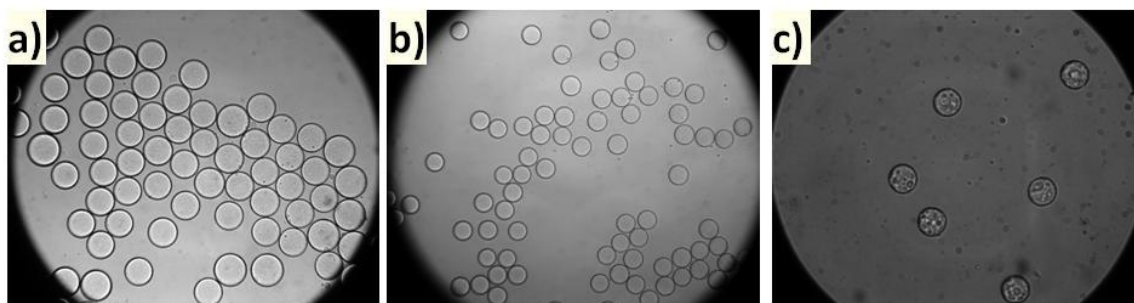


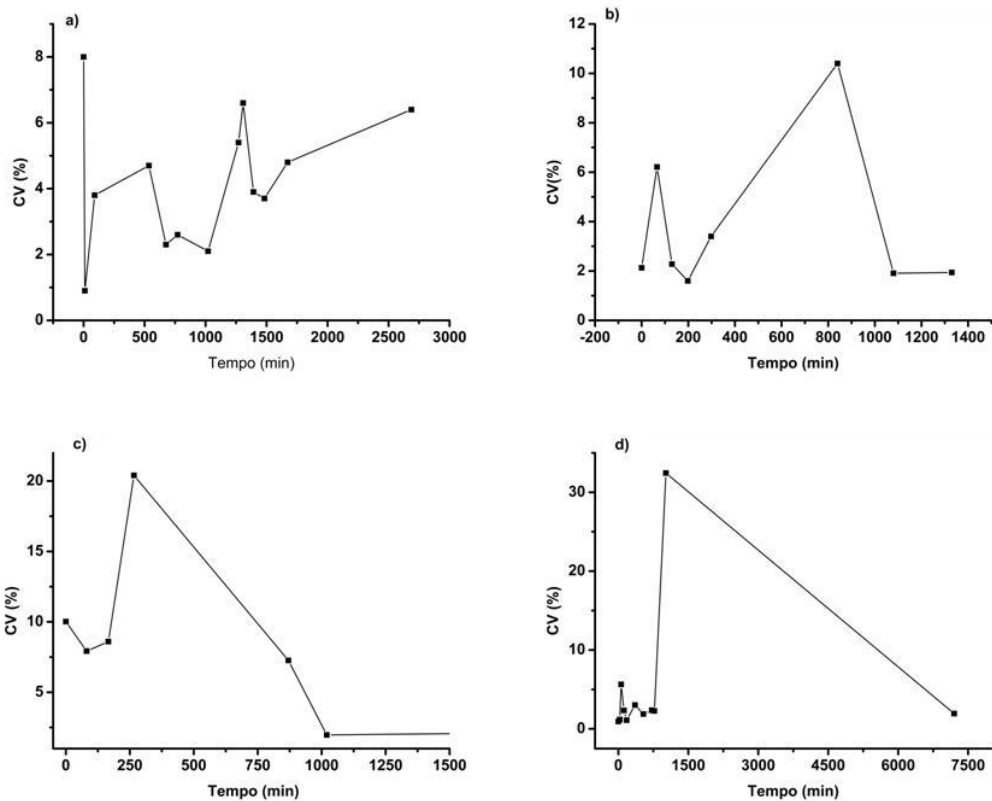
Figura 6.6 Emulsões após a evaporação do cossolvente de acordo com a concentração de clorofórmio na fase dispersa; a) 10% v/v (diâmetro médio das gotas em $96\mu\text{m}$); b) 1% v/v (diâmetro médio das gotas em $61\mu\text{m}$); c) 0,00017% v/v (diâmetro médio das gotas em $17\mu\text{m}$).

