



UNICAMP

DAVI ROCHA BERNARDES DE OLIVEIRA

PRODUÇÃO DE EMULSÕES EM DISPOSITIVOS MICROFLUÍDICOS

Campinas

2014



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

DAVI ROCHA BERNARDES DE OLIVEIRA

PRODUÇÃO DE EMULSÕES EM DISPOSITIVOS MICROFLUÍDICOS

*Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia de Alimentos
da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia de Alimentos.*

Orientação: Prof. Dra. Rosiane Lopes da Cunha

Co-Orientação: Dra. Fernanda Yumi Ushikubo

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO DAVI ROCHA
BERNARDES DE OLIVEIRA, E
ORIENTADA PELA PROFA. DRA.
ROSIANE LOPES DA CUNHA.

CAMPINAS

2014

iii

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano de Souza - CRB 8/5816

OL4p Oliveira, Davi Rocha Bernardes de, 1988-
Produção de emulsões em dispositivos microfluídicos / Davi Rocha Bernardes de Oliveira. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Rosiane Lopes da Cunha.
Coorientador: Fernanda Yumi Ushikubo.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Emulsões. 2. Microfluídica. 3. Propriedades reológicas. I. Cunha, Rosiane Lopes da. II. Ushikubo, Fernanda Yumi. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Emulsion production in microfluidic devices

Palavras-chave em inglês:

Emulsions

Microfluidic

Rheological properties

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Rosiane Lopes da Cunha [Orientador]

Ana Carla Kawazoe Sato

Samantha Cristina de Pinho

Data de defesa: 07-04-2014

Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha
Orientadora

Profa. Dra. Ana Carla Kawazoe Sato
Membro Titular
FEA – UNICAMP

Profa. Dra. Samantha Cristina de Pinho
Membro Titular
FZEA – USP

Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli
Membro Suplente
FEA – UNICAMP

Profa. Dra. Lucimara Gaziola de la Torre
Membro Suplente
FEQ – UNICAMP

RESUMO

A emulsificação em dispositivos microfluídicos destaca-se pela sua capacidade em gerar gotas de maneira individual em um processo totalmente controlado. Através dele, é possível a obtenção de emulsões com coeficientes de variação de tamanho de gotas inferiores a 5%. Soluções de glicerol (fluidos Newtonianos) com concentrações variando entre 10 e 75% (m/m) foram utilizadas como fase dispersa para obtenção de emulsões água em óleo em microcanais planares com junções do tipo T e Y. Como fase contínua foi utilizado óleo de soja contendo 5% (m/m) de emulsificante polirricinoleato de poliglicerol. Como condição de processo, quatro diferentes razões entre as vazões das fases contínua e dispersa foram avaliadas. Paralelamente, quatro soluções de goma xantana (fluidos não-Newtonianos) com concentrações variando de 0,05 a 0,50% (m/m) foram avaliadas como fase dispersa num microcanal com junção em Y, e submetidas às mesmas condições das soluções de glicerol. Em todos os sistemas avaliados, a razão entre as fases foi o fator de maior influência no tamanho das gotas formadas. Em relação aos fluidos Newtonianos, a emulsificação no canal em T se mostrou menos sensível às propriedades físicas dos fluidos, enquanto na geometria em Y, notou-se, através do cálculo dos números adimensionais de Weber e Capilar, grande influência da tensão interfacial sobre o tamanho das gotas formadas, superando a ação das forças viscosas. Em relação aos fluidos não-Newtonianos, foi observada grande diferença no processo de formação das gotas e nas características da emulsão. Gotas com elevada polidispersão foram obtidas, em especial nas soluções mais concentradas e nas maiores razões entre as vazões das fases. Esse fato se deu devido à formação das gotas ter ocorrido

longe da junção dos canais, através da formação de um jato de fase dispersa. Esse jato foi intensificado nas soluções de goma xantana de maior concentração e nas condições de maiores velocidades da fase contínua. Ensaios reológicos extensionais confirmaram que, de fato, a viscosidade elongacional da solução de goma xantana aumenta com a concentração e também com a taxa de deformação elongacional, o que explicaria a formação do jato. Na solução de menor concentração de goma xantana foi possível a obtenção de gotas altamente monodispersas, embora tenha ocorrido a formação do jato no rompimento das gotas, estando essa solução numa região de transição do regime de jateamento para o regime de gotejamento. Dessa forma, pode-se verificar que no regime de gotejamento, típico dos fluídos Newtonianos, a monodispersão é uma característica bem definida. No caso do uso de fluídos viscoelásticos na fase dispersa, a obtenção de gotas monodispersas é um desafio, devido ao efeito da elevada viscosidade elongacional. Assim, torna-se necessária a avaliação de condições de processo e geometria de canal mais adequadas a esta situação de forma a diminuir a polidispersidade desses sistemas.

Palavras – chave: emulsões; microfluídica; microcanal; propriedades reológicas; monodispersão.

ABSTRACT

Emulsification in microfluidic devices is distinguished by its ability to generate droplets in a controlled and individual way, in which it is possible to obtain emulsions with polydispersity lower than 5%. Glycerol solutions (Newtonian fluids) at concentrations ranging from 10 to 75% (w/w) were used as dispersed phase in order to obtain water in oil emulsions, using Y - and T - junction microchannels. As continuous phase, soybean oil containing 5% (w/w) of emulsifier polyglycerol polyricinoleate was used. Four different ratios of the flow rates of continuous and dispersed phases were evaluated in both microfluidic devices. Similarly, four xanthan gum solutions (non-Newtonian fluids) with concentrations ranging from 0,05 to 0,50% were evaluated as dispersed phase in a Y – junction microchannel. In all systems, the ratio of the flow rates of the phases was the most influential factor in the size of the droplets. Regarding Newtonian fluids, the T – junction microchannel was less sensitive to the fluids physical properties, while in Y – junction geometry it was noted that the interfacial tensions played the main role in droplet size, overcoming the viscous forces. Regarding the non-Newtonian fluids, a large difference in the droplet generation was observed. Droplets with high polydispersity were obtained, especially in the most concentrated xanthan gum solution, when high shear forces were applied. This fact may have occurred due to the formation of a jet of the dispersed phase, from which droplets were detached without any control. This jet was intensified in xanthan solutions of higher concentration and under high velocities of the dispersed phase. Indeed, extensional rheology confirmed that the elongational viscosity of xanthan gum solution increases with concentration and also with the rate of elongational

deformation, which would explain the formation of the jet. In the solution at lower concentration of xanthan, it was possible to obtain highly monodisperse droplets, although the droplets detachment still occurred in the jetting regime. This solution is herefore in a transition region between jetting and dripping regime. Thus, it was verified that the dripping regime, typical of Newtonian fluids, the monodispersity is a well-defined characteristic. On the other hand, when using viscoelastic fluids as dispersed phase, obtaining monodispersed droplets is still a challenge, due to the effect of high elongational viscosity of this fluids. In this way, it becomes necessary evaluate new process conditions and microchannel geometries in order to reach emulsions with low polydispersity.

Keywords: emulsions; microfluidic; microchannel; rheological properties; monodispersity.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 Introdução	3
1.2 Objetivos	6
1.2.1 Objetivo Geral	6
1.2.2 Objetivos específicos	6
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Emulsão	9
2.1.1 Componentes de uma emulsão	11
2.1.1.1 Emulsificantes.....	11
2.2 Processos de formação de emulsões.....	13
2.2.1 Produção de emulsões em dispositivos microfluídicos	15
2.2.2 Geometria dos microcanais.....	17
2.2.3 Fluidodinâmica dos microcanais	23
2.2.3.1 Números adimensionais.....	23
2.3 Produção de emulsões em grande escala em dispositivos microfluídicos ..	27
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Materiais.....	31
3.1.1 Microcanais	31
3.1.2 Emulsões	31
3.2 Métodos.....	31
3.2.1 Fabricação dos microcanais.....	31
3.2.2 Sistemas avaliados nos microcanais.....	36
3.2.3 Operação dos dispositivos	37

3.2.3.1	Condições de operação	38
3.2.3.2	Análise das imagens	39
3.2.4	Caracterização dos componentes das emulsões	40
3.2.4.1	Reologia em cisalhamento.....	40
3.2.4.2	Reologia extensional.....	41
3.2.4.3	Caracterização das interfaces.....	41
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		43
4.1	Propriedades físico-químicas, reológicas e de interface	45
4.2	Emulsões formadas com fase dispersa newtoniana.....	48
4.2.1	Distribuições de tamanho das gotas	48
4.2.2	Tamanho médio das gotas.....	51
4.2.3	Mecanismo de formação das gotas	53
4.2.4	Efeito das condições de processo e da fase dispersa no tamanho das gotas	55
4.2.5	Números adimensionais.....	58
4.2.5.1	Numero de Reynolds	58
4.2.5.2	Número de Weber.....	59
4.2.5.3	Número de Capilar	63
4.3	Emulsões formadas com fase dispersa não-newtoniana viscoelástica	67
4.3.1	Distribuição de tamanho das gotas não-newtonianas.....	68
4.3.2	Tamanho médio das gotas.....	72
4.3.3	Mecanismo de formação das gotas de fluidos não-newtonianos	75
CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS...81		
5.1	Conclusão	83

5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	84
	CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	85

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me amparar nos momentos difíceis e me mostrar sempre o melhor caminho a seguir.

A meus pais, Márcia e Aloísio, pelo amor incondicional e por me apoiarem em todos os momentos de minha vida.

A meus irmãos Lucas e Thaís, por compartilharem comigo grandes momentos de felicidade.

A toda minha família, pelo carinho, paciência e incentivo.

A minha orientadora Rosiane Lopes da Cunha, e a co-orientadora Fernanda Yumi Ushikubo, por todo suporte, ensinamento e dedicação.

A banca examinadora, pelas sugestões de grande valia para o aperfeiçoamento do projeto de pesquisa.

Aos amigos Arthur, Cíntia e Magno, pela convivência diária e apoio em todos os momentos.

Aos amigos Guilherme, Heloisa, Larissa, Mariano, Moysés, Philippe e Tanara pela amizade sincera, sempre dando força e palavras de alento.

Aos demais amigos do Laboratório de Engenharia de Processos e funcionários do departamento de Engenharia de Alimentos da FEA/UNICAMP, por sempre estarem dispostos a ajudar.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção de uma emulsão. (a) Fluidos separados em duas fases distintas; (b) emulsão formada após homogeneização das fases.....	13
Figura 2. Desestabilização de gotas de emulsões polidispersas pelo amadurecimento de Ostwald.....	15
Figura 3. Tubos capilares coaxiais utilizados no processo de formação de uma emulsão. (a) Esquema de um dispositivo de fluxos concorrentes para produção de gotas. (b) Micrografia de um dispositivo produzindo gotas a baixas vazões.....	18
Figura 4. Fabricação de emulsão dupla em um dispositivo microfluídico capilar. a) Disposição dos capilares; b) micrografia das gotas obtidas nesse dispositivo.....	19
Figura 5. Formação de gotas por dispositivo do tipo terraço.....	19
Figura 6. Configuração de três geometrias de junções de microcanais: em (a) T; (b) Y; e (c) cruz.....	20
Figura 7. Dois mecanismos de produção de gotas em um canal Y. (a) Formação da gota na junção do canal; (b) formação da gota longe da junção através do desprendimento da gota a partir de um filamento da fase dispersa.	22
Adaptado de: Steegmans et al., 2009.	22
Figura 8. Micrografias de duas configurações de microcanais com junção em cruz. (a) Adaptado de Luo et al., 2011; (b) Adaptado de Gu et al., 2011.....	23
Figura 9. Produção em massa de gotas pela intensificação de processo.....	28
Figura 10 Técnica de spin-coating. (a) Deposição do fotorresiste sobre o substrato; (b) Rotação do sistema por tempo e velocidade pré-determinados; (c) Filme de fotorresiste uniformemente espalhado.	32

Figura 11. Produção dos moldes dos microcanais. Deposição do fotorresiste, aplicação de radiação UV e revelação do molde.	33
Figura 12. Molde de um microcanal com junção em T. (a) Vista Isométrica; (b) vista lateral.	33
Figura 13. Etapa final de produção dos microcanais. Aplicação do polímero e sua respectiva cura, retirada do molde e selagem dos dispositivos.	35
Figura 16. Sistema de produção de emulsões nos dispositivos microfluídicos.	38
Figura 17. (a) Gota na forma de uma esfera perfeita de raio R; (b) Gota confinada no microcanal em forma de disco de diâmetro D' e altura h.	39
Figura 18. Curvas de escoamento dos fluidos de comportamento newtoniano avaliados na emulsificação em microcanais.	45
Figura 19. Curvas de escoamento das soluções de goma xantana.	47
Figura 20. Distribuições de tamanho de gotas das emulsões formadas com fase dispersa composta por fluidos newtonianos e produzidas em microcanal com junção em T em função da razão entre as vazões. a) Água; b) glicerol 10%; c) glicerol 20%; d) glicerol 40% e e) glicerol 75%.	49
Figura 21. Distribuições de tamanho de gotas das emulsões formadas com fase dispersa composta por fluidos newtonianos e produzidas em microcanal com junção em Y em função da razão entre as vazões. a) Água; b) glicerol 10%; c) glicerol 20%; d) glicerol 40% e e) glicerol 75%.	50
Figura 22. Processo de quebra de gotas em microcanal com junção em T.	53
Figura 23. Processo de quebra de gotas em microcanal com junção em Y.	54
Figura 24. Ausência de formação de gota utilizando solução de glicerol 75% (m/m) na condição de $q=1$ em microcanal com junção em Y.	54

Figura 25. Diâmetro médio em função da razão entre as vazões de entrada das fases em um dispositivo com junção em T.....	56
Figura 26. Diâmetro médio em função da razão entre as vazões de entrada das fases em um dispositivo com junção em Y.	57
Figura 27. Relação entre diâmetro médio de gota obtida em relação ao número de Weber no microcanal em T. a) $q=1$; b) $q=2$; c) $q=3$ e d) $q=4$	61
Figura 28. Relação entre diâmetro médio de gota obtida em relação ao Número de Weber no microcanal em Y. a) $q=1$; b) $q=2$; c) $q=3$ e d) $q=4$	62
Figura 29. Diâmetro médio das gotas em relação ao número de Capilar da fase contínua em todas condições de formação de gotas no microcanal em T.....	66
Figura 30. Diâmetro médio das gotas em relação ao número de Capilar da fase contínua em todas condições de formação de gotas no microcanal em Y.....	67
Figura 31. Distribuição de tamanho das gotas de emulsões produzidas com solução de goma xantana 0,05% (m/m). a) $q=1$; b) $q=2$; c) $q=3$; d) $q=4$	69
Figura 32 Distribuição de tamanho das gotas de emulsões produzidas com solução de goma xantana 0,10% (m/m). a) $q=1$; b) $q=2$; c) $q=3$; d) $q=4$	70
Figura 33. Distribuição de tamanho das gotas de emulsões produzidas com solução de goma xantana 0,25% (m/m). a) $q=1$; b) $q=2$; c) $q=3$; d) $q=4$	71
Figura 34. Distribuição de tamanho das gotas de emulsões produzidas com solução de goma xantana 0,50% (m/m). a) $q=1$; b) $q=2$; c) $q=3$; d) $q=4$	72
Figura 35. Formação de gotas mono e polidispersas. a) Gotas de glicerol 10% (m/m), $q=1$; b) gotas de glicerol 75% (m/m), $q=4$; c) gotas de xantana 0,25% (m/m), $q=3$	75

Figura 36. Formação de gotas de fluidos não-Newtonianos em microcanal com junção em Y. a) Goma xantana 0,05% (m/m), $q=1$; b) goma xantana 0,25% (m/m), $q=3$; c) goma xantana 0,50% (m/m), $q=3$	76
Figura 37. Tamanho dos jatos formados para cada solução de goma xantana nas condições de vazões avaliadas.	77
Figura 38. Diâmetro do filamento em função do tempo para todas as concentrações de xantana.	78
Figura 39. Curvas de viscosidade extensional em função da deformação extensional.	79
Figura 40. Curvas de viscosidade extensional em função da taxa de deformação extensional.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Sistemas avaliados para a produção de gotas nos microdispositivos. ...	36
Tabela 2. Condições de processo utilizadas nos microcanais para avaliação da formação de gotas.....	38
Tabela 3. Propriedades físicas dos sistemas água-óleo avaliados.	46
Tabela 4. Parâmetros reológicos para as soluções de goma xantana	48
Tabela 5. Valores de diâmetros médios, desvios-padrão e coeficientes de variação para as gotas formadas em dispositivo microfluídico com junção em T.....	51
Tabela 6. Valores de diâmetros médios, desvios-padrão e coeficientes de variação para as gotas formadas em dispositivo microfluídico com junção em Y.	52
Tabela 7. Número de Reynolds calculado para cada condição de processo para a produção de emulsões nos microcanais T e Y.....	58
Tabela 8. Número de Weber calculado para as fases dispersas das emulsões obtidas em diferentes condições de processo nos canais T e Y.	60
Tabela 9. Número de Capilar calculado para as fases contínua e dispersa das emulsões formadas nos microcanais.	64
Tabela 10. Diâmetros médios, desvios-padrão e coeficientes de variação das emulsões produzidas com fase dispersa composta de soluções de goma xantana e formadas em dispositivo microfluídico com junção em Y.	73

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG_f	Variação da energia livre de Gibbs do sistema
γ	Tensão interfacial
ΔA	Variação da área superficial após a emulsificação
T	Temperatura
ΔS_f	Variação da entropia devido à emulsificação
MH	Massa molecular do segmento hidrofílico da molécula
ML	Massa molecular do segmento hidrofóbico da molécula
Re_c	Número de Reynolds da fase contínua da emulsão
ρ_c	Densidade da fase contínua da emulsão
ρ_d	Densidade da fase dispersa da emulsão
U_c	Velocidade da fase contínua da emulsão
U_d	Velocidade da fase dispersa da emulsão
l_c	Comprimento característico da fase contínua
l_d	Comprimento característico da fase dispersa
μ_c	Viscosidade da fase contínua
μ_d	Viscosidade da fase dispersa
D_H	Diâmetro hidráulico
We	Número de Weber
$\Delta\rho$	Diferença de viscosidades entre as fases da emulsão
g	Aceleração gravitacional

Ca_c	Número Capilar da fase contínua
Ca_d	Número Capilar da fase dispersa
Q_{contínua}	Vazão da fase contínua
Q_{dispersa}	Vazão da fase dispersa
q	Razão entre as vazões das fases da emulsão
λ	Razão entre as viscosidades
x	Razão entre as larguras dos canais
D'	Diâmetro médio dos discos
\bar{D}	Diâmetro médio corrigido das gotas
V_{disco}	Volume da gota na forma de disco
V_{esfera}	Volume da gota na forma esférica
σ	Tensão de cisalhamento
σ₀	Tensão residual
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
k	Índice de comportamento reológico
n	Índice de consistência
C.V.	Coeficiente de Variação
S.D.	Desvio padrão da média

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Emulsões apresentam um papel importante na formulação de diversos produtos alimentícios. É considerável o número de alimentos naturais e processados que são formados por emulsões, ou ainda que se apresentam em um estado emulsionado durante alguma etapa de seu processamento. São exemplos destes tipos de alimentos sorvetes, sobremesas, sopas, fórmulas infantis, massas de bolo, dentre inúmeros outros (MCCLEMENTS, 2005). Apesar da sua ampla utilização, as emulsões são sistemas que apresentam instabilidade termodinâmica, e, portanto, estão sujeitas à separação em duas fases distintas. Por outro lado, é possível conferir às emulsões certa estabilidade cinética através do uso de surfactantes, diminuindo a velocidade do processo de coalescência das gotas da fase dispersa.

Os métodos convencionais de produção de emulsões envolvem processos que usam intensas forças mecânicas, como altas pressões e/ou elevadas taxas de cisalhamento, demandando grande quantidade de energia. Além disso, estes processos levam à formação de emulsões polidispersas, que apresentam menor estabilidade cinética que as emulsões monodispersas. De fato, emulsões que contém uma gama de tamanhos de gotas estão mais sujeitas à desestabilização física do sistema através dos mecanismos de sedimentação, cremeação, floculação e coalescência das gotas (MCCLEMENTS, 2005).

Nos últimos dez anos, microdispositivos têm despertado interesse para uso em processos de emulsificação, por serem capazes de permitir o controle da produção individual de gotas, conseguindo-se emulsões de baixa polidispersão (SHAH et al., 2008). Quando comparados com os métodos convencionais (uso de

homogeneizadores a altas pressões, por exemplo), as emulsões são obtidas nos microdispositivos por um processo mais suave de formação das gotas, além de apresentar menor gasto energético (SUGIURA et al., 2002). Além disso, nos processos de alta demanda energética, o aumento da temperatura da emulsão é inevitável, limitando assim o uso de alguns produtos termossensíveis. Dessa forma, os microdispositivos podem constituir um processo mais vantajoso, uma vez que a temperatura não é um fator limitante do processo, além de ser possível a utilização de microcanais dotados de sistemas de controle de temperatura (CHEN et al., 2012).