Ao contrário do que fizemos no capítulo 4, não ajustamos nenhum modelo teórico aos dados das figuras 6.4a-g. Isto porque a dinâmica do processo de evaporação do cossolvente é bastante complexa. Em uma elaboração de um modelo desse tipo, devemos fazer as seguintes considerações.

À medida que o cossolvente difunde para a fase contínua, temos a alteração da tensão interfacial entre as fases. Além disso, com a alteração do diâmetro das gotas e da tensão interfacial temos mudanças na pressão interna dentro da gota, o que afeta a solubilidade do clorofórmio na fase contínua. Além disso, esta fase já terá o cossolvente dissolvido, à medida que este difunde para o ar, o que também altera sua concentração na fase contínua. Por fim, não temos apenas uma gota, mas várias, que estão, inicialmente, a distâncias diferentes da interface fase contínua-ar, enquanto outras estão sobrepostas. Isto significa tempos de secagem diferentes e que o clorofórmio que sai de uma gota, pode temporariamente ser capturado por outra.

Para verificar se as emulsões mantêm a baixa dispersão de tamanhos durante o processo de evaporação do cossolvente, medimos como o coeficiente de variação do diâmetro médio (CV) se altera com o tempo. Nas figuras 6.7a-g vemos os resultados destas medidas. Podemos observar que o coeficiente de variação do diâmetro médio (CV) altera-se significativamente no decorrer do tempo. No entanto ao fim de um intervalo de tempo mais longo torna-se mais estável e menor, com valor parecido com o que tínhamos no início da coleta de fotografias.

Na figura 6.7h vemos uma sequência de fotografias demonstrando como o diâmetro médio e a distribuição de tamanhos (CV) muda com o tempo quando a concentração de óleo mineral é 0,00017%.



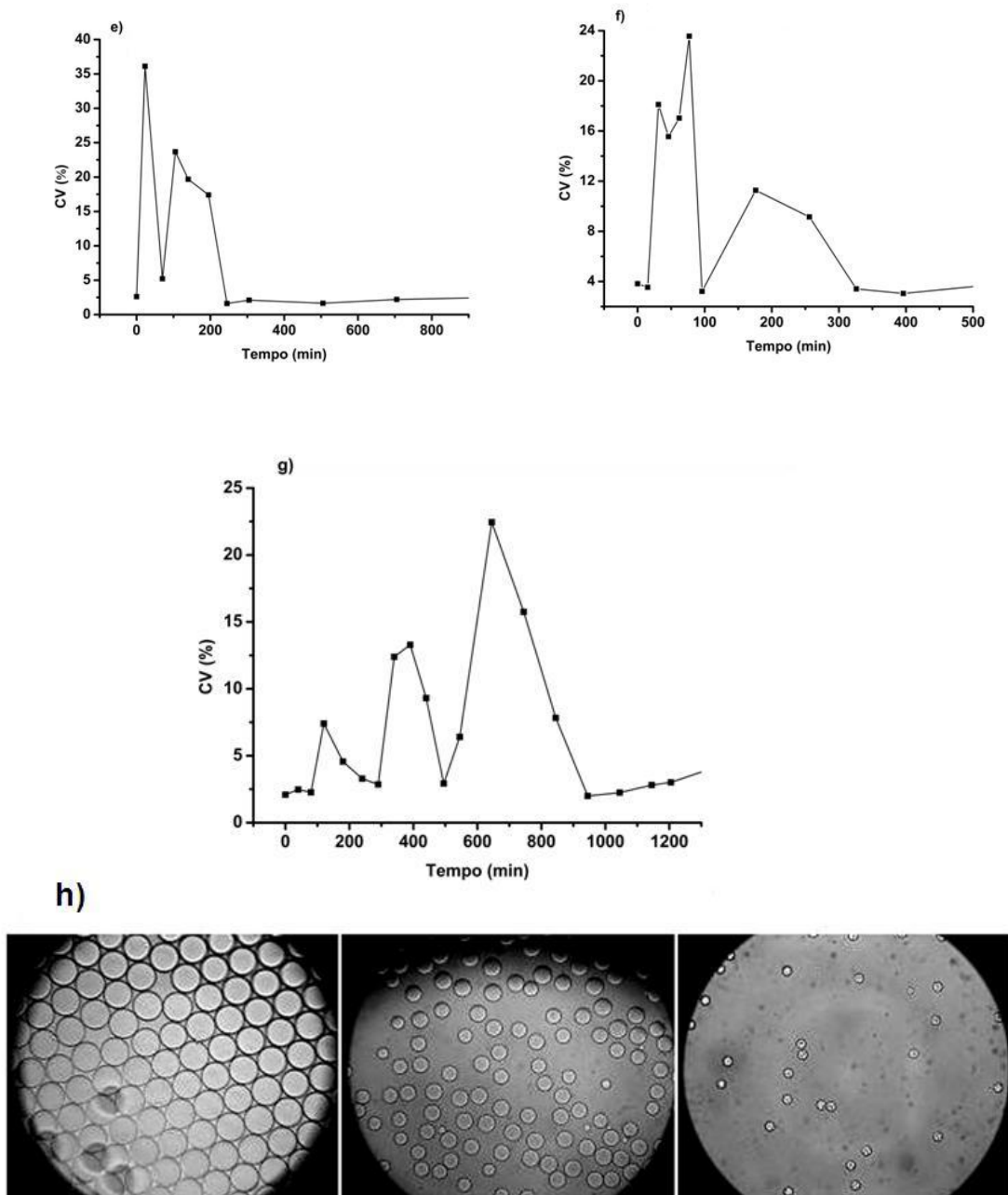


Figura 6.7 Variação do coeficiente de variação diâmetro médio das emulsões com o tempo para concentrações de óleo igual a: a) 10%; b) 2%; c) 1%; d) 0,1%; e) 0,01%; f) 0,001%; g) 0,00017%; h) sequência de fotografias, ilustrando a variação de CV e do diâmetro médio das gotas para 0 min, 390min e 845min respectivamente quando a concentração de óleo é 0,00017%.

Na figura 6.8 (na tabela 6.2), vemos a variação do coeficiente de variação do diâmetro médio com a concentração de óleo mineral. Podemos observar que este coeficiente

possui valores muito parecidos, antes e depois do processo de evaporação do cossolvente.

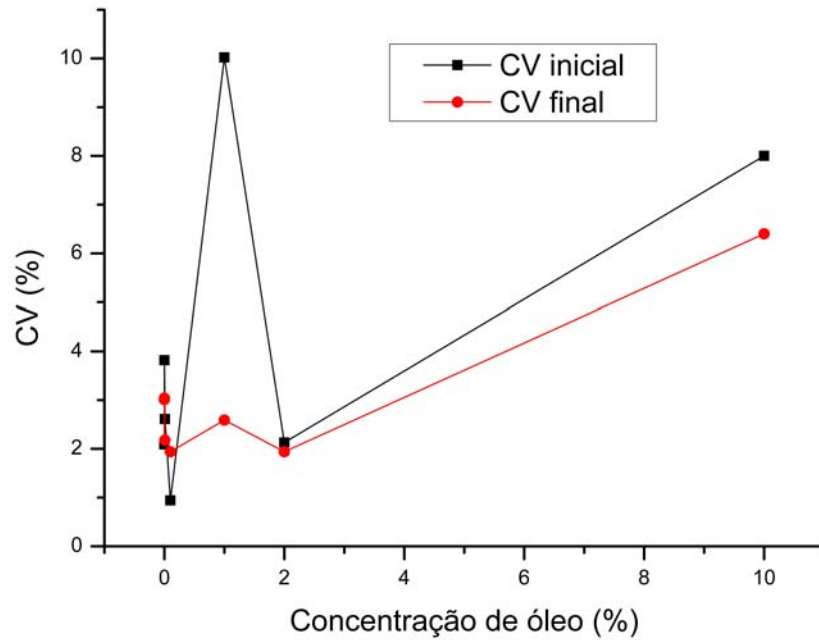


Figura 6.8 Variação do coeficiente de variação do diâmetro médio com a concentração de óleo mineral.

A tabela 6.2 além de mostrar os mesmos dados da figura 6.8, mostra o tempo decorrido do início da coleta de emulsões ao início da coleta de fotografias. Em verde, a coleta das emulsões foi feita com o uso do recipiente retangular, em azul a coleta feita com lâminas de vidro.