Existem hoje microdispositivos em diversas configurações que permitem a manipulação do processo de produção de emulsões de acordo com a necessidade de cada projeto. Para sua operação é necessária que sejam estabelecidos diversos fatores intrínsecos aos dispositivos (geometria, material de construção, largura e altura dos microcanais, etc.) (JOANICOT e AJDARI, 2005), além das condições de processo (BAROUD et al., 2010) a serem definidas para que a produção das gotas seja possível. Cada um destes fatores irá afetar diretamente o processo de formação das emulsões. Portanto, um estudo mais aprofundado torna-se necessário para maior entendimento desta tecnologia que vem sendo cada dia mais usada para a produção controlada de emulsões monodispersas.

Além dos dispositivos utilizados e das condições de processo, o controle do tamanho das gotas produzidas nos microcanais também se dá pelas propriedades dos líquidos que irão formar a emulsão (NIE et al., 2008). A viscosidade de cada uma das fases, e a tensão interfacial entre os dois líquidos são fatores fundamentais a serem levados em consideração nos processos de formação das

emulsões a partir dos dispositivos microfluídicos. Assim, o estudo da fluidodinâmica do processo é imprescindível para um entendimento do processo de formação de gotas com reduzido tamanho e baixa polidispersidade.

Apesar do grande interesse em se produzir emulsões em dispositivos microfluídicos, o entendimento do mecanismo de formação das gotas, bem como das variáveis que exercem influência neste processo é ainda um desafio científico/tecnológico. Com isto, as publicações nesta área estão focadas em avaliações exploratórias destes sistemas. Por exemplo, Baroud et al. (2010), Joanicot e Ajdari (2005) e Shah et al. (2008), fizeram estudos sobre a dinâmica dos processos de produção das gotas. Já Steegmans et al. (2009) e He et al. (2010) estudaram a influência da geometria do canal no mecanismo de obtenção das gotas. Por outro lado, em outros trabalhos, (BARET et al., 2009; BARET et al., 2012; NIE et al., 2008b) buscou-se avaliar o efeito da composição dos sistemas e suas propriedades físicas (tensão interfacial e viscosidade, principalmente) na formação e estabilidade das gotas no interior dos microcanais.

Assim, este projeto visou explorar mais profundamente a influência das propriedades dos fluidos e de interface, bem como das condições de processo na produção de emulsões em microcanais do tipo T e Y de forma a compreender melhor os mecanismos de formação de gotas neste novo processo tecnológico.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo principal a avaliação do processo de formação de emulsões do tipo água em óleo através de dispositivos de microfluídica, utilizando-se como fase dispersas soluções de glicerol (como modelo de fluido newtoniano) e soluções de goma xantana (como modelo de fluido não-newtoniano).

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Avaliação da formação de emulsões do tipo água em óleo em microcanais com junções em **T** e em **Y**;
- Estudo do efeito das condições de processo (vazões de entrada, razão entre as vazões das fases contínua e dispersa) sobre a fluidodinâmica da produção de emulsões em microcanais (determinação dos adimensionais característicos ao tipo de escoamento);
- Análise da influência das características reológicas e interfaciais dos materiais utilizados como fase dispersa no processo de formação das gotas.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Emulsão

Uma emulsão é uma dispersão de dois (ou mais) fluidos imiscíveis entre si, sendo eles geralmente óleo e água. São sistemas comuns em diversas indústrias, tais como alimentícia, farmacêutica e de cosméticos. A produção de emulsões pode se dar através da ruptura mecânica e formação de pequenas gotas de um dos fluidos do sistema (fase dispersa) com posterior estabilização da interface formada, ou ainda através de processos de baixa demanda energética, como nos casos da emulsificação espontânea e nos métodos de inversão de fase. As emulsões podem ser classificadas de acordo com a distribuição espacial relativa das fases que as compõem. Um sistema composto por gotas de óleo dispersas em uma fase contínua aquosa é conhecido como emulsão do tipo óleo em água, ou emulsão O/A. O outro caso, quando gotas de água estão dispersas em uma fase contínua oleosa, tem-se uma emulsão do tipo água em óleo, ou emulsão A/O (MCCLEMENTS, 2005).

Emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis. Isso pode ser facilmente demonstrado ao se observar a Equação (1), derivada da Equação Fundamental da Termodinâmica.

$$\Delta G_f = \gamma \Delta A - T \Delta S_f \quad (1)$$

onde os termos γ e ΔA representam, respectivamente, a tensão interfacial e o ganho de área superficial após a emulsificação. T representa a temperatura absoluta do sistema, ΔS_f é o aumento da entropia devido ao processo de emulsificação e ΔG_f é a variação na Energia Livre de Gibbs do sistema. Estes

sistemas apresentam uma quantidade de energia livre de formação da emulsão sempre maior que zero (ΔG_f), pois o termo referente à energia interfacial do sistema ($\gamma\Delta A$) é sempre positivo e elevado, devido ao aumento da área superficial das gotas após a emulsificação. Este termo supera em valores o termo referente à entropia de formação das gotas ($T\Delta S_f$), que também é sempre positivo devido ao fato do número de arranjos acessíveis para as gotículas no estado emulsionado ser muito maior que no estado não-emulsificado (MCCLEMENTS, 2005). A instabilidade da emulsão é então demonstrada pelo sinal positivo de ΔG_f (ANTON et al., 2008).

Por outro lado, certa estabilidade cinética pode ser conferida à emulsão por um período de tempo razoável (dias, meses ou anos) através do uso de substâncias conhecidas como estabilizantes. Um estabilizante é qualquer ingrediente usado para prolongar a estabilidade de uma emulsão e pode ser classificado como emulsificante ou espessante, dependendo do seu modo de atuação (MCCLEMENTS, 2005).

Emulsificantes são agentes com atividade de superfície, ou tensoativos, e tem como principal função diminuir a tensão interfacial entre as gotas e a fase contínua da emulsão. Analisando novamente a Equação (1), pode-se observar que menores valores de γ levam à uma diminuição da energia livre da emulsão, tornando-a assim mais estável. Já os espessantes são agentes que modificam a textura da emulsão, aumentando a viscosidade do meio, ou ainda através da formação de um gel na fase contínua da emulsão (MCCLEMENTS, 2005). Estas

substâncias conseguem aumentar a estabilidade das emulsões ao retardar ou diminuir o movimento aleatório das gotas.

2.1.1 Componentes de uma emulsão

A composição e as propriedades físico-químicas das fases aquosa e oleosa irão influenciar diretamente na estabilidade e no tamanho das gotas formadas de uma emulsão. Diferentes óleos têm diferentes tensões interfaciais quando colocados em contato com sistemas aquosos, pois apresentam estruturas moleculares diferentes ou contêm uma maior quantidade de impurezas que apresentam atividade interfacial, tais como ácidos graxos livres, monoacilgliceróis ou diacilgliceróis. Estes componentes lipídicos tendem a se acumular na interface óleo-água e reduzir a tensão interfacial, diminuindo assim a quantidade de energia necessária para romper uma gota (MCCLEMENTS, 2005).

A fase aquosa de uma emulsão pode conter uma grande variedade de componentes, incluindo minerais, ácidos, bases, biopolímeros, açúcares, álcoois, e bolhas de gás. Muitos destes componentes terão influência sobre a reologia, tensão interfacial e estabilidade à coalescência das emulsões.

2.1.1.1 Emulsificantes

Os emulsificantes são também denominados surfactantes por atuarem na interface (superfície) das gotas. São moléculas formadas por uma porção hidrofílica constituída de compostos polares denominada de “cabeça” e de uma porção hidrofóbica apolar constituída de uma cadeia linear ou ramificada de hidrocarbonetos, denominada “cauda”. A porção hidrofóbica, em meio aquoso interage fracamente com as moléculas de água, enquanto a porção hidrofílica

mostra forte interação (KIRKWOOD, 1993). Os surfactantes são representados pela fórmula RX , onde X representa a “cabeça” hidrofílica e R a “cauda” hidrofóbica (DICKINSON, 1995).

O grupamento químico que forma a “cabeça” da molécula pode ou não apresentar algum tipo de carga elétrica. Dependendo do tipo de carga, os surfactantes podem ser classificados como aniônicos (quando são carregados negativamente), catiônicos (quando carregados positivamente), zwitteriônico (quando apresentam tanto cargas negativas quanto positivas na sua estrutura), além dos não-iônicos, que não se apresentam carregados (MCCLEMENTS, 2005).

Cada surfactante tem uma afinidade relativa própria com compostos polares e apolares. Essa afinidade é expressa pelo “balanço hidrofílico-lipofílico”, ou simplesmente BHL. Esse balanço pode ser quantificado a partir da Equação (2), válida para surfactantes não-iônicos, onde MH corresponde à massa molecular do segmento hidrofílico e ML à massa molecular da fração lipofílica da molécula de surfactante.

$$BHL = 20 \frac{MH}{(MH+ML)} \quad (2)$$

Compostos que apresentam valores de BHL menores que 8 são considerados lipofílicos e interagem preferencialmente com a fase oleosa do sistema, sendo apropriados para estabilização de emulsões A/O, enquanto que aqueles com valores acima de 11 são considerados hidrofílicos e tem afinidade preferencial com as moléculas polares, sendo de melhor atuação em emulsões O/A (KIRKWOOD, 1993).

Em emulsões, os surfactantes possuem um objetivo básico: garantir a não coalescência das gotas da fase dispersa. De fato, a quantidade mínima de energia de um sistema ocorre na configuração em que os dois líquidos se encontram separados em duas fases (Figura 1a). Portanto, a adição de surfactantes ao sistema fornece a energia necessária para a estabilização da dispersão (Figura 1b), retardando o processo de coalescência das gotas formadas. Nos dispositivos microfluídicos, os surfactantes são parte essencial da tecnologia de produção de emulsões, uma vez que estão diretamente envolvidos na formação e estabilização da interface das gotas (BARET, 2012).

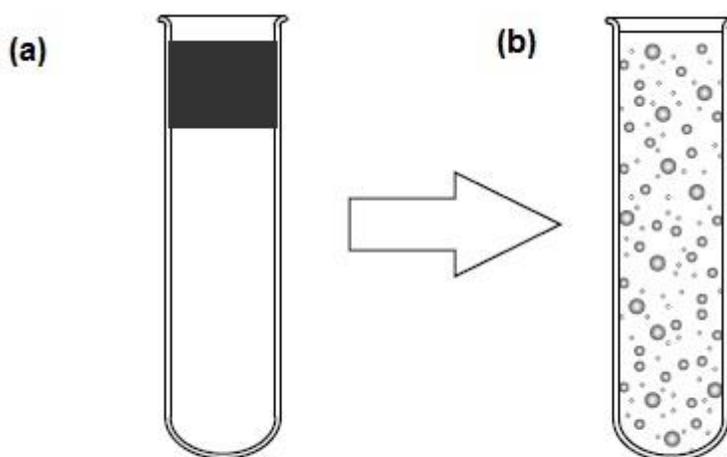


Figura 1. Produção de uma emulsão. (a) Fluidos separados em duas fases distintas; (b) emulsão formada após homogeneização das fases.

Adaptado de: McClements, 2005.

2.2 Processos de formação de emulsões

Dentre os processos de alta energia, a homogeneização é o processo mais comum de conversão de dois líquidos imiscíveis em uma emulsão

(MCCLEMENTS, 2005). Os dispositivos mais comuns de produção industrial de emulsões são os homogeneizadores de alta pressão, microfluidizadores, agitadores e moinhos coloidais (VAN DIJKE et al., 2010). Esses métodos envolvem o uso de forças de cisalhamento ou tensões de impacto, que visam promover a redução do tamanho das gotas. No entanto, as tensões envolvidas no processo não são uniformes e nem são finamente controladas, e dependendo dos parâmetros de operação utilizados, podem gerar sistemas de elevada polidispersidade (SHAH et al., 2008).

Emulsões polidispersas apresentam diversas desvantagens em relação à emulsões monodispersas. Uma grande distribuição de tamanhos de gota encontrada nesse tipo de produto pode acarretar em uma alteração na distribuição espacial ou na organização estrutural do mesmo. Gotas maiores tendem a sedimentar ou cremear (dependendo da densidade das fases) mais rapidamente do que as pequenas gotas, o que leva ao acúmulo de gotas maiores no topo ou na parte inferior da emulsão. Além disso, uma vez que as gotas maiores se movem mais rapidamente, é grande a chance de colisão entre estas e as gotas menores. Caso estas gotas se agreguem durante estas colisões, a taxa de cremação ou sedimentação do sistema irá aumentar ainda mais, intensificando o processo de desestabilização destes sistemas (MCCLEMENTS, 2005). Além destes fenômenos gravitacionais, a ampla distribuição de tamanho de gotas em uma emulsão polidispersa também acelera o efeito do processo conhecido como amadurecimento de Ostwald. Este fenômeno leva ao crescimento das gotas grandes à custa das menores, devido à presença de um gradiente de volume entre elas (Figura 2), causando a desestabilização da emulsão. Grande parte

destes processos pode ser atenuada quando a emulsão apresenta uma estreita distribuição do tamanho das gotas (baixa polidispersidade).

Como alternativa a todos estes inconvenientes, novas técnicas de produção de emulsões estão sendo desenvolvidas com o intuito de aumentar o controle de formação das gotas, como é o caso dos dispositivos microfluídicos.

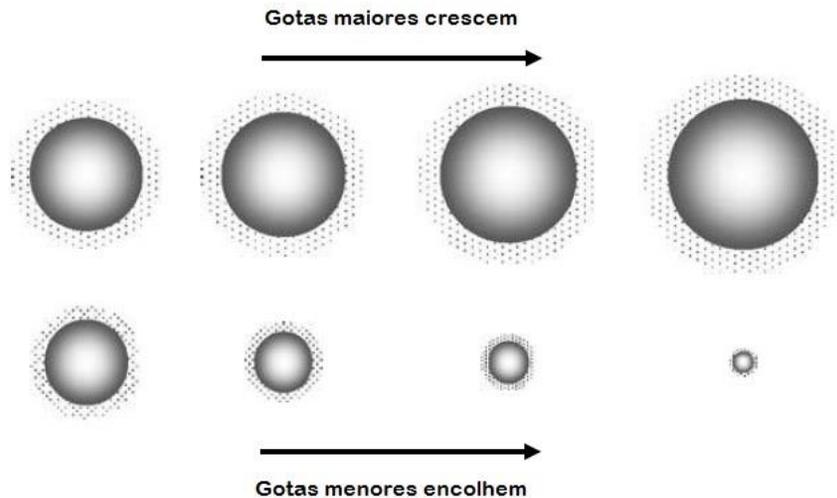


Figura 2. Desestabilização de gotas de emulsões polidispersas pelo amadurecimento de Ostwald.

Fonte: McClements, 2005.

2.2.1 Produção de emulsões em dispositivos microfluídicos

A microfluídica pode ser definida como o estudo do comportamento dos fluidos na escala microscópica. Desde 1990, com a tecnologia emergente na miniaturização de dispositivos, a microfluídica foi consideravelmente diversificada e propagada para diversos campos de aplicação, sendo difundida nas áreas de química, biologia e física (FANG e CATHALA, 2011).

O uso de dispositivos microfluídicos apresenta uma série de vantagens do ponto de vista tecnológico e econômico. O volume de fluidos no interior destes sistemas é muito pequeno, variando de alguns microlitros até poucos nanolitros.

Em diversas aplicações, essa redução de volume é especialmente interessante, como em situações de uso de reagentes de alto custo ou quantidades reduzidas de amostra (BRUUS, 2007).

A ideia do uso da microfluídica para produção de emulsões surgiu pela facilidade que os dispositivos produzidos nestas dimensões apresentam em controlar o processo de formação de gotas, sendo possível a obtenção de emulsões com índices de polidispersidade inferiores a 5% (STEEGMANS et al., 2009).

Nesta técnica, dependendo da configuração do microcanal, as gotículas podem ser formadas espontaneamente pela baixa tensão interfacial do sistema ou pelas elevadas forças de cisalhamento geradas pelo fluxo da fase contínua sobre a corrente da fase dispersa. Os tamanhos das gotas podem ser adequadamente controlados no intervalo de alguns micrômetros até cerca de cem micrômetros, por simples alteração da geometria das estruturas microfabricadas e das condições de processo aplicadas (NISISAKO, 2008).

As gotas são formadas em sistemas constituídos por dois líquidos imiscíveis, em geral, água e óleo. Neste processo, os fluidos são conduzidos separadamente pelos microcanais por bombas externas ou outro mecanismo de pressão e, tanto emulsões água em óleo (A/O) como emulsões óleo em água (O/A) podem ser produzidas. A determinação de qual líquido ficará no interior da gota formada irá depender da afinidade química das paredes dos canais com a fase contínua da emulsão (TAN e NEILD, 2012). Caso água e óleo sejam introduzidos em um canal com paredes com propriedades hidrofóbicas, então uma emulsão água em óleo tenderá a ser formada, pois o óleo terá maior interação

com as paredes dos microcanais. Por outro lado, se os canais possuírem propriedades hidrofílicas, emulsões do tipo óleo em água serão formadas, com a água fazendo parte da fase contínua.

Nos dispositivos microfluídicos, as gotículas são formadas principalmente por meios hidrodinâmicos, cujo processo é caracterizado como um método passivo de produção (TAN e NEILD, 2012). Este método passivo baseia-se primeiramente no encontro dos fluidos imiscíveis na junção do microcanal. Neste ponto, a fase dispersa se estende formando um “pescoço” enquanto a fase contínua atua deformando a interface. A gota é formada quando esse “pescoço” da fase dispersa é rompido devido à instabilidade da interface, geralmente na presença de surfactantes. Diversos fatores além das vazões de entrada das fases e as pressões aplicadas, como por exemplo, a geometria e profundidade dos canais e as propriedades dos fluidos, são responsáveis por influenciar nesse processo de formação das gotas (THORSEN et al., 2001).

2.2.2 Geometria dos microcanais

Para a produção de emulsões em microcanais, são hoje utilizados microdispositivos capilares, do tipo terraço e os planares.

Os microdispositivos capilares, como o próprio nome sugere, consistem na montagem de tubos capilares coaxiais, onde um tubo capilar é colocado no interior de outro de diâmetro maior. Na produção de emulsões simples, os fluidos se deslocam no mesmo sentido pelo interior dos tubos, de modo que a fase dispersa é conduzida pelo capilar de menor diâmetro. Na saída deste tubo são então formadas as gotas da emulsão, conforme é mostrado na Figura 3.

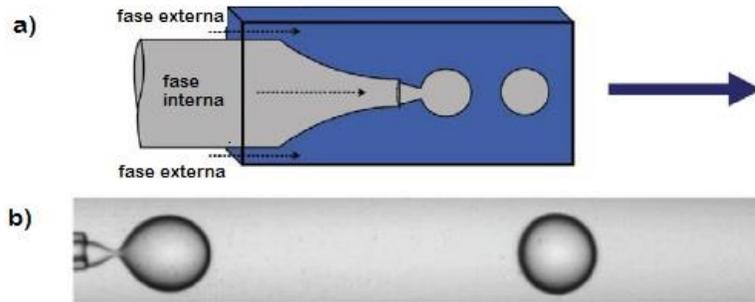


Figura 3. Tubos capilares coaxiais utilizados no processo de formação de uma emulsão. (a) Esquema de um dispositivo de fluxos concorrentes para produção de gotas. (b) Micrografia de um dispositivo produzindo gotas a baixas vazões.

Fonte: Shah et al., 2008.

Diferentes configurações de dispositivos capilares podem ainda ser utilizadas para a obtenção de emulsões múltiplas. Para a obtenção de emulsões duplas, por exemplo, um dispositivo contendo dois capilares de seção circular dispostos no interior de um capilar retangular pode ser usado. Neste caso, o fluido que constitui a fase interna é bombeado através do interior de um dos capilares circulares, o fluido que compõe a fase intermediária flui através do capilar externo no mesmo sentido, enquanto o fluido que forma a fase externa da emulsão também flui pelo capilar externo, mas na direção oposta aos demais fluidos. Quando os três fluidos entram no tubo de coleta, uma perfeita emulsão dupla é formada, conforme disposto na Figura 4.

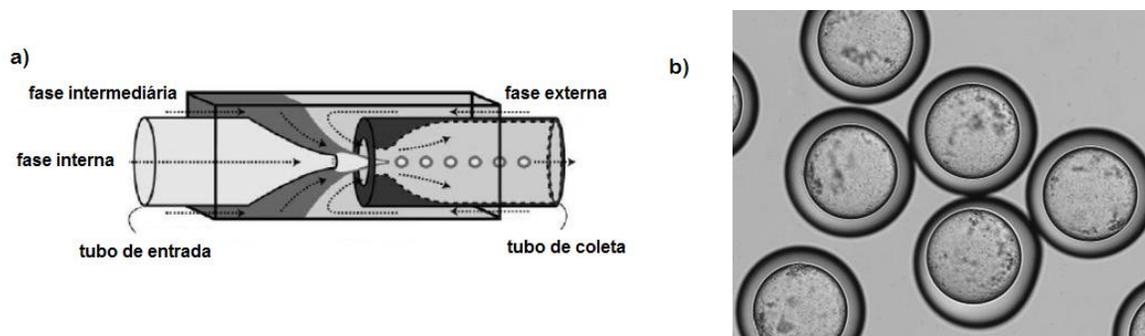


Figura 4. Fabricação de emulsão dupla em um dispositivo microfluídico capilar. a) Disposição dos capilares; b) micrografia das gotas obtidas nesse dispositivo.