Tempo para o início da coleta de fotografias (min)	Concentração de óleo (%)	CV (inicial)	CV (final)
13,16	10	8	6,4
6,67	2	2,13	1,94
9,00	1	10,02	2,59
7,33	0,1	0,94	1,94
4,32	0,01	2,61	2,18
3,6	0,001	3,82	3,04
5,65	0,00017	2,09	3,01

Tabela 6.2 Variação do coeficiente de variação do diâmetro médio com a concentração de óleo mineral.

O método proposto para a redução no diâmetro médio das emulsões não teria utilidade se após o processo de evaporação do cossolvente as emulsões não apresentassem um coeficiente de variação do diâmetro médio pequeno. Podemos ver pelas figuras 6.7a-g, 6.8 e pela tabela 6.2 que estes objetivos foram alcançados. Como descrito anteriormente, o processo de transferência do clorofórmio para a fase contínua e para o ar é um processo que acontece de forma não-homogênea para diferentes regiões da emulsão. Isto significa que as gotas que estão mais próximas da interface com o ar diminuem mais rapidamente seu volume que gotas mais afastadas da interface. Em resumo: há intervalos de tempo diferentes para cada gota perder a mesma quantidade de clorofórmio. Isso explica os altos valores de CV observados durante o processo de evaporação em todas as emulsões.

Observamos pela figura 6.8 e pela tabela 6.2 que o coeficiente de variação do diâmetro médio se mantém pouco alterado após o processo de evaporação do cossolvente. A exceção se dá quando a concentração de óleo mineral é de 1%, onde este coeficiente reduz drasticamente. Nesse houve um intervalo de tempo decorrido mais extenso entre o início da coleta de emulsões e o início da coleta de fotografias. Neste intervalo de tempo a amostra fica exposta ao ar e parte do clorofórmio evapora, o que significa um

aumento no coeficiente de variação medido e uma diminuição aparente do coeficiente de variação final em relação ao da emulsão original.

Vale ressaltar também que o tempo de evaporação do cossolvente é diferente, de acordo com a região (da lâmina de vidro ou do recipiente retangular) onde as gotas se encontram. Isto implica que a região fotografada no início (concentração de óleo igual a 1%) poderia ter uma dispersão de tamanhos maior. Isto explica porque o valor de CV alterou-se pouco quando a concentração de óleo era de 10% (figura 6.8 e tabela 6.2).

Verificamos que não há nenhuma vantagem em se usar o recipiente de paredes fechadas, como pode ser visto na tabela 6.2 (em verde). Embora o fato de ser fechado nas laterais implique uma menor perda do cossolvente pela evaporação, precisamos coletar uma quantidade maior de amostra, para que a interação entre as paredes do recipiente e as emulsões não produzam uma curvatura que inviabilize a coleta de fotografias, o que implica um maior intervalo de tempo entre o início da coleta de emulsões e o início da coleta de fotografias. Este tipo de recipiente pode ser importante em situações em que o controle da velocidade de evaporação do cossolvente é importante.

Verificamos nesse trabalho que o método de evaporação do cossolvente é eficiente, simples e de baixo custo em relação a outros métodos usados para redução do diâmetro das emulsões mostrados no capítulo 5.

Capítulo 7

CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho verificamos se o comportamento do diâmetro das gotas com as vazões das fases varia, para um dispositivo de focagem de fluxo, de acordo com o modelo de Umbanhowar. Concluimos que, como previsto pelo modelo em questão, a vazão da fase dispersa afeta pouco o diâmetro das gotas. No entanto, verificamos que o diâmetro das gotas decai com o inverso da vazão da fase contínua, o que mostra a validade do modelo de Umbanhowar para um dispositivo de focagem de fluxo.

No entanto o modelo de Umbanhowar tem a limitação de não considerar o diâmetro do filete variável durante o processo de produção e destacamento das gotas e variável de acordo com a vazão das fases.

Ao aplicar o método de evaporação de cossolvente conseguimos um diâmetro final de emulsões com valores de até $\approx 17\%$ do tamanho inicial. Além disso, as emulsões apresentam um coeficiente de variação do diâmetro médio das gotas bastante próximos, antes e após a aplicação do método de evaporação do cossolvente, o que mostra que o método proposto para a redução dos tamanhos das emulsões não afeta sua qualidade.