Adaptado de: Shah et al., 2008.

Os dispositivos do tipo terraço constituem na obtenção de gotas através da ação das forças interfaciais e gravitacionais (SUGIURA et al., 2001). Neles, as gotas são obtidas pela passagem da fase dispersa por arranjos de microcanais onde assumem uma forma com grande área interfacial, termodinamicamente muito instável. Neste dispositivo, há um desnível entre o canal de entrada da fase dispersa e a região de poço, onde se localiza a fase contínua, que pode estar estagnada. Neste local, pela diferença de pressão de Laplace, ocorre a ruptura espontânea da gota, que assume a forma esférica, mais estável. A Figura 5 mostra o mecanismo de formação de uma gota em um dispositivo do tipo terraço.



Figura 5. Formação de gotas por dispositivo do tipo terraço.

Fonte: Sugiura et al., 2001.

Os microdispositivos planares são os mais comumente utilizados na produção de emulsões por microcanais, devido principalmente à facilidade de serem obtidos pela técnica de litografia macia (MCDONALD e WHITESIDES, 2002). Os diferentes microcanais planos são caracterizados principalmente pelo mecanismo de formação das gotas e o tipo de junção que apresentam em sua configuração. Os principais tipos de junção utilizados são as junções em T (Figura 6a), em Y (Figura 6b) ou em cruz (Figura 6c).

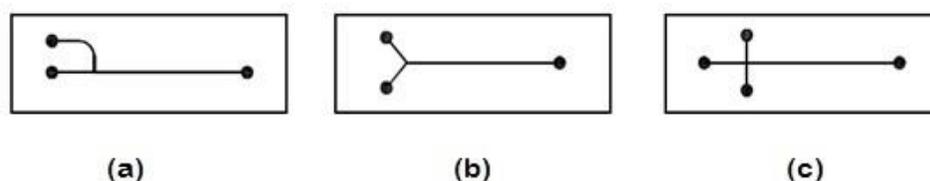


Figura 6. Configuração de três geometrias de junções de microcanais: em (a) T; (b) Y; e (c) cruz.

A geração de gotas nestes dispositivos pode ocorrer de duas formas distintas, por cisalhamento em fluxo cruzado e por focalização hidrodinâmica. No primeiro, o rompimento das gotas se dá pelo cisalhamento imposto pela fase contínua sobre a fase dispersa e é característico das configurações de junções em T e em Y.

A junção em T é, provavelmente, a configuração mais comum de dispositivo microfluídico para geração de gotas. Essa configuração é popular devido à facilidade de produção de gotas monodispersas em um amplo intervalo de vazões (TAN e NEILD, 2012). Nesse tipo de junção, a fase contínua é conduzida pelo canal principal enquanto a fase dispersa flui através de um canal perpendicular. A combinação da tensão de cisalhamento gerada pela fase contínua e a evolução da pressão exercida pela gota emergente da fase dispersa faz com que a

extremidade da fase dispersa seja alongada para o canal principal, até que o “pescoço” da fase dispersa seja rompido, tendo então a formação da gota (ZHAO e MIDDELBERG, 2011). Para aplicações de alto rendimento, os dispositivos baseados no rompimento de gotas devido ao cisalhamento são bastante interessantes, devido ao fato de apresentarem “design” relativamente simples, além de que, em princípio, muitos podem ser utilizados em paralelo para aumentar a eficiência e velocidade do processo de formação de uma emulsão, através da produção de inúmeras gotas simultaneamente (STEEGMANS et al., 2009).

Na configuração em Y, os canais das fases contínua e dispersa são concorrentes e se encontram em um ângulo definido θ , que irá influenciar no processo de formação das gotas, devido ao efeito do cisalhamento que a fase contínua exercerá sobre a fase dispersa. Ao contrário das junções em T, os processos que levam ao rompimento das gotas nestes tipos de dispositivos ainda não estão completamente esclarecidos, e muitos estudos vêm sendo realizados sobre esta configuração. Dois mecanismos distintos foram identificados na produção de gotas em dispositivos com junções do tipo Y. No primeiro deles, a formação da gota se dá na própria junção quando há o contato entre as duas correntes de fluido. No outro mecanismo, as gotas são formadas distante do encontro entre os fluidos, a partir de um filamento da fase dispersa que possui comprimento variável, conforme mostrado na Figura 7 (STEEGMANS et al., 2009). O mecanismo representado na Figura 7a é característico da emulsificação de fluidos com resposta viscoelástica desprezível, enquanto fluidos de comportamento não Newtoniano tendem a seguir o mecanismo mostrado na Figura 7b.

As investigações sobre o comportamento de sistemas multifásicos contendo fluidos não Newtonianos em microdispositivos é altamente relevante para muitas aplicações tecnológicas da microfluídica, como no campo da biotecnologia e pesquisas na área médica (HUSNY e COOPER-WHITE, 2006). Diversos fluidos biológicos, incluindo os alimentícios, quase sempre irão conter macromoléculas de alta massa molecular, como DNA e proteínas, o que acarretará em um comportamento reológico de fluido não Newtoniano. Dessa forma, torna-se altamente relevante uma profunda avaliação destes sistemas ainda pouco estudados, uma vez que situações como estas estarão sempre presentes no processamento de emulsões alimentícias.

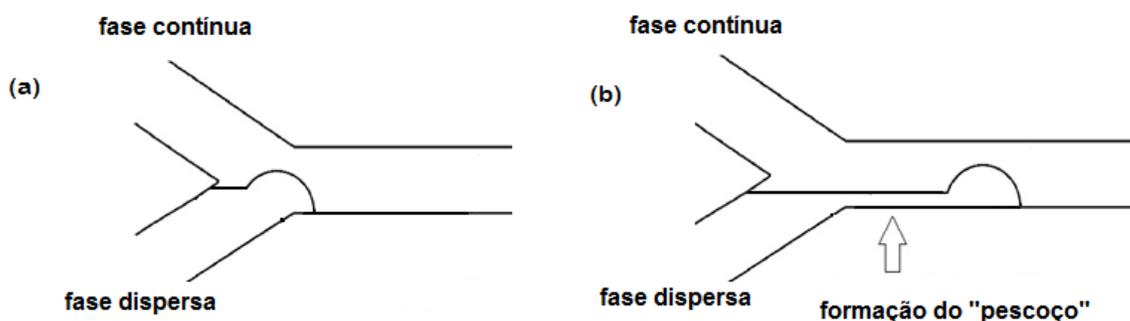


Figura 7. Dois mecanismos de produção de gotas em um canal Y. (a) Formação da gota na junção do canal; (b) formação da gota longe da junção através do desprendimento da gota a partir de um filamento da fase dispersa.

Adaptado de: Steegmans et al., 2009.

A configuração em cruz representa o método de formação de gotas pela focalização hidrodinâmica. Neste processo, três canais de entrada de fluidos são necessários. No canal central, a fase dispersa é conduzida até a junção, onde encontra com dois fluxos distintos da fase contínua, podendo ser perpendiculares ou não à corrente da fase dispersa, cisalhando o fluido e causando o rompimento

das gotas. A emulsão, neste caso, é formada quando o jato da fase dispersa se torna muito fino para persistir entre as correntes de fase contínua e acaba se rompendo em pequenas gotas, como mostra a Figura 8b (VLADISAVLJEVIC et al., 2012). Além disso, no caso de fluidos Newtonianos, gotas monodispersas só são obtidas sob certas condições de fluxo e na presença de grandes quantidades de surfactantes (HUSNY e COOPER-WHITE, 2006).

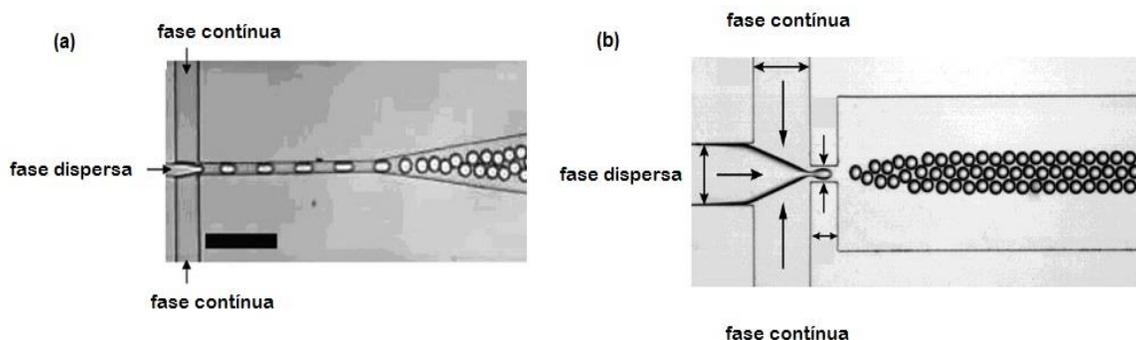


Figura 8. Micrografias de duas configurações de microcanais com junção em cruz. (a) Adaptado de Luo et al., 2011; (b) Adaptado de Gu et al., 2011.

2.2.3 Fluidodinâmica dos microcanais

Apesar das inúmeras vantagens que a produção de emulsões em microcanais apresenta, alguns problemas na fluidodinâmica surgem ao se trabalhar em escala micrométrica. Nesta condição, a influência da tensão interfacial é muito relevante, bem como a complexidade de eventos singulares que podem ocorrer, como a fusão e/ou divisão das gotas (BAROUD et al., 2010).

2.2.3.1 Números adimensionais

Como em qualquer processo que envolva a fluidodinâmica, o comportamento dos fluidos é definido pelos valores de alguns números

adimensionais. Estes processos, em geral, são descritos por um grande número de variáveis e propriedades que irão descrever os fenômenos de escoamento e de superfície. No entanto, a redução de escala reduz este número de parâmetros, uma vez que a viscosidade ou a tensão interfacial dominam os outros efeitos que podem estar presentes (BAROUD e WILLAIME, 2004). No caso da emulsificação, os adimensionais envolvidos são os números de Reynolds, Weber, Bond e Capilar.

O Número de Reynolds (Re) expressa a razão entre as forças inerciais e viscosas de um fluido em escoamento. De todos os números adimensionais, o Número de Reynolds é um dos mais mencionados na mecânica dos fluidos, inclusive na microfluídica. Apesar disto, este pode ser considerado o adimensional de menor importância na microescala, uma vez que a dimensão característica nos dispositivos microfluídicos é muito pequena, de forma que os efeitos inerciais são irrelevantes em praticamente todas as situações (SQUIRES e QUAKE, 2005). Assim, escoamento em dispositivos microfluídicos é tipicamente laminar, o que é altamente desejável para o controle do processo de formação das gotas. O Número de Reynolds é calculado pela Equação (3) para a fase contínua das emulsões em microcanais, uma vez que esta representa a fase predominante em termos de volume.

$$Re = \frac{\rho_c U_c l_c}{\mu_c} \quad (3)$$

onde ρ representa a densidade (kg/m^3), U é a velocidade característica (m/s), l é a dimensão característica do canal (m) e μ é a viscosidade ($\text{Pa}\cdot\text{s}$). A denotação “c” refere-se à fase contínua.

Uma vez que os microcanais apresentam uma seção transversal retangular, o comprimento característico l é determinado através do diâmetro hidráulico (D_H), definido pela Equação (4).

$$D_H = \frac{4A}{P} \quad (4)$$

onde A é a área da seção transversal (m^2) e P é o perímetro molhado pelo fluido (m). Neste caso específico, esse perímetro é igual ao perímetro da seção transversal, uma vez que o canal é completamente preenchido pelo fluido.

O Número de Weber compara a importância relativa dos efeitos inerciais quando comparados à tensão interfacial do sistema. Em dispositivos microfluídicos, o número de Weber apresenta geralmente valores bem pequenos, embora os efeitos inerciais possam apresentar grande influência em algumas situações de altas velocidades de escoamento dos fluidos (BAROUD et al., 2010). Esse adimensional é determinado pela Equação (5), sendo geralmente calculado para a fase dispersa da emulsão.

$$We = \frac{U_d^2 \rho_d l_d}{\gamma} \quad (5)$$

Na equação acima, U representa a velocidade característica (m/s), ρ a densidade (kg/m^3), l a dimensão característica (m) e γ a tensão interfacial entre as fases dispersa e contínua (N/m). A denotação “d” refere-se à fase dispersa.

O Número de Bond compara os efeitos da força gravitacional exercida sobre o sistema com a tensão interfacial do mesmo, e é calculado pela Equação (6).

$$Bo = \frac{\Delta\rho g l^2}{\gamma} \quad (6)$$

onde $\Delta\rho$ é a diferença entre as densidades dos fluidos (kg/m^3), g é a aceleração gravitacional (m/s^2) e l representa a dimensão característica do canal (m). De forma geral, o número de Bond assume valores muito pequenos ($Bo \ll 1$) de maneira que os efeitos gravitacionais podem ser desprezados no escoamento em microcanais (BAROUD et al., 2010).

A relação entre as forças viscosas e interfaciais é expressa pelo Número Capilar, determinado pela Equação (7).

$$Ca = \frac{\mu U}{\gamma} \quad (7)$$

onde μ é a maior viscosidade atuante no sistema (Pa.s). Da mesma forma que os outros adimensionais, U representa a velocidade característica (m/s) e γ a tensão interfacial entre as fases (N/m). Na maioria dos dispositivos microfluídicos, o número de Capilar apresenta valores que variam de 10^{-3} até 10^1 (BAROUD et al., 2010). Baixos valores de Ca indicam que as forças associadas à tensão interfacial

são mais relevantes quando comparadas às tensões viscosas. Gotas fluindo sob condições de pequenos valores do número de Capilar tendem a minimizar sua área superficial, arranjando-se na forma esférica. Na situação de altos valores de Ca , os efeitos viscosos são dominantes e pode-se observar gotas altamente deformadas e com formas assimétricas (BAROUD et al., 2010, BAROUD e WILLAIME, 2004).

Outros parâmetros adimensionais também importantes para o escoamento em microdispositivos são a razão entre vazões (q) de cada fase (Equação 8), a razão entre as viscosidades (μ) das fases dispersa e contínua (Equação 9) e a razão geométrica dos dispositivos, geralmente calculada pela razão entre as larguras (l) dos canais de entrada e de saída (Equação 10).

$$\left(q = \frac{Q_{fase\ contínua}}{Q_{fase\ dispersa}} \right) \quad (8)$$

$$\left(\lambda = \frac{\mu_{fase\ contínua}}{\mu_{fase\ dispersa}} \right) \quad (9)$$

$$\left(X = \frac{l_{entrada}}{l_{saída}} \right) \quad (10)$$

2.3 Produção de emulsões em grande escala em dispositivos microfluídicos

A formação de gotas em um dispositivo microfluídico se torna muito rápida em condições de grandes vazões e elevado cisalhamento, o que parece ser adequado para a produção de gotas em larga escala em aplicações industriais. De fato, gotas de água com um diâmetro de aproximadamente 100 μm podem ser produzidas a uma taxa de 9×10^6 gotas por hora. Apesar do elevado número de

gotas, o volume de gotículas geradas por elas é de apenas 5 mililitros por hora, o que é equivalente à 10 quilogramas de gotas por ano (NISISAKO et al., 2002).

Dessa forma, o escalonamento desse tipo de processo pode se dar pela paralelização massiva de dispositivos (HOLTZE, 2013), onde diversos dispositivos microfluídicos idênticos são submetidos às mesmas condições de processo. Neste caso, apesar da utilização de muitos módulos replicados poder teoricamente satisfazer o exigido numa escala industrial, diversos problemas com conectores, bombas e componentes de automação podem aparecer (NISISAKO e TORII, 2007). Trabalhos recentes sugerem ainda o “scale-up” de um conjunto dos dispositivos, ao invés de um aumento de número de dispositivos, reduzindo, deste modo, alguns dos problemas citados, conforme exemplo da Figura 9. Este tipo de escalonamento ocorre sem a necessidade de projeto de equipamentos de maiores dimensões, reduzindo custos e tempo de estudo para a transposição de processos laboratoriais para escala industrial.

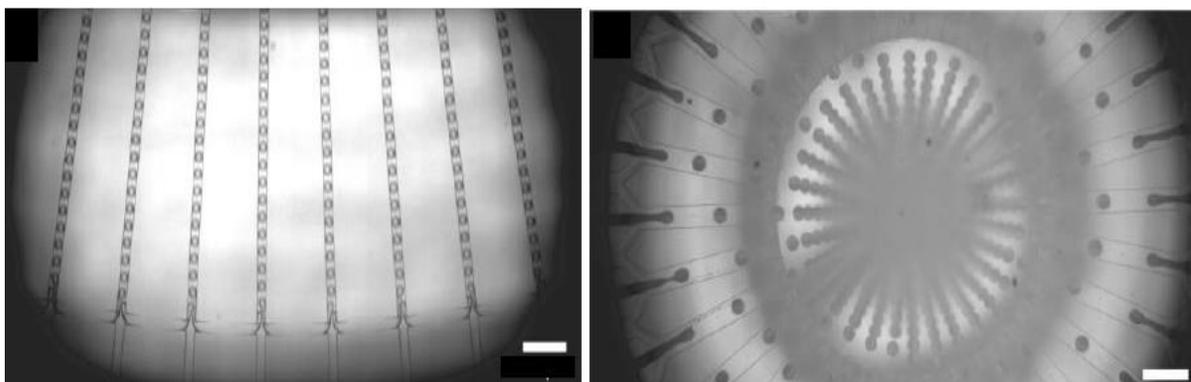


Figura 9. Produção em massa de gotas pela intensificação de processo.

Fonte: Nisisako e Torii, 2007.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Microcanais

Para a fabricação dos dispositivos de microfluídica de polidimetilsiloxano (PDMS) foi utilizado o kit SYLGARD 184, composto pela base e o agente de cura (Dow Corning, Estados Unidos). Para selagem dos dispositivos foram utilizadas lâminas de vidro para microscopia (Perfecta Ltda., Brasil). Os canais foram ligados a seringas de vidro do tipo “gastight” (Hamilton, EUA) ou de plástico (TKL, Brasil), ambas com volume de 5,0 mL, utilizando mangueiras de silicone de 1 mm de diâmetro interno e conectores de microfluídica (Cole Parmer, Estados Unidos).

3.1.2 Emulsões

Para a produção das emulsões foi utilizado como fase contínua óleo de soja comercial (Bunge Alimentos S.A., Brasil). Para elaboração da fase dispersa foi utilizada glicerina P.A (Ecibra, Brasil) e goma xantana (Sigma Aldrich, EUA). Em todos os sistemas foi usado o emulsificante polirricinoleato de poliglicerol (GRINSTED[®] PGPR) (Danisco, BRASIL Ltda).

3.2 Métodos

3.2.1 Fabricação dos microcanais

Os dispositivos microfluídicos foram produzidos no Laboratório de Microfabricação (LMF) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas, SP, Brasil, pela técnica de litografia macia descrita por McDonald et al. (2000). Neste processo, um molde rígido contendo a imagem

negativa da estrutura de interesse foi fabricado através da deposição de um filme de espessura conhecida do fotorresiste SU – 8 pela técnica de *spin-coating* sobre a superfície de um substrato (lâminas de vidro, silício ou quartzo). Esta técnica consiste no espalhamento do fotorresiste sobre o substrato em uma camada uniforme e de espessura previsível e reproduzível a partir da combinação da velocidade e tempo de rotação, definida de acordo com as características do fotorresiste utilizado (Figura 10). Para a produção dos microcanais neste trabalho, uma camada de 50 micrômetros de fotorresiste foi utilizada.

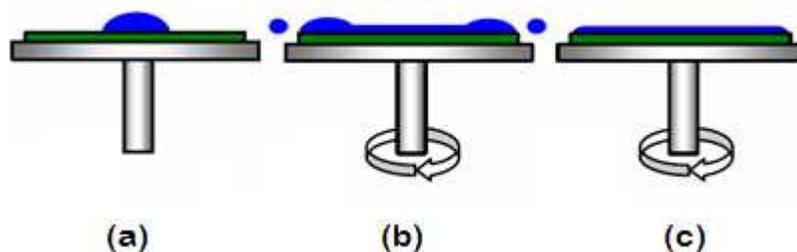


Figura 10 Técnica de spin-coating. (a) Deposição do fotorresiste sobre o substrato; (b) Rotação do sistema por tempo e velocidade pré-determinados; (c) Filme de fotorresiste uniformemente espalhado.

Na etapa seguinte, uma máscara contendo a imagem negativa do microcanal, projetada em *software* AutoCad 2012 (Autodesk, USA) e impressa em folha de acetato foi posicionada sobre a camada de fotorresiste, e este conjunto foi submetido à radiação ultra violeta por 50 segundos em uma fotoalinhadora MJB-3 UV 300 (Karl Suss, Alemanha). Em seguida, foi realizada a revelação dos moldes. O substrato contendo o fotorresiste foi submetido a uma solução reveladora, onde toda a região que não entrou em contato com a radiação (toda a área de fotorresiste com exceção do desenho do microcanal) foi removida, restando sobre

o substrato apenas o molde com a estrutura exata do canal de interesse (Figura 11).

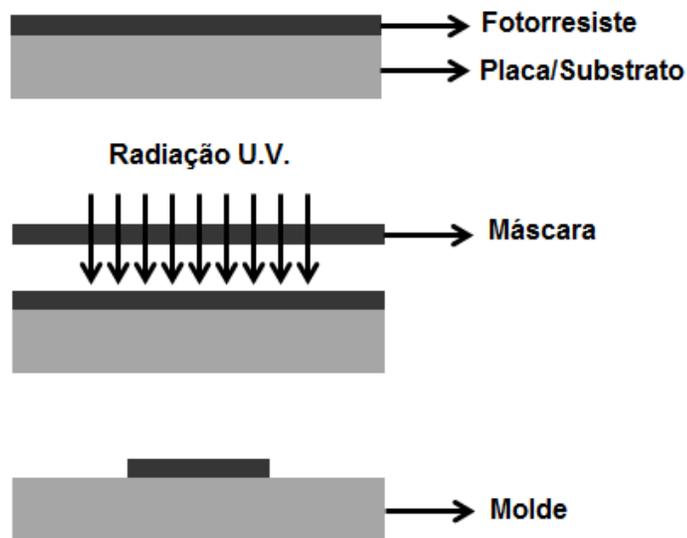


Figura 11. Produção dos moldes dos microcanais. Deposição do fotorresiste, aplicação de radiação UV e revelação do molde.

A Figura 12 mostra o esquema de um molde de um microcanal com junção em T em duas vistas.

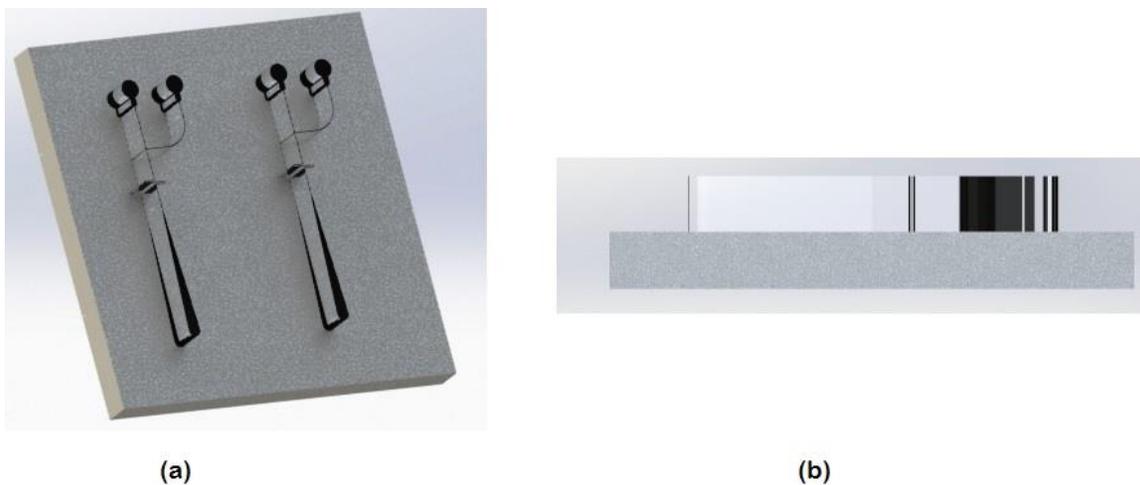


Figura 12. Molde de um microcanal com junção em T. (a) Vista Isométrica; (b) vista lateral.

Com os moldes prontos, prosseguiu-se para a replicação dos dispositivos. Uma mistura do polímero PDMS com o agente reticulador na proporção de 10:1 (m/m) foi cuidadosamente despejada sobre o molde, com as mangueiras de silicone posicionadas nas posições de entrada e saída dos fluidos, e todo o conjunto foi submetido à etapa de cura do polímero, em placa aquecedora a 95 °C por no mínimo 45 minutos. Em seguida, o polímero já solidificado foi removido do molde, permanecendo em sua estrutura o canal com uma profundidade exatamente igual à altura do molde de fotorresiste (50 µm). Este processo foi repetido diversas vezes para a obtenção do número de canais necessários.

A etapa final de produção dos dispositivos consistiu na selagem dos canais. Para isto, foi realizada a ativação da superfície do polímero e de lâminas de vidro por plasma de oxigênio (PLAB SE80, Plasma Technology, Wrrington, Inglaterra). Ao colocar estas duas superfícies em contato, deu-se a selagem dos dispositivos, finalizando assim o processo de fabricação dos mesmos.

Todo o processo de obtenção dos canais pode ser visualizado de forma resumida na Figura 13.

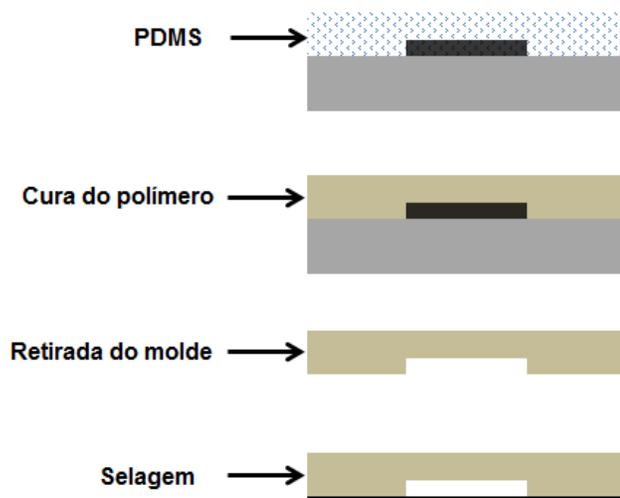
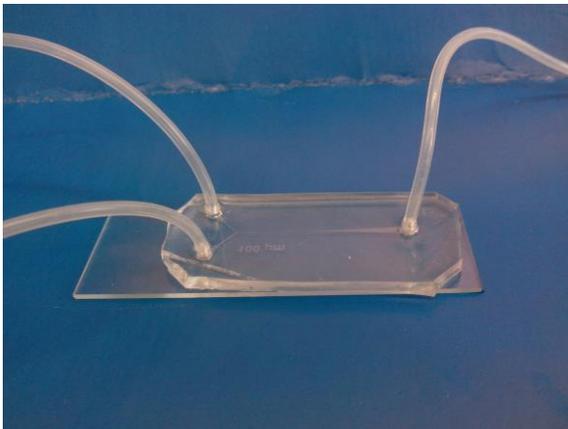


Figura 13. Etapa final de produção dos microcanais. Aplicação do polímero e sua respectiva cura, retirada do molde e selagem dos dispositivos.

A Figura 14 mostra os dispositivos microfluídicos, já com todas as conexões de silicone.

(a)



(b)

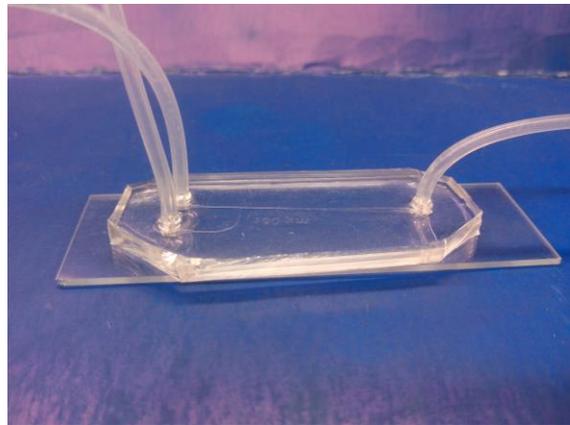


Figura 14. Fotografia dos microdispositivos, prontos para utilização. (a) Junção em Y; (b) junção em T.

3.2.2 Sistemas avaliados nos microcanais

Os dispositivos produzidos foram utilizados para a obtenção de emulsões do tipo água em óleo. Para isso foi utilizado como fase contínua óleo de soja comercial contendo 5% (m/m) de emulsificante PGPR. Como fase aquosa foram utilizadas soluções de glicerol em concentrações variando de 10 a 75% (m/m), soluções de goma xantana com concentrações entre 0,05 e 0,5% (m/m) além de água deionizada. A Tabela 1 mostra os sistemas avaliados neste trabalho.

Tabela 1. Sistemas avaliados para a produção de gotas nos microdispositivos.

Fase Dispersa	Fase contínua
Água Deionizada	Óleo de soja + 5% PGPR
Glicerol 10%	Óleo de soja + 5% PGPR
Glicerol 20%	Óleo de soja + 5% PGPR
Glicerol 40%	Óleo de soja + 5% PGPR
Glicerol 75%	Óleo de soja + 5% PGPR
Goma Xantana 0,05%	Óleo de soja + 5% PGPR
Goma Xantana 0,10%	Óleo de soja + 5% PGPR
Goma Xantana 0,25%	Óleo de soja + 5% PGPR
Goma Xantana 0,50%	Óleo de soja + 5% PGPR

3.2.3 Operação dos dispositivos

Neste trabalho foram utilizados dispositivos microfluídicos com junção em Y e em T. Todos os microcanais foram produzidos com uma largura de 100 μm até a junção e altura de 50 μm . Na parte final do dispositivo, os canais foram produzidos com uma largura maior, a fim de se permitir que as gotas adquirissem uma configuração mais favorável para que o tamanho das mesmas pudesse ser determinado de forma mais fácil, conforme Figura 15.

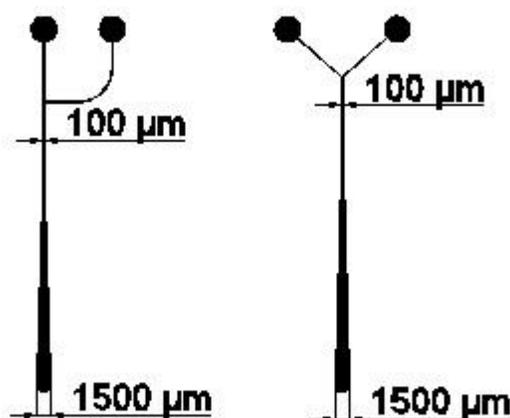


Figura 15. Esquema dos microcanais utilizados, com largura de 100 μm na junção e 1500 μm na saída do dispositivo.

Os microcanais foram utilizados sobre uma base de vidro posicionada sob um microscópio óptico Multizoon AZ100 (Nikon, Japão), a fim de visualizar a formação das gotas da emulsão no interior dos canais. A injeção dos fluidos foi realizada utilizando bombas seringa (PHD22/2000, Harvard Apparatus, EUA), e as imagens das gotas formadas foram obtidas por uma câmera DS-Ri1 (Nikon, Japão). Todo o sistema de produção das emulsões e captura de imagens está mostrado na Figura 16.



Figura 16. Sistema de produção de emulsões nos dispositivos microfluídicos.

3.2.3.1 Condições de operação

As condições experimentais utilizadas estão descritas na Tabela 2, que mostra as vazões das fases contínua e dispersa utilizadas em ambos os canais estudados, bem como a razão entre as vazões (q) definida pela Equação (8).

Tabela 2. Condições de processo utilizadas nos microcanais para avaliação da formação de gotas.

Canais com junção Y e T		
Q fase contínua ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Q fase dispersa ($\mu\text{L}/\text{min}$)	q
1,0	1,0	1,0
2,0	1,0	2,0
3,0	1,0	3,0
4,0	1,0	4,0

3.2.3.2 Análise das imagens

As imagens das gotas formadas foram analisadas utilizando-se o *software* NIS-Elements Documentation (Nikon, Japão). As gotas tiveram seu tamanho determinado após atingirem a região de maior largura na saída do canal. Como os canais possuíam altura de 50 μm , as gotas que apresentaram tamanho medido superior a esse valor se apresentaram na forma de discos ao invés de esferas (Figura 17). Desta forma, nestas condições, estas gotas tiveram seus diâmetros corrigidos de acordo com a Equação (10), que estabelece o volume de um disco de diâmetro D' e altura h .

$$V_{disco} = \left(\frac{\pi}{12}\right) [2D'^3 - (D' - h)^2(2D' + h)] \quad (10)$$



Figura 17. (a) Gota na forma de uma esfera perfeita de raio R ; (b) Gota confinada no microcanal em forma de disco de diâmetro D' e altura h .

O diâmetro corrigido das gotas foi obtido pela igualdade de volume entre a gota em forma de disco e a gota em sua forma esférica, dado pela Equação (11).

$$V_{esfera} = \frac{\pi \bar{D}^3}{6} \quad (11)$$

Para determinação do diâmetro médio das gotas obtidas foram medidas 300 gotas em cada condição avaliada. O índice de polidispersidade das emulsões foi determinado pelo coeficiente de variação, definido pela Equação (12).

$$C.V. = \frac{S.D.}{\bar{D}} \times 100 \quad (12)$$

onde S.D. é o desvio padrão da média e \bar{D} é o diâmetro médio.

3.2.4 Caracterização dos componentes das emulsões

A densidade de todos os fluidos foi determinada em picnômetro a 25 °C, calibrado com água deionizada.

3.2.4.1 Reologia em cisalhamento

Todos os fluidos avaliados foram submetidos a ensaios reológicos em reômetro de tensão controlada Physica MCR 301 (Anton Paar, Áustria). Foram realizadas curvas de escoamento a 25 °C através de um programa de passos múltiplos usando um intervalo de taxa de cisalhamento variando entre 0 e 300 s⁻¹.

Os dados obtidos foram ajustados a um modelo de Herschel – Buckley (Equação 13) para a determinação dos índices de comportamento reológico n e de consistência k (Pa.s ^{n}).

$$\sigma = \sigma_0 + k. (\gamma)^n \quad (13)$$

onde σ é a tensão de cisalhamento (Pa), σ_0 é a tensão residual (Pa) e γ é a taxa de cisalhamento (s⁻¹).

3.2.4.2 Reologia extensional

Os ensaios de reologia extensional foram realizados em reômetro HAAKE CaBER 1 (Thermo Scientific, Alemanha) para as soluções de goma xantana. As análises foram conduzidas a temperatura ambiente. Os principais resultados obtidos foram o tempo de ruptura dos filamentos e o tempo de relaxação, além da viscosidade extensional.

3.2.4.3 Caracterização das interfaces

Para a determinação da tensão interfacial de cada sistema foi utilizado um tensiômetro de gota pendente Tracker-S (Teclis, França). Os ensaios foram realizados a (25 ± 1) °C com a formação de uma gota da fase oleosa no interior da fase aquosa. Apesar da emulsão produzida nos microcanais serem do tipo A/O, testes preliminares mostraram que a formação de uma gota da fase aquosa no interior da fase oleosa acarretou no rompimento muito precoce da gota, devido à diferença de densidade entre os fluidos e da quantidade elevada de surfactante, o que impossibilitou a leitura do valor da tensão interfacial. Dessa forma, foi realizada a análise da emulsão de forma invertida.

A tensão interfacial foi determinada ao longo do tempo pelo método descrito acima, e o primeiro ponto medido após a formação da gota foi considerado como a tensão interfacial inicial. A tensão interfacial em equilíbrio foi determinada 10 minutos após o início do teste.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades físico-químicas, reológicas e de interface

A caracterização reológica das fases mostrou que as soluções de glicerol (fase dispersa) e a mistura óleo de soja/PGPR (fase contínua) apresentaram comportamento Newtoniano. A Figura 18 mostra a curva de escoamento para os fluidos avaliados, e as propriedades físicas dos sistemas a 25 °C estão apresentadas na Tabela 3. O aumento da concentração de glicerol levou ao incremento da densidade e da viscosidade das soluções. A fase oleosa apresentou uma densidade média de $919,2 \pm 0,8 \text{ kg/m}^3$ e viscosidade média de $59,64 \pm 0,6 \text{ mPa.s}$

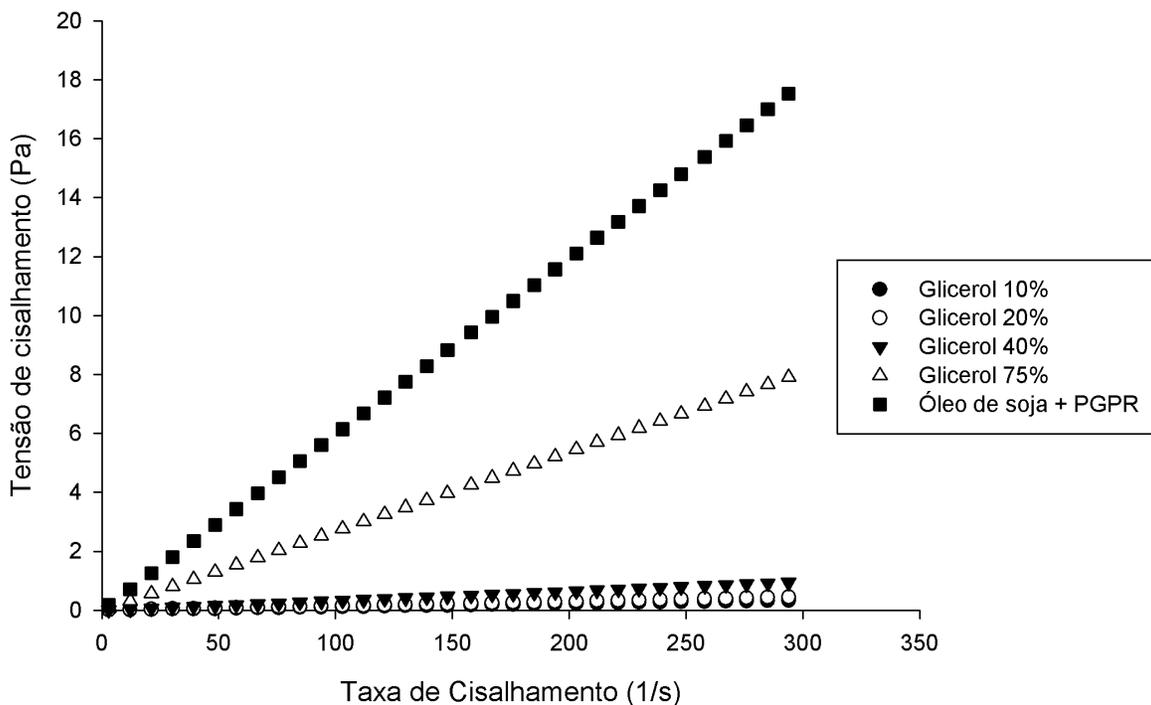


Figura 18. Curvas de escoamento dos fluidos de comportamento newtoniano avaliados na emulsificação em microcanais.

Tabela 3. Propriedades físicas dos sistemas água-óleo avaliados.

Fase Aquosa	ρ fase aquosa (kg/m ³)	μ fase aquosa (mPa.s)	Fase aquosa/Fase oleosa	
			γ inicial (mN/m)	γ equilíbrio (mN/m)
Água	997,0*	0,89*	11,1 ± 0,55	4,61 ± 0,10
Glicerol 10%	1018,2 ± 0,2	1,14 ± 0,08	8,60 ± 0,36	4,53 ± 0,07
Glicerol 20%	1043,6 ± 0,1	1,51 ± 0,02	6,54 ± 0,26	3,80 ± 0,15
Glicerol 40%	1097,2 ± 0,3	3,20 ± 0,04	5,96 ± 0,42	2,64 ± 0,09
Glicerol 75%	1192,2 ± 0,2	26,88 ± 0,45	5,86 ± 0,15	2,48 ± 0,09

* Fonte: Harris e Woolf, 2004.

A presença de glicerol na composição da fase dispersa causou uma queda significativa na tensão inicial de formação das gotas, chegando a 50% de diferença em relação à água pura. Esse fato possivelmente se deu pela alta mobilidade das moléculas de glicerol, que devido à sua estrutura química (pequena cadeia carbônica e grande quantidade de grupos hidrofílicos) pode facilmente se posicionar na interface das gotas. Além disso, o PGPR é um emulsificante obtido através da reação entre moléculas de glicerol polimerizadas e ácidos graxos (principalmente ácido ricinoléico), o que pode indicar uma possível interação entre suas moléculas e o glicerol.

Por outro lado, as soluções de goma xantana utilizadas como fase aquosa apresentaram comportamento reológico de fluido não-newtoniano. As soluções avaliadas apresentaram forte pseudoplasticidade (Figura 19), sendo que quanto maior a concentração de xantana utilizada, mais acentuada foi esta característica.