Verificou-se que impurezas do cossolvente constituem a principal limitação para o emprego deste mecanismo, pois estas podem não evaporar juntamente com o cossolvente, limitando o tamanho mínimo das gotas possível de se obter com esta técnica. O uso de cossolventes de maior qualidade pode eliminar essa limitação.

Assim, podemos concluir que o método de evaporação de cossolvente constitui uma técnica eficiente e barata para a redução do diâmetro de emulsões simples e com baixa dispersão de tamanhos. Este método também é de fácil implantação, pois não requer alterações nos equipamentos (inclusive no dispositivo) usados para produzir as emulsões.

Referências Bibliográficas

- [1] A. S. Utada, E. Lorenceau, D. R. Link, P. D. Kaplan, H. A. Stone, D. A. Weitz; *Science*, 308, 537; 2005.
- [2] D. Funfschilling, H. Debas, H. Z. Li, T. G. Mason; *Physical Review E*, 80, 015301(R); 2009.
- [3] X. Liu, M. D. Kaminski, J. S. Riffle, H. Chen, M. Torno, M. R. Finck, L. T. Taylor, A. J. Rosengart; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311, 84-87; 2007.
- [4] j. Berthier, S. Le Vot, P. Tiquet, N. David, D. Lauro, P.Y. Benhamour, F. Rivera; *Sensors and Actuators A*, 158, 140-148; 2010.
- [5] S. Katsura, A. Yamaguchi, H. Inami, S. Matsuura, K. Irano, A. Mizuno; *Electrophoresis*, 22, 289-293; 2001.
- [6] Z. Nie, J. I. Park, W. Li, S. A. F. Bon, E. Kumacheva; *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 16508-16509; 2008.
- [7] F. Gao, Z. G. Su, P. Wang, G. H. Ma; *Langmuir* 2009, 25, 3832-3838, 2009.
- [8] R. K. Shah, H. C. Shum, A. C. Rowat, D. Lee, J. J. Agresti, A. S. Utada, L. Y. Chu, J. W. Kim, A. F. Nieves, C. J. Martinez, D. A. Weitz; *Materials Today*, 11, 4; 2008.
- [9] C. T. Chen, G. B. Lee; *Journal of Microelectromechanical Systems*, 15, 6; 2006.
- [10] P. B. Umbanhowar, V. Prasad, D. A. Weitz; *Langmuir* 2000,16, 347-351; 1999.
- [11] C. Cramer, P. Fischer, E. J. Windhab; *Chemical Engineering Science*, 59, 3045-3058; 2004.
- [12] C. A. Stan, S. K. Y. Tang, G. M. Whitesides; *Analytical Chemistry*, 81, 2399-2402; 2009.

- [13] T. Foster, K. D. Dorfman, H. T. Davis; *Journal of Colloid and Interface Science*, 351, 140-150; 2010.
- [14] Pashley, Richard M., Karaman Marilyn E.; *Applied Colloid and Surface Chemistry*; John Wiley & Sons, LTD; West Sussex; 2004.
- [15] A. S. Utada, A. Fernandez-Nieves, H. A. Stone, D. A. Weitz; *Physical Review Letters*, 99, 094502; 2007.
- [16] Y. C. Tan, V. Cristini, A. P. Lee; *Sensors and Actuators B*, 114, 350-356; 2006.
- [17] C. W. Lai, Y. H. Lin, G. B. Lee; *Biomed Microdevices*, 10, 749-756; 2008.
- [18] P. He, H. Kim, D. Luo, M. Marquez, Z. Cheng; *Applied Physics Letters*, 96, 174103; 2010.
- [19] I. Kobayashi, S. Hirose, T. Katoh, Y. Zhang, K. Uemura, M. Nakajima; *Microsyst Technol*, 14, 1349-1357; 2008.
- [20] C. Cramer, B. Beruter, P. Fischer, E. J. Windhab; *Chem. Eng. Technol.*, 25, 5; 2002.
- [21] Faber, T. E.; *Fluid Dynamics For Physicists*; Cambridge University Press; Cambridge; 2001.