O índice de consistência e a tensão residual também aumentaram com o incremento da concentração do polímero, conforme pode ser visto na Tabela 4.

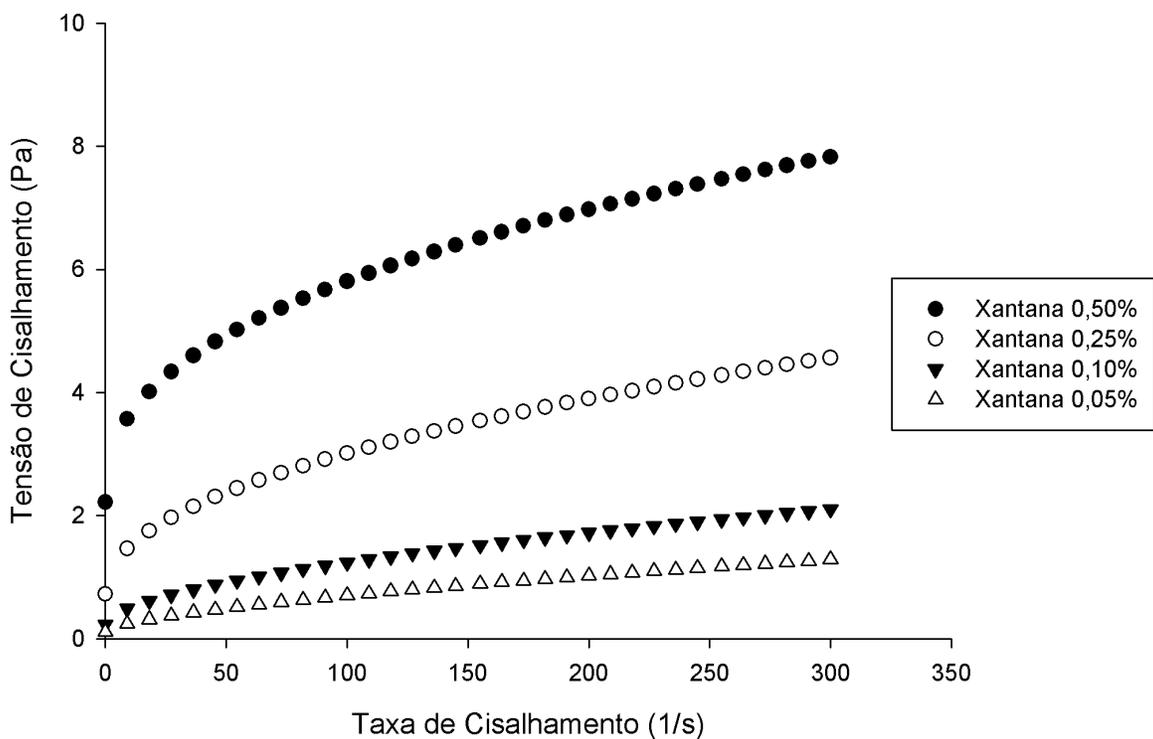


Figura 19. Curvas de escoamento das soluções de goma xantana.

Tabela 4. Parâmetros reológicos para as soluções de goma xantana

Fase Aquosa	Parâmetros Reológicos			
	σ_0 (Pa)	k (Pa.s ⁿ)	n	$\eta_{500\text{ s}^{-1}}$ (mPa.s)
Goma xantana 0,05%	0,110 ± 0,005	0,034 ± 0,002	0,622 ± 0,013	3,47
Goma xantana 0,10%	0,231 ± 0,008	0,075 ± 0,005	0,564 ± 0,008	5,45
Goma xantana 0,25%	0,725 ± 0,017	0,262 ± 0,002	0,471 ± 0,002	11,2
Goma xantana 0,50%	2,217 ± 0,030	0,553 ± 0,020	0,406 ± 0,004	18,2

4.2 Emulsões formadas com fase dispersa newtoniana

4.2.1 Distribuições de tamanho das gotas

As fases aquosa e oleosa foram submetidas a diferentes condições de processo nos microcanais planares com junções em T e em Y. Em todas as condições estudadas utilizando fluidos newtonianos como fase dispersa foi possível a obtenção de emulsões de alta monodispersidade. As Figuras 20 e 21 representam o histograma da distribuição de tamanho das gotas geradas para cada fase dispersa avaliada nas diferentes condições de processo, nas geometrias Y e T, além de mostrarem como os microcanais são uma alternativa viável para obtenção de gotas e ou partículas de tamanhos iguais e controláveis.

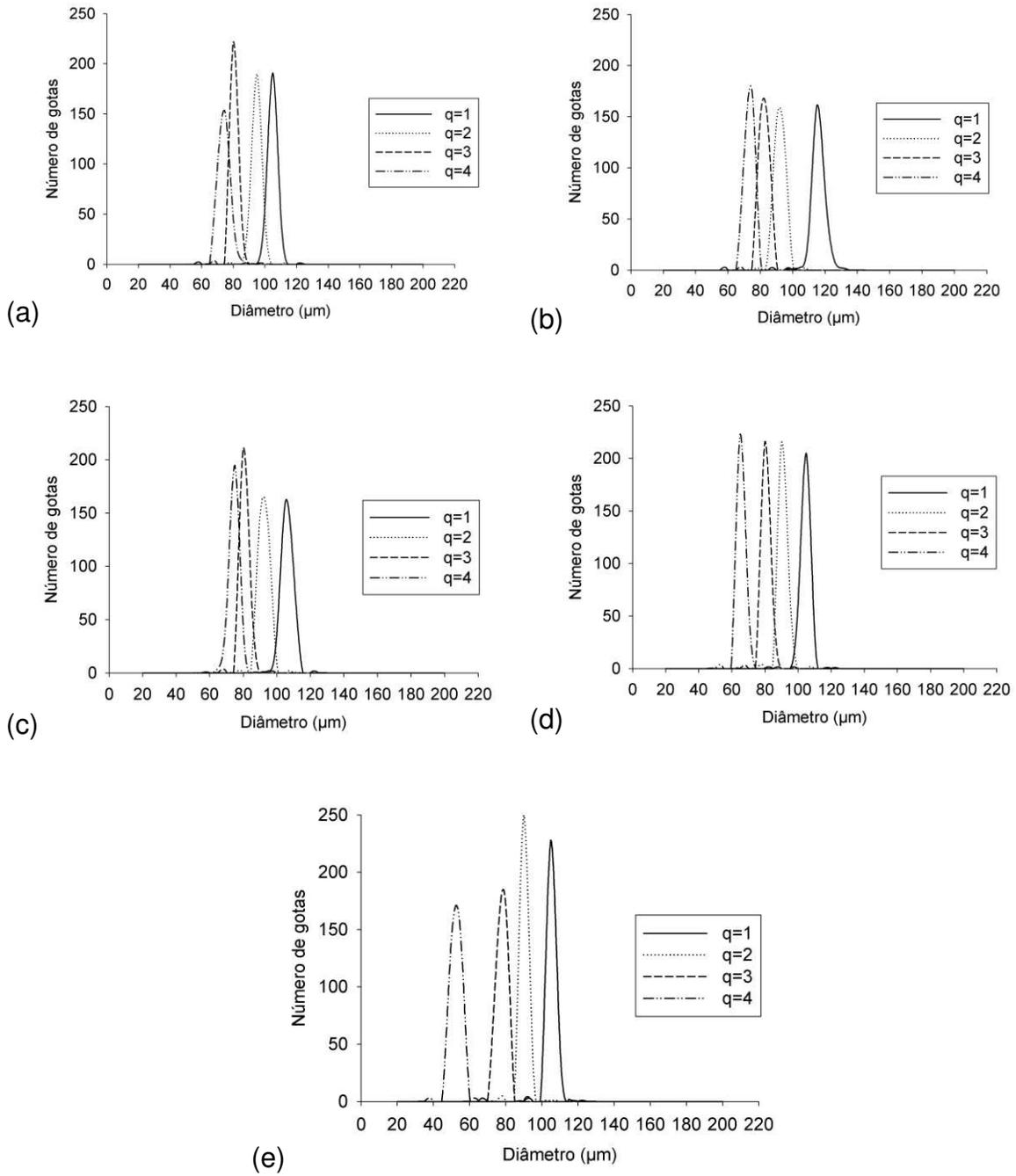


Figura 20. Distribuições de tamanho de gotas das emulsões formadas com fase dispersa composta por fluidos newtonianos e produzidas em microcanal com junção em T em função da razão entre as vazões. a) Água; b) glicerol 10%; c) glicerol 20%; d) glicerol 40% e e) glicerol 75%.

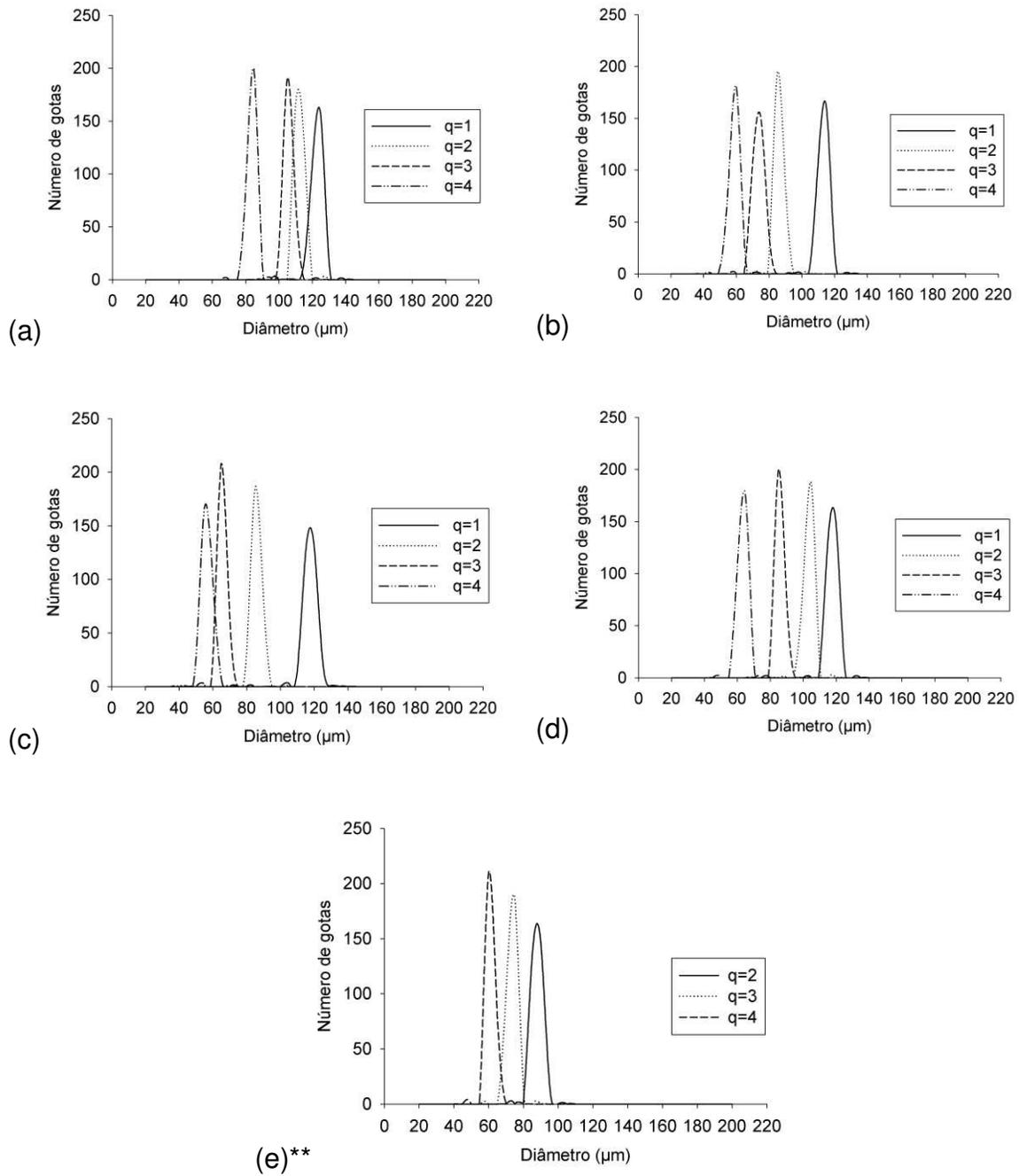


Figura 21. Distribuições de tamanho de gotas das emulsões formadas com fase dispersa composta por fluidos newtonianos e produzidas em microcanal com junção em Y em função da razão entre as vazões. a) Água; b) glicerol 10%; c) glicerol 20%; d) glicerol 40% e e) glicerol 75%.

** Não houve formação de gotas na condição de $q = 1$.

4.2.2 Tamanho médio das gotas

As Tabelas 5 e 6 mostram o resultado dos diâmetros médios obtidos em cada condição, juntamente com seus respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação.

Tabela 5. Valores de diâmetros médios, desvios-padrão e coeficientes de variação para as gotas formadas em dispositivo microfluídico com junção em T.

Fase contínua	Fase dispersa	Vazão fase contínua (µL/min)	Vazão fase dispersa (µL/min)	q	Diâmetro médio das gotas (µm)	Desvio padrão (S.D.)	C.V. (%)
Óleo de Soja + PGPR 5%	Água	1,0	1,0	1,0	102	2,6	2,5
		2,0	1,0	2,0	92,3	2,7	2,9
		3,0	1,0	3,0	78,5	2,3	2,9
		4,0	1,0	4,0	72,0	3,3	4,6
	Solução de Glicerol 10%	1,0	1,0	1,0	114	3,8	3,3
		2,0	1,0	2,0	89,5	3,0	3,4
		3,0	1,0	3,0	80,0	2,5	3,1
		4,0	1,0	4,0	71,0	2,3	3,2
	Solução de Glicerol 20%	1,0	1,0	1,0	104	3,3	3,2
		2,0	1,0	2,0	89,9	2,7	3,0
		3,0	1,0	3,0	78,5	2,4	3,1
		4,0	1,0	4,0	72,2	2,8	3,9
	Solução de Glicerol 40%	1,0	1,0	1,0	102	2,5	2,5
		2,0	1,0	2,0	88,5	1,9	2,1
		3,0	1,0	3,0	78,4	2,1	2,7
		4,0	1,0	4,0	63,3	2,1	3,3
	Solução de Glicerol 75%	1,0	1,0	1,0	103	2,3	2,2
		2,0	1,0	2,0	88,0	1,7	1,9
		3,0	1,0	3,0	75,3	1,7	2,3
		4,0	1,0	4,0	50,1	2,4	4,8

Tabela 6. Valores de diâmetros médios, desvios-padrão e coeficientes de variação para as gotas formadas em dispositivo microfluídico com junção em Y.

Fase Contínua	Fase Dispersa	Vazão Fase Contínua (µL/min)	Vazão Fase Dispersa (µL/min)	q	Diâmetro Médio das gotas (µm)	Desvio Padrão (S.D.)	C.V. (%)
Óleo de Soja + PGPR 5%	Água	1,0	1,0	1,0	121	3,2	2,7
		2,0	1,0	2,0	110	2,1	1,9
		3,0	1,0	3,0	103	2,7	2,6
		4,0	1,0	4,0	81,3	2,2	2,7
	Solução de Glicerol 10%	1,0	1,0	1,0	111	2,9	2,6
		2,0	1,0	2,0	83,5	2,3	2,8
		3,0	1,0	3,0	71,3	3,0	4,2
		4,0	1,0	4,0	56,6	3,0	5,3
	Solução de Glicerol 20%	1,0	1,0	1,0	115	3,5	3,0
		2,0	1,0	2,0	83,4	2,5	3,0
		3,0	1,0	3,0	63,1	2,3	3,6
		4,0	1,0	4,0	54,1	3,1	5,7
	Solução de Glicerol 40%	1,0	1,0	1,0	115	2,7	2,3
		2,0	1,0	2,0	101	2,5	2,5
		3,0	1,0	3,0	83,2	2,3	2,8
		4,0	1,0	4,0	61,1	2,6	4,3
	Solução de Glicerol 75%	1,0	1,0	1,0	-*	-*	-*
		2,0	1,0	2,0	85,4	2,5	2,9
		3,0	1,0	3,0	71,2	2,2	3,1
		4,0	1,0	4,0	59,0	2,1	3,6

* Não houve formação de gotas.

Os coeficientes de variação das gotas foram de no máximo 5,7%, sendo este valor compatível com os dados relatados por diversos trabalhos, onde foram obtidas gotas e ou partículas sólidas utilizando microcanais com C.V. próximos a 5% (FANG e CATHALA, 2011; XU e NAKAJIMA, 2004; SUGIURA et al., 2001; SUGIURA et al., 2002). A maior diferença entre as vazões das fases dispersa e contínua, além da maior viscosidade da fase dispersa tenderam a deslocar o

diâmetro médio das gotas a menores valores. Este efeito foi mais evidente nos microcanais com junção em Y.

4.2.3 Mecanismo de formação das gotas

As duas geometrias estudadas apresentaram diferenças no processo de formação e rompimento das gotas. Nos canais com junção em T, o rompimento das gotas se deu quando certo volume de fase dispersa ocupava toda a seção do canal principal, impedindo o fluxo da fase contínua. Dessa forma, a pressão exercida pela fase oleosa acarretou na quebra e liberação da gota, conforme pode ser observado na Figura 22.

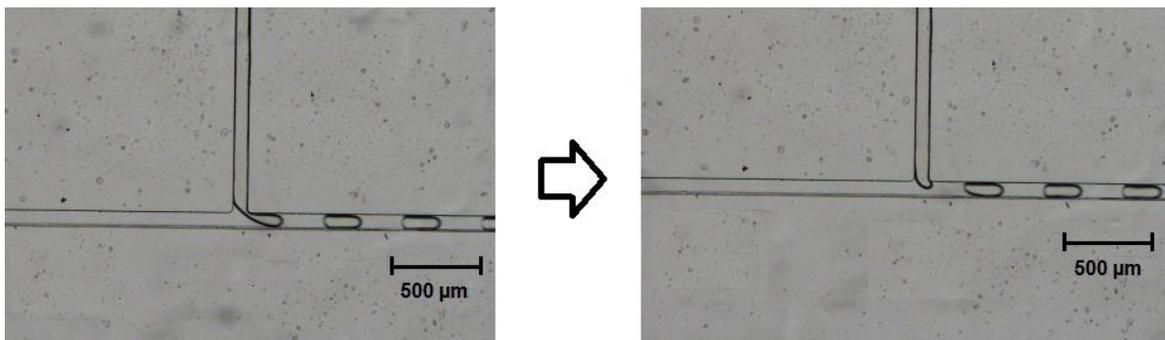


Figura 22. Processo de quebra de gotas em microcanal com junção em T.

No microcanal com junção em Y, a obstrução do canal principal pela fase dispersa não ocorreu. Os fluidos se encontravam na junção do microcanal em um ângulo de 108° , e não perpendicularmente (90°), como ocorria no canal em T. Neste caso, o rompimento das gotas se deu pela combinação de forças cisalhantes e extensionais, exercidas pela fase contínua sobre a fase dispersa, conforme mostra a Figura 23.

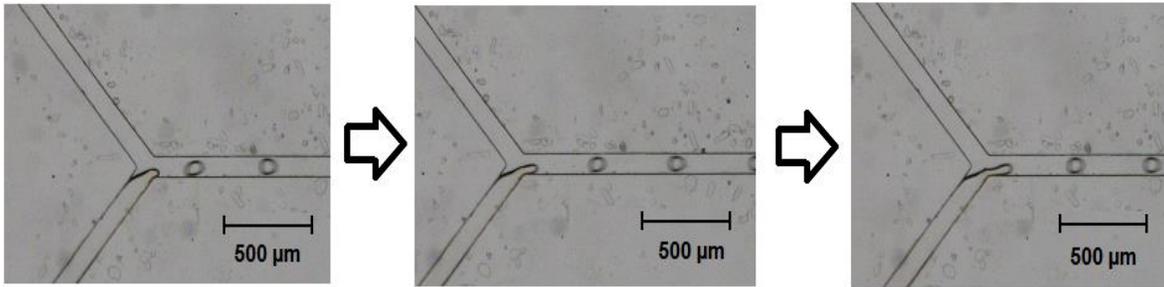


Figura 23. Processo de quebra de gotas em microcanal com junção em Y.

Pelos fatores citados acima, a formação de gotas em microcanais com junção em Y foi dificultada, sendo que não foi possível a geração de gotas em todas as condições de processo. Utilizando-se a solução de glicerol 75% como fase contínua, não foi possível a obtenção de gotas na condição de menor velocidade relativa ($q=1$), de modo que as duas fases se deslocaram paralelamente em todo o canal (Figura 24).

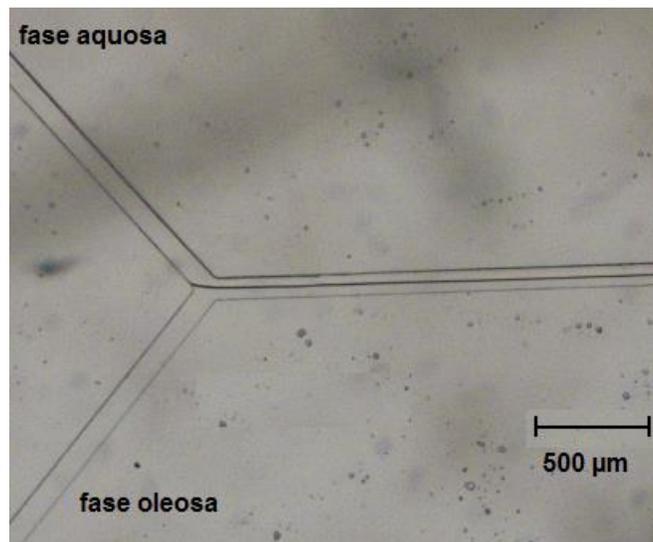


Figura 24. Ausência de formação de gota utilizando solução de glicerol 75% (m/m) na condição de $q=1$ em microcanal com junção em Y.

4.2.4 Efeito das condições de processo e da fase dispersa no tamanho das gotas

Nas Figuras 25 e 26 é possível observar melhor como os diâmetros médios variaram em função de q nos microcanais com junção em T e em Y, respectivamente. Nelas, pode-se ver claramente a dependência existente entre o tamanho das gotas formadas e a vazão da fase contínua, ou a razão entre as vazões das fases. Em todos os sistemas avaliados, foi observada a diminuição do diâmetro das gotas com o aumento da velocidade relativa do sistema, obtida pela razão entre as velocidades das duas fases. Maiores velocidades relativas implicam em uma maior força cisalhante exercida pela fase de maior velocidade sobre aquela que flui mais lentamente. Com isso, gotas são rompidas com mais facilidade e apresentam diâmetros menores. Peng e Williams (1998), Nisisako et al. (2002), e Husny e Cooper-White (2006) também observaram queda no tamanho de gotas com o aumento da vazão da fase contínua, mantendo-se constante a fase dispersa.

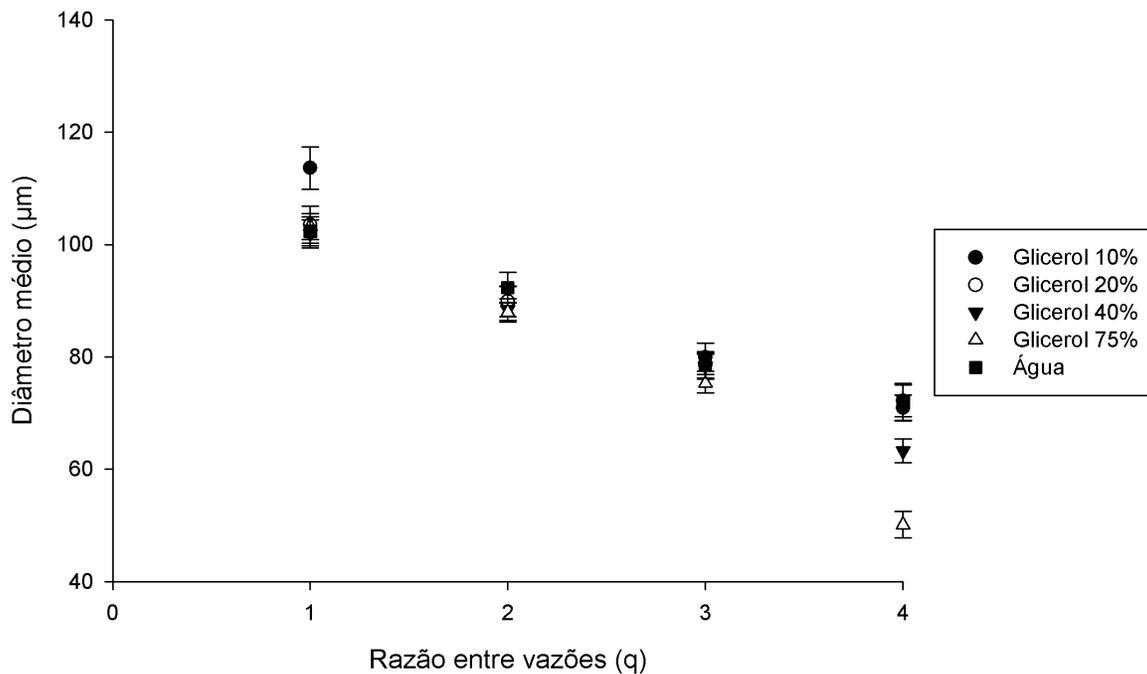


Figura 25. Diâmetro médio em função da razão entre as vazões de entrada das fases em um dispositivo com junção em T.

Pela Figura 25, pode-se afirmar que, no canal com geometria em T, apenas a razão entre as vazões das fases contínua e dispersa foi significativa para a obtenção de gotas de diferentes diâmetros. Apenas na condição de maior velocidade relativa ($q=4$), foi possível observar uma diferença do tamanho das gotas entre as soluções de glicerol, evidenciada nas concentrações de 40 e 75% (m/m).

Por serem as soluções de maior viscosidade, era esperado que estas apresentassem a maior resistência ao cisalhamento da fase contínua, e por isso, diâmetros maiores eram esperados. Por outro lado, estas foram também as condições que apresentaram menor tensão interfacial inicial na formação das gotas. Assim, pode-se afirmar que, provavelmente, nesta condição de operação, as forças interfaciais se sobressaíram às forças viscosas.

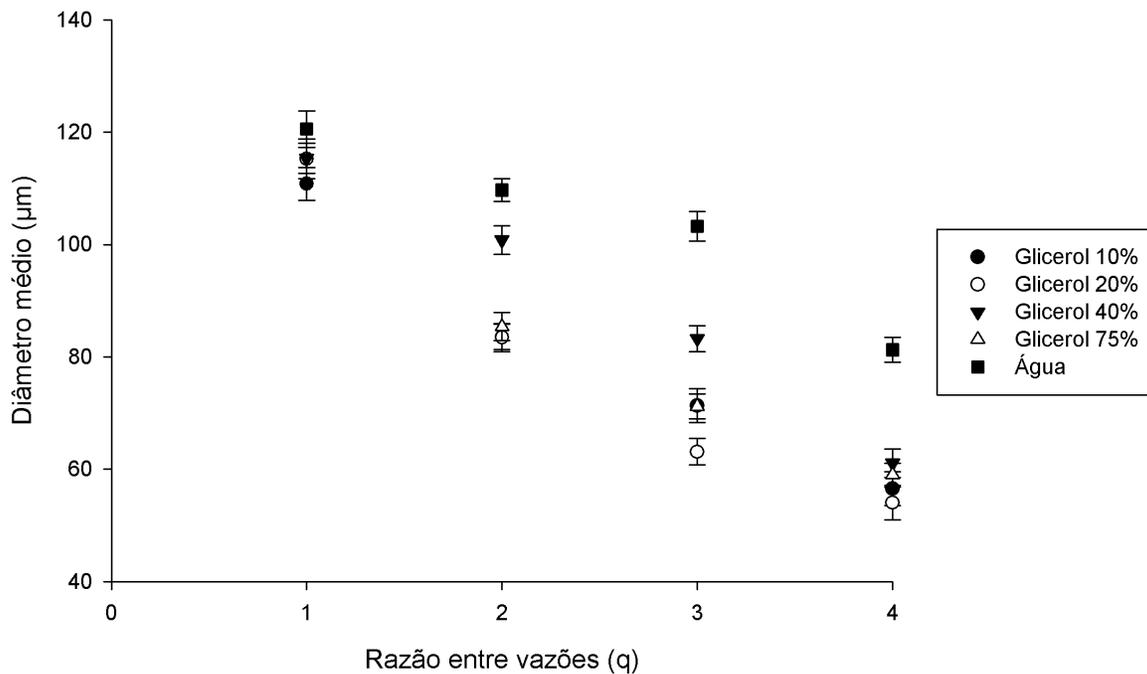


Figura 26. Diâmetro médio em função da razão entre as vazões de entrada das fases em um dispositivo com junção em Y.

A formação de gotas nos microcanais com junção em Y apresentou resultados diferentes em relação à junção em T. Em todas as condições, foi observada uma diferença mais notável entre os diâmetros obtidos, especialmente em relação às gotas formadas com água como fase dispersa. Em todos valores de q , os maiores diâmetros observados foram com essa fase dispersa, mesmo sendo esta a solução de menor viscosidade utilizada. Dessa forma, pode-se deduzir que, de forma diferente ao ocorrido no canal em T, o rompimento das gotas se deu possivelmente pelo balanço entre as forças inerciais, viscosas e interfaciais atuantes no sistema. Para avaliação desse balanço de forças, fez-se necessário o cálculo dos números adimensionais de Reynolds, Weber e Capilar.

4.2.5 Números adimensionais

4.2.5.1 Numero de Reynolds

O número de Reynolds (Re_c) foi calculado para a fase contínua das emulsões de forma a determinar o tipo de regime no interior dos microcanais. Na Tabela 7 estão apresentados os valores de Re_c em função apenas da vazão da fase contínua, pois os demais parâmetros foram constantes em todas as condições estudadas.

Os sistemas avaliados apresentaram valores de Re_c entre 0,003 e 0,014. Estes valores são muito menores do que o número de Reynolds de transição, que está na faixa dos 1500 para um microcanal de silicone de seção transversal retangular com largura variando de 114 a 460 μm e razão entre largura e profundidade entre 0,056 e 1,72 (Xu et al., 2000). Logo, esse resultado caracteriza que todos os sistemas estavam em regime estritamente laminar, que é o normalmente encontrado em microcanais.

Tabela 7. Número de Reynolds calculado para cada condição de processo para a produção de emulsões nos microcanais T e Y.

Fase Contínua	Q fase contínua ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Re_c
Óleo de Soja + PGPR 5%	1,0	0,003
	2,0	0,007
	3,0	0,010
	4,0	0,014

4.2.5.2 Número de Weber

O número de Weber foi calculado para a fase dispersa dos sistemas avaliados (UTADA et al., 2007). Como a velocidade da fase dispersa foi mantida constante, o número de Weber variou apenas em função da tensão interfacial, ou seja, do tipo de fluido utilizado nesta fase. A Tabela 8 apresenta os valores de We_d calculados para cada sistema.

Os valores obtidos foram extremamente baixos, devido principalmente às pequenas velocidades da fase aquosa. Valores pequenos de Weber estão relacionados ao domínio das forças interfaciais sobre as forças inerciais, e geralmente acarretam no regime de gotejamento no interior dos microcanais (formação das gotas na junção do canal), levando à formação de gotas monodispersas. Por outro lado, valores elevados indicam que as forças inerciais sobressaem às interfaciais, levando ao regime de jateamento (formação de gotas longe da junção) no interior dos dispositivos e dificultando a formação de gotas (UTADA et al., 2007).

Tabela 8. Número de Weber calculado para as fases dispersas das emulsões obtidas em diferentes condições de processo nos canais T e Y.

Fase Contínua	Q fase contínua	We_d
Água	1,0 µL/min	0,7 x 10 ⁻⁴
Glicerol 10%		0,9 x 10 ⁻⁴
Glicerol 20%		1,2 x 10 ⁻⁴
Glicerol 40%		1,4 x 10 ⁻⁴
Glicerol 75%		1,5 x 10 ⁻⁴

As Figuras 27 e 28 mostram graficamente a relação entre o Número de Weber e o diâmetro das gotas obtidas nos microcanais em T e Y.

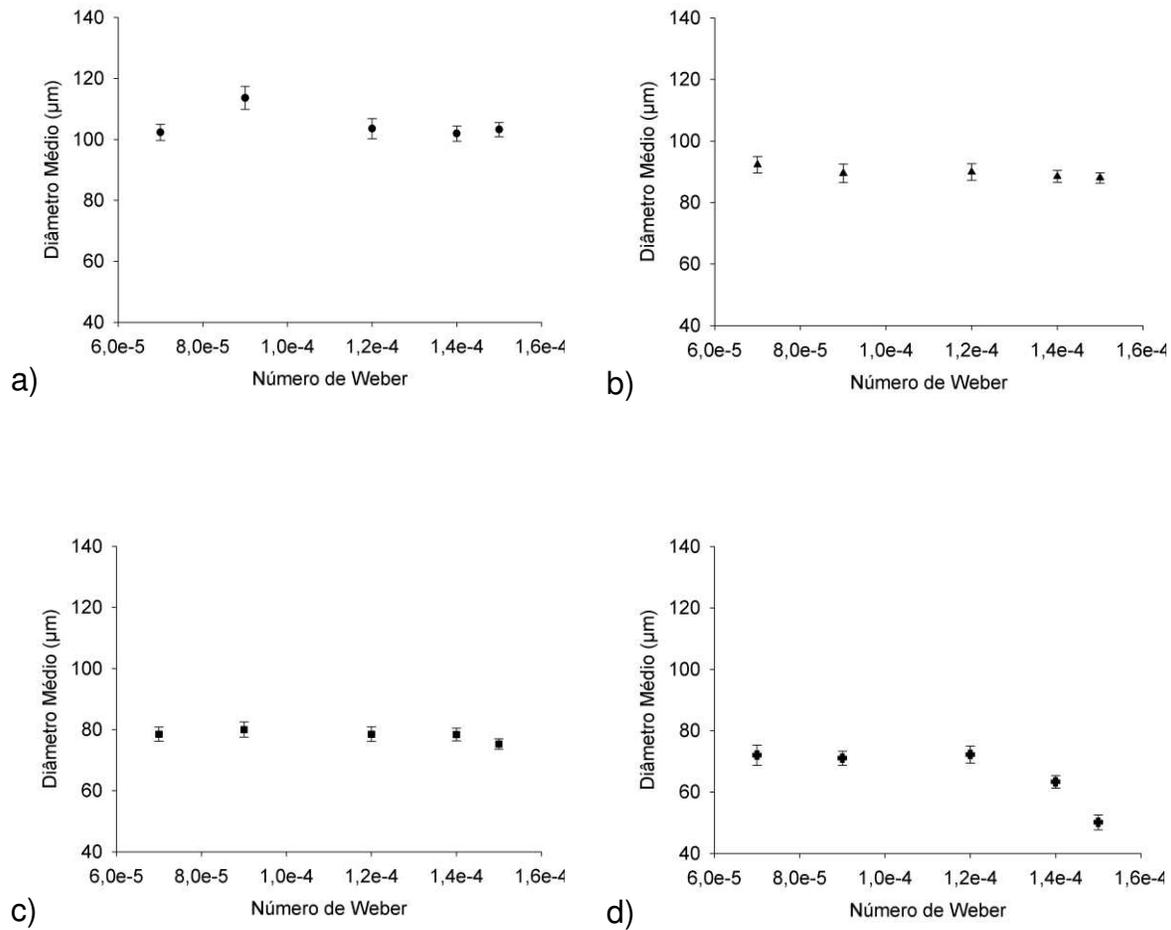


Figura 27. Relação entre diâmetro médio de gota obtida em relação ao número de Weber no microcanal em T. a) $q=1$; b) $q=2$; c) $q=3$ e d) $q=4$.

Conforme já discutido, todos os sistemas apresentaram valores de We_d muito pequenos, mostrando que as forças inerciais no interior dos dispositivos podem ser consideradas irrelevantes. Além disso, observou-se também que o diâmetro médio das gotas manteve-se praticamente o mesmo para todos os valores de We , com exceção da condição $q=4$, em que maiores números de Weber acarretaram em menores diâmetros. Esse fato, possivelmente, é explicado pelo abaixamento da tensão interfacial causado pela elevada concentração de glicerol, ficando evidente que, nos canais com junção em T, em condições de

maiores velocidades relativas, as forças interfaciais tornam-se importantes no tamanho das gotas obtidas.

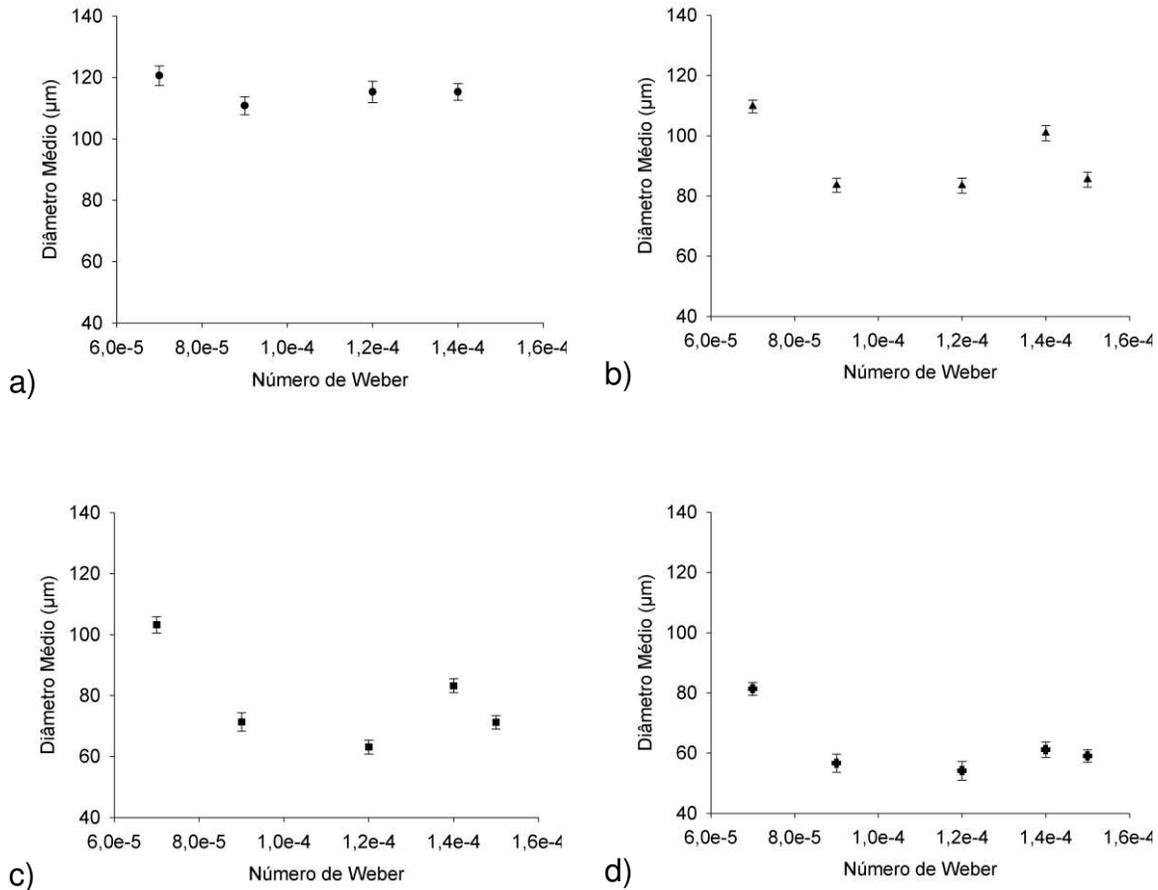


Figura 28. Relação entre diâmetro médio de gota obtida em relação ao Número de Weber no microcanal em Y. a) $q=1$; b) $q=2$; c) $q=3$ e d) $q=4$.

Pela Figura 28, pode observar de maneira mais clara a mudança do diâmetro médio das gotas produzidas nos microcanais em Y com o incremento de We_d . Pode-se verificar que, neste caso o Número de Weber da fase dispersa apresentou maior influência sobre o tamanho das gotas quando comparados ao microcanal com junção em T. Aqui, a tensão interfacial entre as fases dispersa e contínua apresentou ainda maior influência na formação de gotas. Os menores valores de We_d , obtidos para a água como fase dispersa, ao mesmo tempo em

que apresentou a maior tensão interfacial também apresentou os maiores tamanhos de gotas, fato não observado tão claramente no canal em T. Assim, ficam evidentes as diferenças entre a formação de gotas entre as duas geometrias avaliadas.

4.2.5.3 Número de Capilar

O número de Capilar (Ca) é a relação entre as forças viscosas e interfaciais que atuam sobre fluidos em escoamento. Em microcanais, este adimensional é normalmente determinado para a fase de maior viscosidade da emulsão (BAROUD et al., 2010). Este número permite avaliar o mecanismo de formação das gotas, uma vez que $Ca_c < 0,01$ indica um predomínio da formação de gotas devido ao gradiente de pressão no interior dos dispositivos, enquanto $Ca_c \approx 1$ indica a geração de gotas pelas forças cisalhantes da fase contínua sobre a dispersa (ABATE et al., 2011).

Em todas as condições, os valores de Ca_c se apresentaram no intervalo entre 0,01 e 1. Nesta faixa, tanto a diferença de pressão no interior dos microcanais quanto o cisalhamento da fase contínua são forças dominantes para a geração das gotas, ou seja, os efeitos viscosos e interfaciais foram relevantes nos processos de formação das gotas. Para uma maior avaliação da competição praticada entre essas duas forças, foi calculado também o número Capilar para a fase dispersa das emulsões (Ca_d). A Tabela 9 apresenta o número de Capilar calculado para as condições de produção de emulsões.

Tabela 9. Número de Capilar calculado para as fases contínua e dispersa das emulsões formadas nos microcanais.

Fase Dispersa	Vazão Fase Contínua ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Ca_c	Ca_d
Água	1,0	0,0179	0,0003
	2,0	0,0357	
	3,0	0,0536	
	4,0	0,0714	
Solução de Glicerol 10%	1,0	0,0231	0,0004
	2,0	0,0462	
	3,0	0,0693	
	4,0	0,0925	
Solução de Glicerol 20%	1,0	0,0304	0,0008
	2,0	0,0608	
	3,0	0,0912	
	4,0	0,1216	
Solução de Glicerol 40%	1,0	0,0334	0,0018
	2,0	0,0667	
	3,0	0,1001	
	4,0	0,1334	
Solução de Glicerol 75%	1,0	0,0339	0,0153
	2,0	0,0678	
	3,0	0,1018	
	4,0	0,1357	

Como a viscosidade da fase contínua foi a mesma em todos os casos, somente a velocidade da fase contínua teve influência sobre o número de Capilar. O aumento da razão entre as vazões ou da vazão da fase contínua resultou em maiores valores de Ca_c .

Elevados valores do número de Capilar da fase contínua estão relatados à geração de gotas menores (TICE et al., 2003). Fluidos com maiores viscosidades tendem a exercer maior força cisalhante sobre a fase dispersa, levando à quebra de gotas de reduzido diâmetro, devido ao maior efeito desta força sobre as forças interfaciais. Dessa forma, foi observada uma tendência em ambas as geometrias de redução do tamanho da gota formada com o aumento de Ca_c (Figuras 29 e 30).

Para a fase dispersa foi observado um aumento do Ca_d com o aumento da concentração de glicerol. Comparando os números de Capilar para as duas fases, foi possível observar uma tendência de diminuição do tamanho das gotas à medida em que se aumenta a diferença entre os valores de Ca_c e Ca_d .

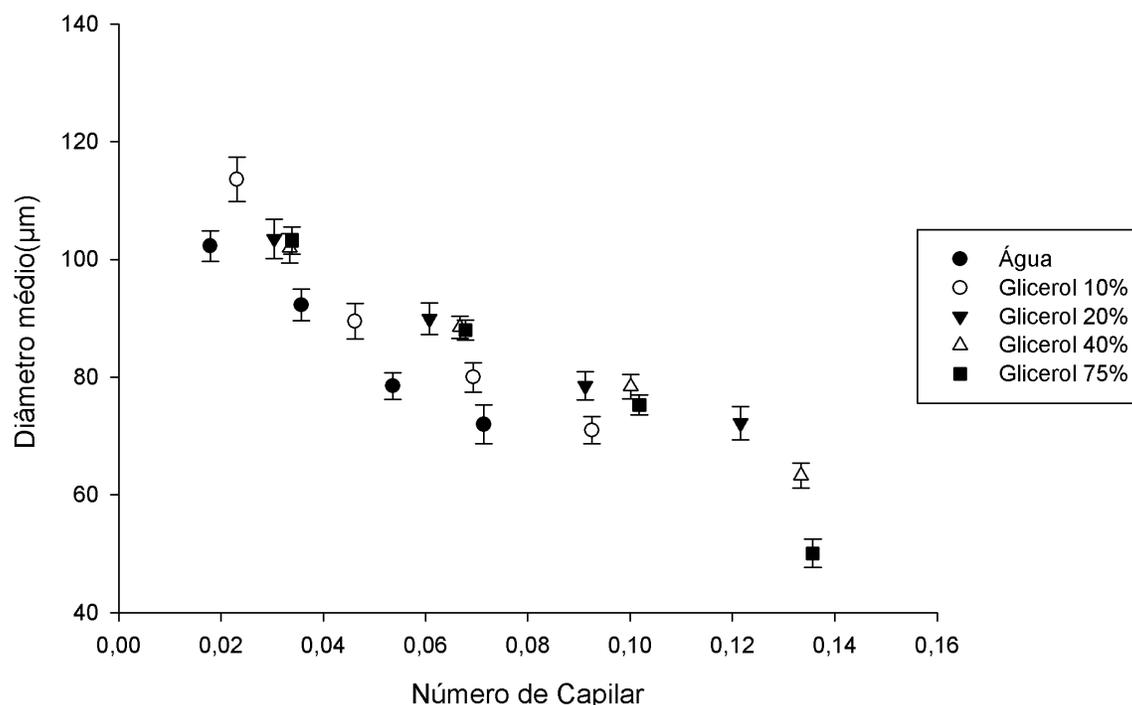


Figura 29. Diâmetro médio das gotas em relação ao número de Capilar da fase contínua em todas condições de formação de gotas no microcanal em T.

No canal em T, ficou mais evidente que, sob condições de próximos valores de Ca_c , as soluções de glicerol não apresentaram grande variação no diâmetro das gotas, exceto na condição de maior cisalhamento e maior concentração de glicerol. Assim, pode-se prever que nesta geometria as forças viscosas foram irrelevantes nas características da emulsão nestas condições. Ainda, em baixas velocidades relativas, provavelmente as gotas obtidas foram resultantes da ação das forças viscosas da fase dispersa em resistir ao cisalhamento, o que levaria a produção de gotas maiores, e das forças interfaciais, que para diminuição da quantidade de energia livre do sistema, tenderia a reduzir o tamanho das gotas. Como resultado disso, obtiveram-se gotas de tamanhos muito semelhantes.

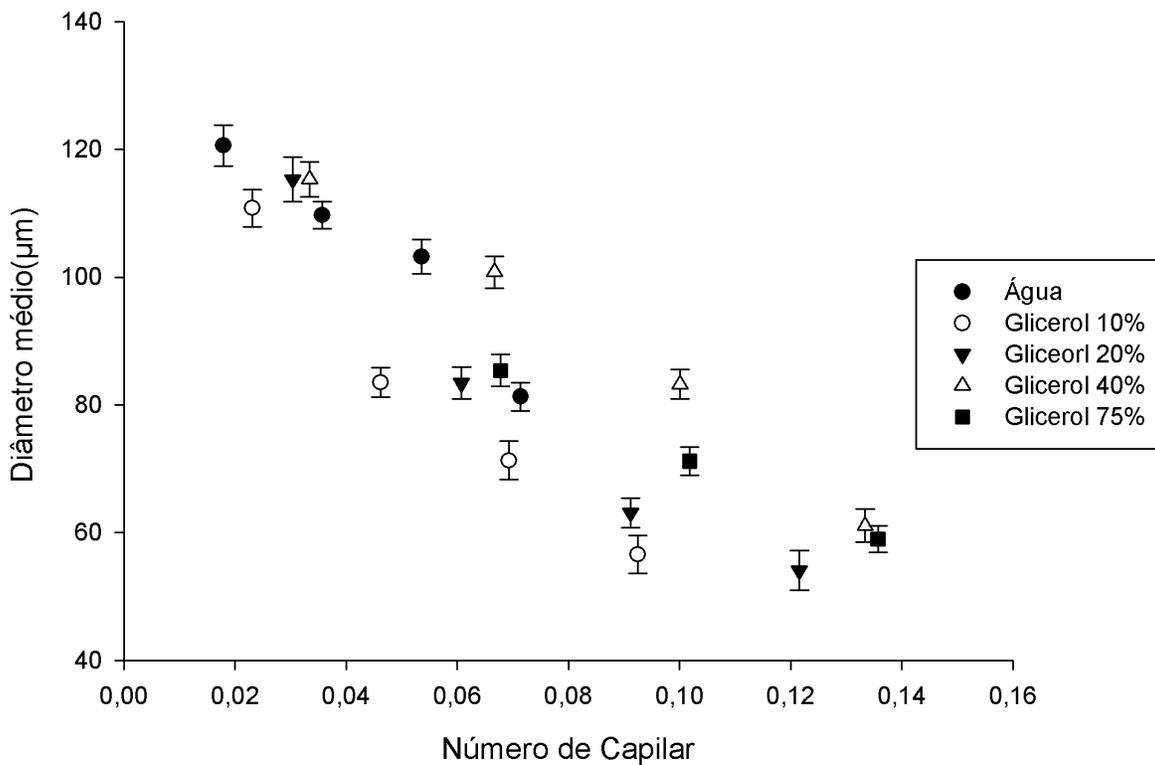


Figura 30. Diâmetro médio das gotas em relação ao número de Capilar da fase contínua em todas condições de formação de gotas no microcanal em Y.

A geração de gota na geometria em Y se mostrou mais sensível à composição do sistema, principalmente em relação à viscosidade da fase dispersa. Em uma mesma condição de processo, mesmo os fluidos mais viscosos resultaram em gotas menores. Dessa forma, pode-se afirmar que neste tipo de microcanal, as forças interfaciais exercem uma maior influência sobre a formação das gotas da emulsão.

4.3 Emulsões formadas com fase dispersa não-newtoniana viscoelástica

Fluidos de comportamento não-newtoniano também foram usados como fase dispersa na emulsificação em microcanais. Foram avaliadas 4 soluções

de goma xantana com concentrações variando entre 0,05 e 0,50% (m/m), cuja caracterização reológica encontra-se na seção 4.1 deste trabalho.

Diferentemente das soluções newtonianas, a emulsificação com este tipo de fluido ocorreu de outra forma. Gotas com alta polidispersão foram obtidas e o mecanismo de ruptura das mesmas foi totalmente diferente dos fluidos newtonianos.

4.3.1 Distribuição de tamanho das gotas não-newtonianas

A formação das gotas de soluções de goma xantana se deu longe das junções dos canais formando jatos de fase dispersa, de cuja ponta se desprendiam as gotas com quase nenhum controle de tamanho. À medida em que foram usadas soluções menos concentradas de xantana, uma aproximação do comportamento de fluido newtoniano no interior dos microcanais foi observada, com rompimento das gotas já na junção (a baixas velocidades relativas) e coeficientes de variação típicos de emulsões monodispersas. As Figuras 31, 32, 33 e 34 mostram a distribuição de tamanho das gotas para as soluções de goma xantana utilizadas.

Nas soluções mais concentradas de goma xantana foram produzidas gotas com um coeficiente de variação de até 35%, valores muito elevados quando se vislumbra o comportamento monodisperso na emulsificação em microcanais.

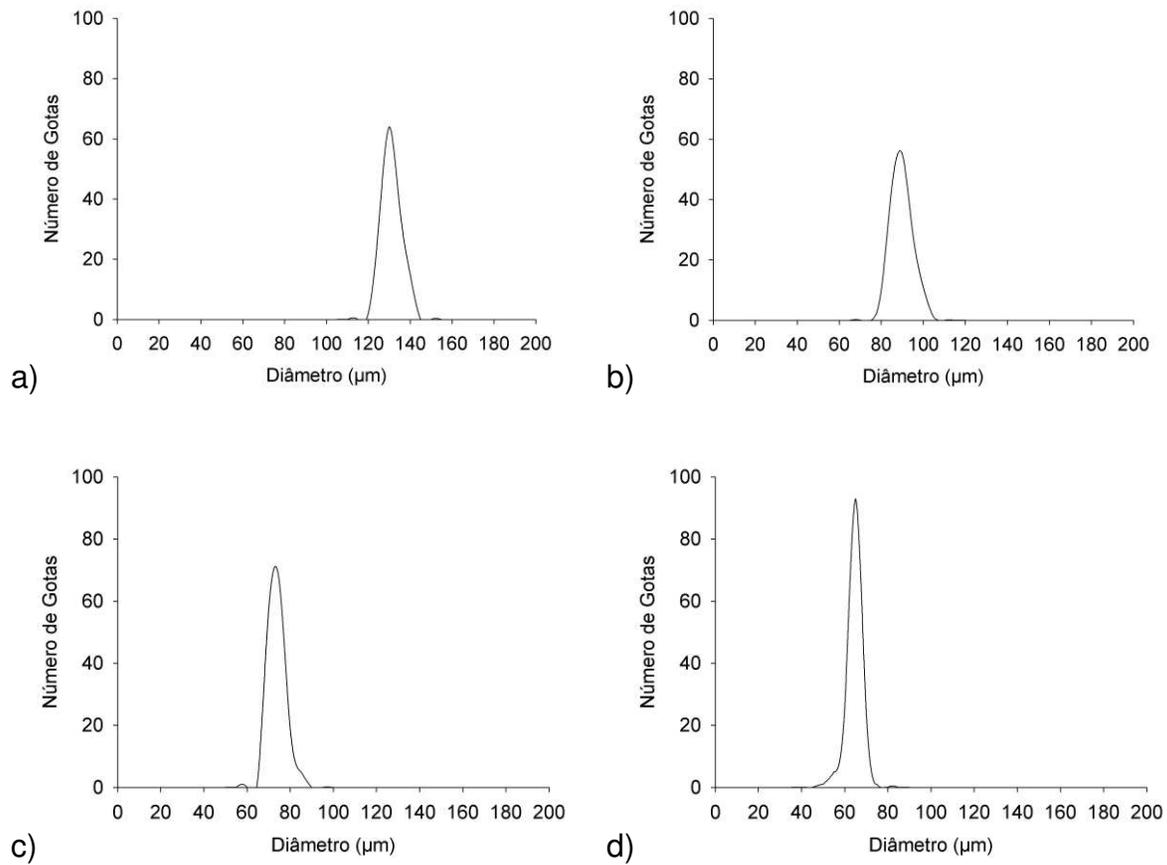


Figura 31. Distribuição de tamanho das gotas de emulsões produzidas com solução de goma xantana 0,05% (m/m). a) $q=1$; b) $q=2$; c) $q=3$; d) $q=4$.

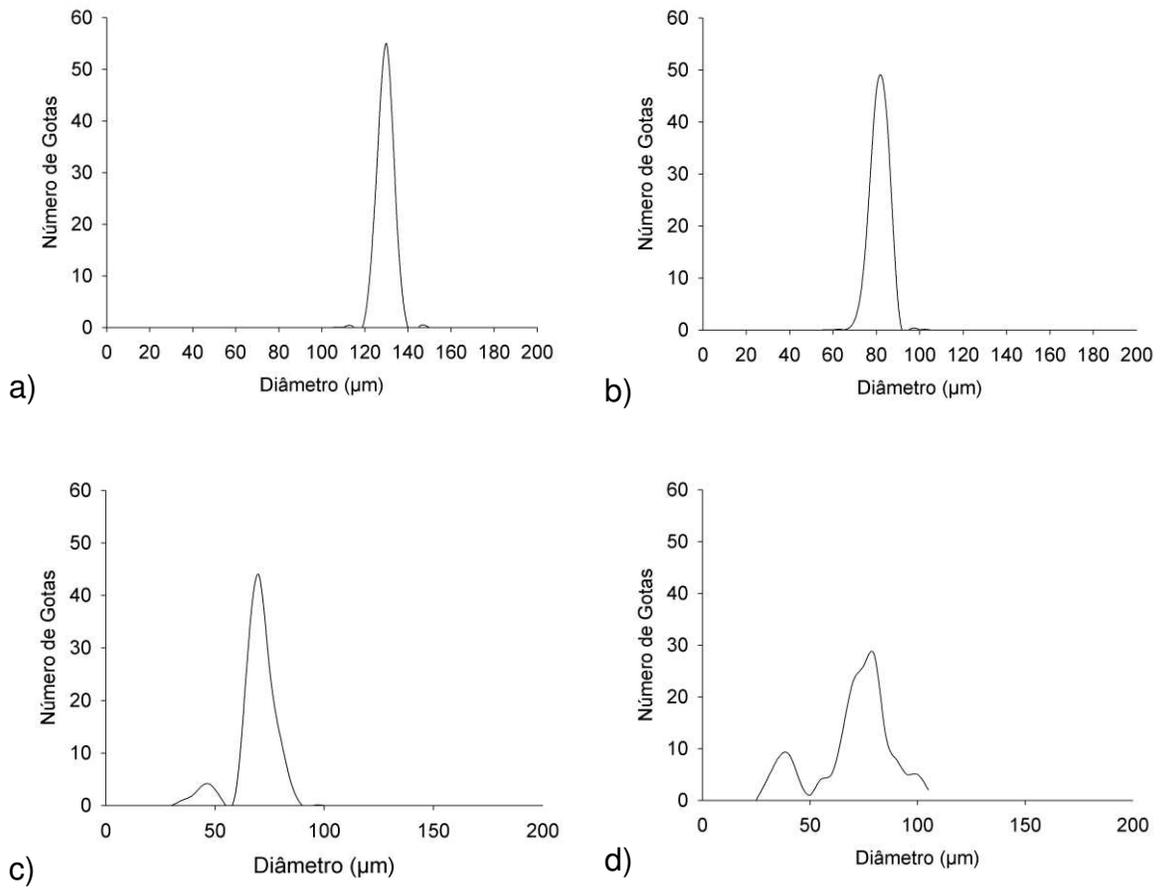


Figura 32 Distribuição de tamanho das gotas de emulsões produzidas com solução de goma xantana 0,10% (m/m). a) $q=1$; b) $q=2$; c) $q=3$; d) $q=4$.

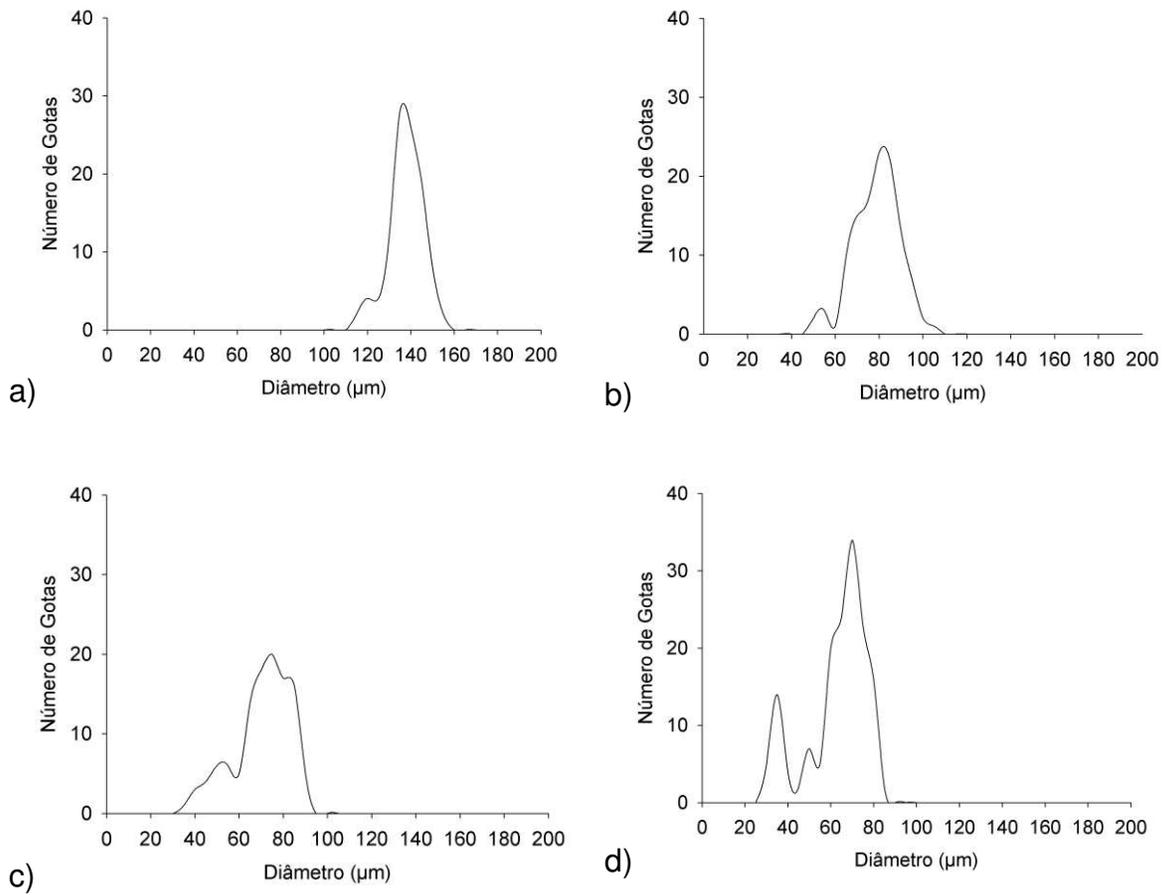


Figura 33. Distribuição de tamanho das gotas de emulsões produzidas com solução de goma xantana 0,25% (m/m). a) $q=1$; b) $q=2$; c) $q=3$; d) $q=4$.

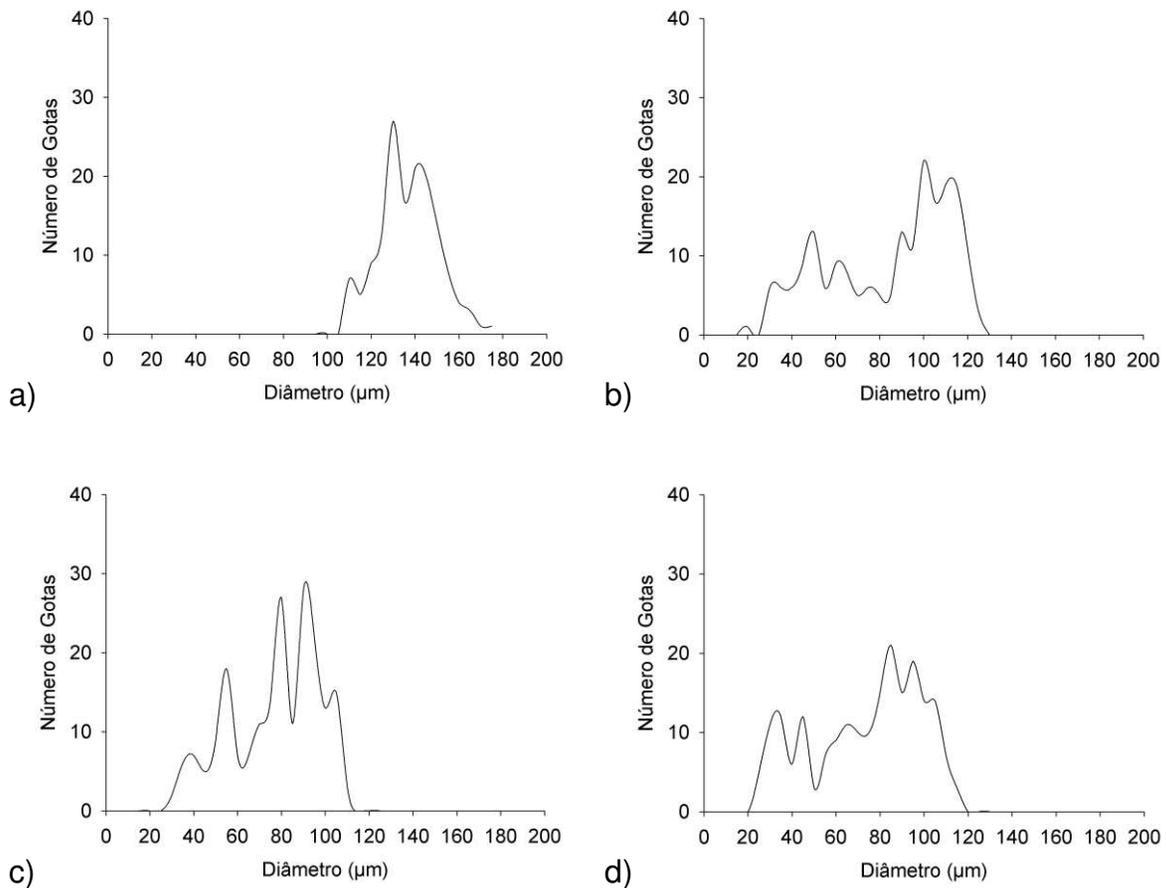


Figura 34. Distribuição de tamanho das gotas de emulsões produzidas com solução de goma xantana 0,50% (m/m). a) $q=1$; b) $q=2$; c) $q=3$; d) $q=4$.

4.3.2 Tamanho médio das gotas

A Tabela 10 traz os diâmetros médios das gotas produzidas com soluções de goma xantana em um microcanal com junção em Y, bem como seus desvios-padrão e coeficientes de variação.

Tabela 10. Diâmetros médios, desvios-padrão e coeficientes de variação das emulsões produzidas com fase dispersa composta de soluções de goma xantana e formadas em dispositivo microfluídico com junção em Y.

Fase contínua	Fase dispersa	Q fase contínua (µL/min)	Q fase dispersa (µL/min)	q	\bar{D} (µm)	S.D.	CV (%)
Óleo de soja + PGPR 5%	Solução de xantana 0,5%	1,0	1,0	1,0	134	13,4	10,0
		2,0	1,0	2,0	81,9	28,0	34,2
		3,0	1,0	3,0	74,8	20,2	27,0
		4,0	1,0	4,0	71,2	24,7	34,7
	Solução de xantana 0,25%	1,0	1,0	1,0	135	8,10	6,00
		2,0	1,0	2,0	76,4	10,7	13,9
		3,0	1,0	3,0	67,8	12,7	18,8
		4,0	1,0	4,0	60,4	14,1	23,3
	Solução de xantana 0,1%	1,0	1,0	1,0	127	3,50	2,80
		2,0	1,0	2,0	78,8	4,00	5,10
		3,0	1,0	3,0	66,9	9,00	13,5
		4,0	1,0	4,0	68,0	17,5	25,8
	Solução de xantana 0,05%	1,0	1,0	1,0	128	4,20	3,30
		2,0	1,0	2,0	87,0	5,10	5,90
		3,0	1,0	3,0	71,4	3,90	5,50
		4,0	1,0	4,0	62,0	3,50	5,70

Da mesma forma que os fluidos newtonianos, o aumento da vazão da fase contínua contribuiu significativamente para a diminuição do diâmetro médio das gotas produzidas. Como observado nas Tabelas 3 e 4, o intervalo de viscosidade das soluções de goma xantana na taxa de deformação do microcanal foi bem próximo ao intervalo das viscosidades das soluções de glicerol. Dessa forma, as gotas obtidas com soluções de goma xantana se apresentaram na mesma faixa de tamanho das gotas produzidas a partir dos fluidos newtonianos (50 ~ 150 µm).

Por outro lado, o aumento da velocidade do fluido da fase contínua e a elevada concentração de goma xantana foram fatores fundamentais para a

elevada polidispersidade das emulsões produzidas. Gotas de fluidos viscoelásticos também foram produzidas em microcanais por Husny e Cooper-White (2006), utilizando um microcanal com junção em T e canais de entrada de fase contínua e dispersa com uma razão de 10:1 entre suas larguras. Tais autores conseguiram obter emulsões monodispersas utilizando soluções poliméricas de PEO (óxido de polietileno) com tamanhos de gotas semelhantes aos de fluidos newtonianos. Provavelmente, a diferença entre esses resultados e os dados obtidos neste trabalho esteja no tipo do polímero utilizado (que possui características viscoelásticas distintas), na geometria do canal, além das condições de processo submetidas nos diferentes sistemas.

A Figura 35 mostra a diferença de gotas formadas com fluidos newtonianos e fluidos não-newtonianos viscoelásticos.

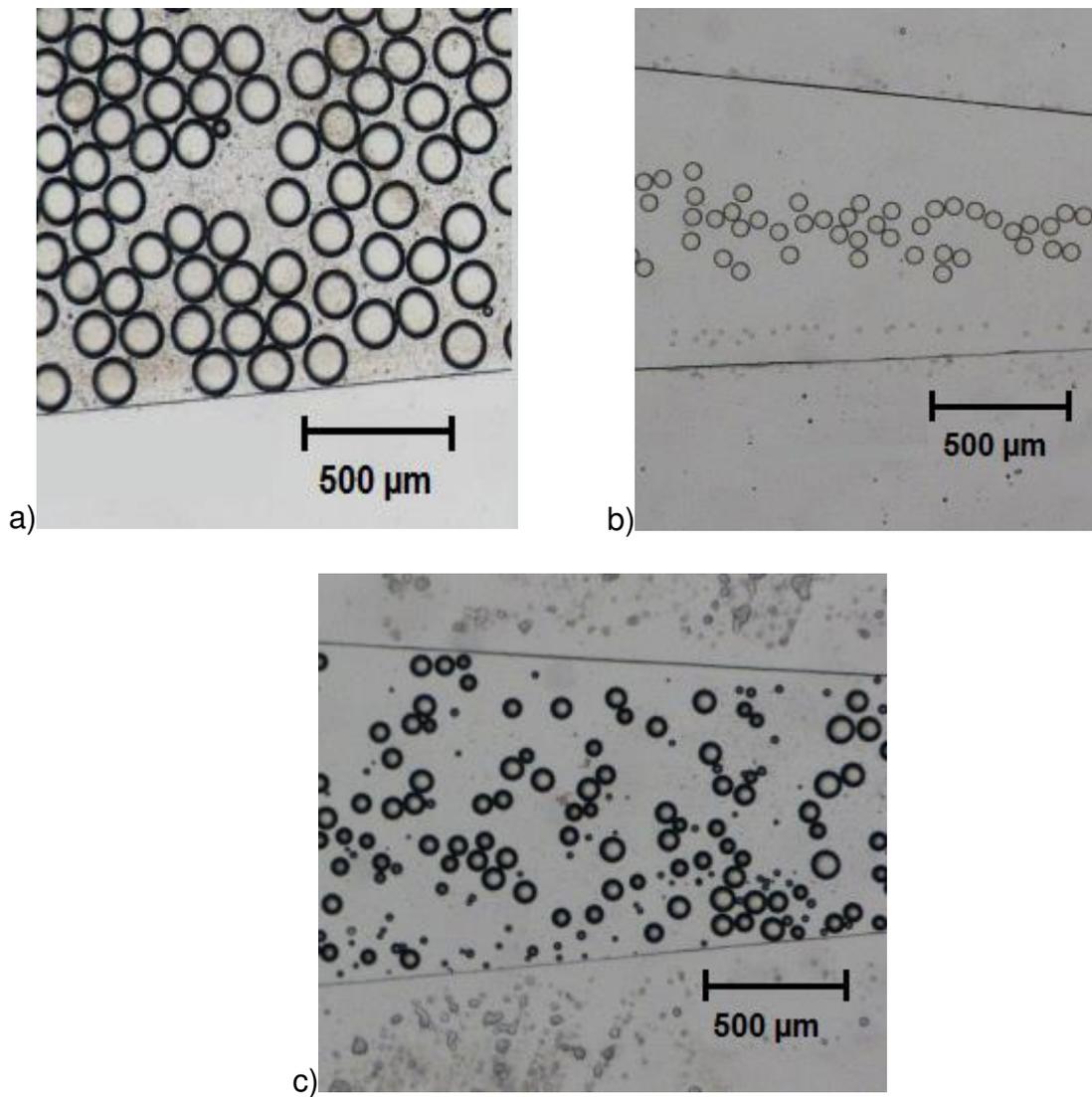


Figura 35. Formação de gotas mono e polidispersas. a) Gotas de glicerol 10% (m/m), $q=1$; b) gotas de glicerol 75% (m/m), $q=4$; c) gotas de xantana 0,25% (m/m), $q=3$.

4.3.3 Mecanismo de formação das gotas de fluidos não-newtonianos

Diferentemente dos fluidos newtonianos, em que o rompimento das gotas se dava sempre na junção do microcanal, as soluções de xantana apresentaram um alongamento da sua corrente de fluido, de modo que a ruptura das gotas se dava longe da junção, na forma de um “jato” (Figura 36). Este fenômeno foi

intensificado nas soluções mais concentradas de polímero e ainda quando houve um aumento da vazão da fase contínua.

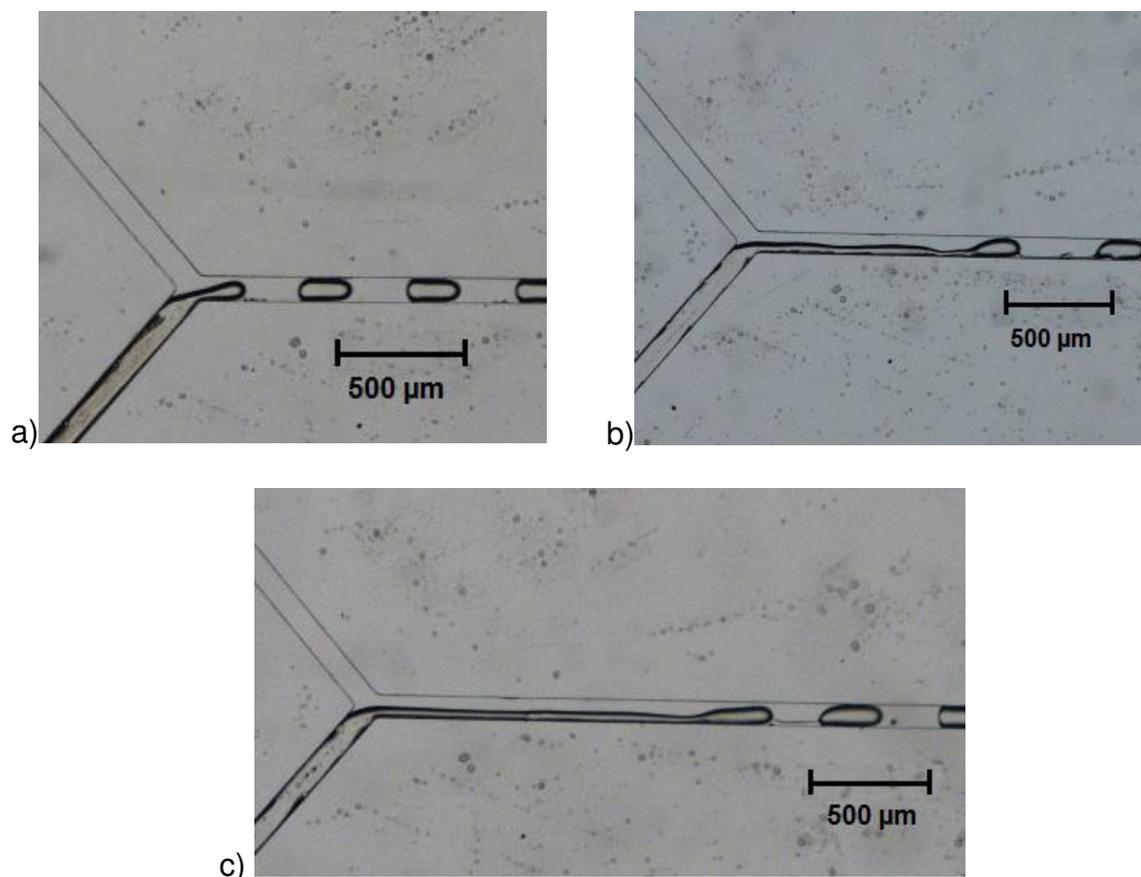


Figura 36. Formação de gotas de fluidos não-Newtonianos em microcanal com junção em Y. a) Goma xantana 0,05% (m/m), $q=1$; b) goma xantana 0,25% (m/m), $q=3$; c) goma xantana 0,50% (m/m), $q=3$.

Husny e Cooper-White (2006), utilizando as soluções de PEO com características viscoelásticas, apesar de terem conseguido obter gotas monodispersas, também observaram a formação de um filamento similar ao jato formado nas soluções de goma xantana, que acompanhava a gota durante seu processo de quebra. Os autores também constataram que o tamanho desse filamento aumentou na medida em que se aumentava a vazão da fase contínua e a concentração do polímero na solução.

Pela Figura 37, pode-se observar que, houve uma tendência de aumento do jato com o incremento da vazão da fase contínua. A medida em que se aumentou a concentração de xantana na solução, também foi observado o aumento do tamanho do jato.

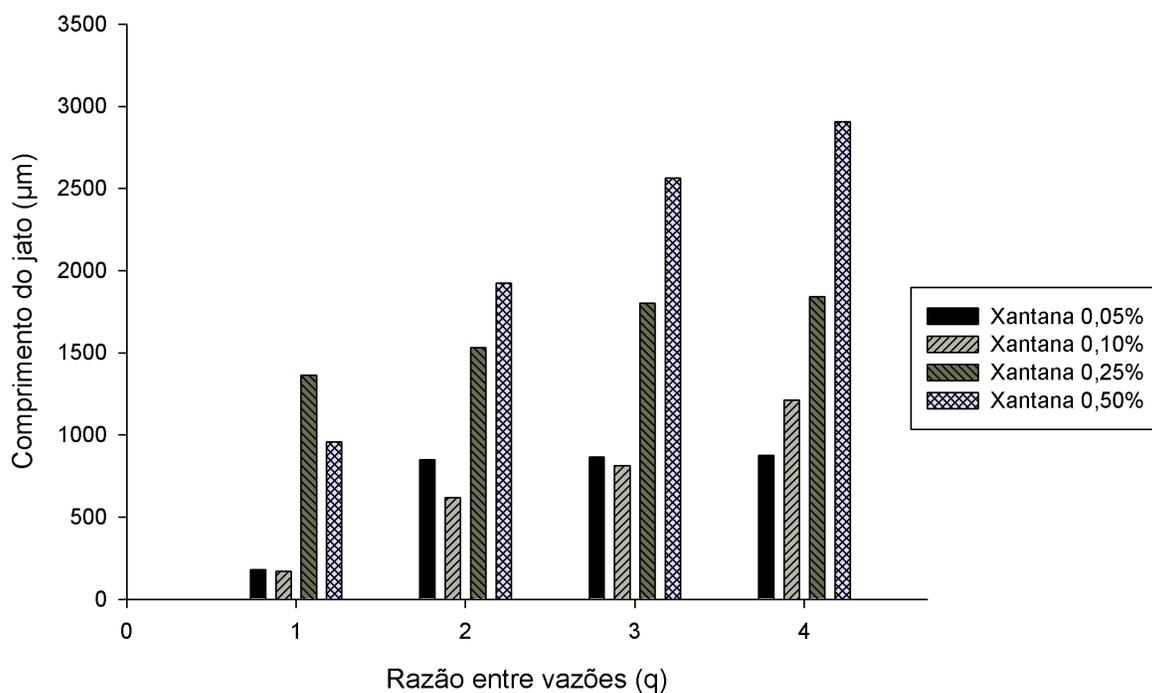


Figura 37. Tamanho dos jatos formados para cada solução de goma xantana nas condições de vazões avaliadas.

A solução contendo 0,05% (m/m) de goma xantana apresentou um jato praticamente constante a partir da condição de $q=2$. Em todas as condições foi possível a obtenção de gotas de baixa polidispersão ($< 5\%$). A baixa viscosidade apresentada na taxa de deformação no interior do microcanal pode ter sido o principal fator para a maior facilidade de rompimento de gotas em tamanhos semelhantes.

O aumento do comprimento do jato pode ser explicado pela resposta destes fluidos quando submetidos a forças extensionais. De fato, ensaios reológicos

extensionais realizados com as soluções de goma xantana, mostraram que o tempo de quebra dos filamentos, aumentou com a concentração de goma (Figura 38).

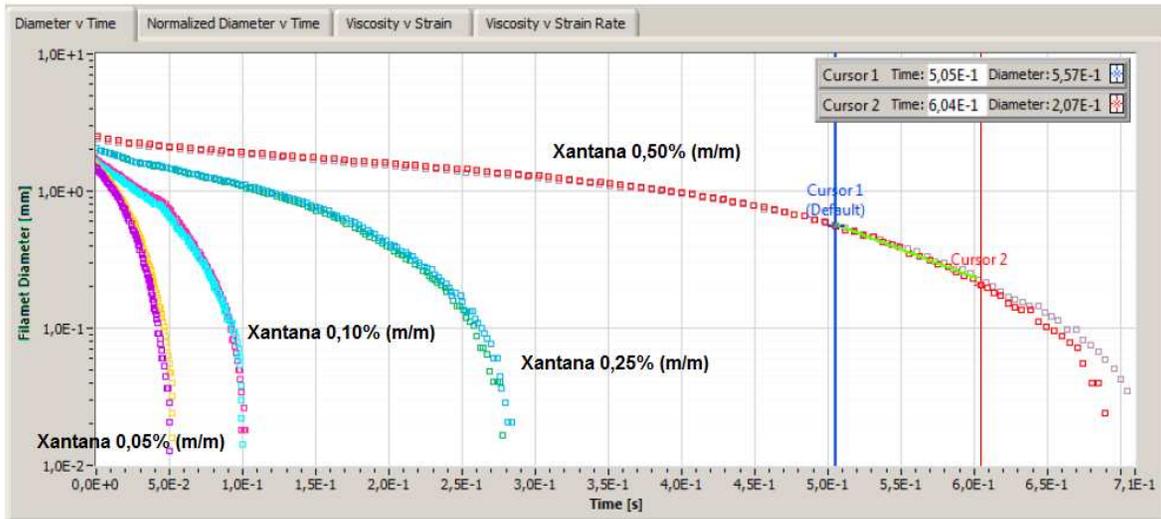


Figura 38. Diâmetro do filamento em função do tempo para todas as concentrações de xantana.

Os tempos de rompimento dos filamentos determinados foram de 50 ms para a solução 0,05% (m/m), 75 ms para a solução 0,10% (m/m), 280 ms para a solução 0,25% (m/m) e 700 ms para a solução 0,50% (m/m) de goma xantana. Estes resultados corroboram os dados em relação ao tamanho dos jatos formados no interior dos microcanais.

As Figuras 39 e 40 mostram os resultados da viscosidade extensional das soluções, em função da deformação e da taxa de deformação extensional, respectivamente. Pode-se observar que houve aumento da viscosidade extensional com a concentração de goma xantana. Nas menores concentrações, atingiu-se os limites de detecção do equipamento e por isso, as curvas mostraram pontos mais dispersos.

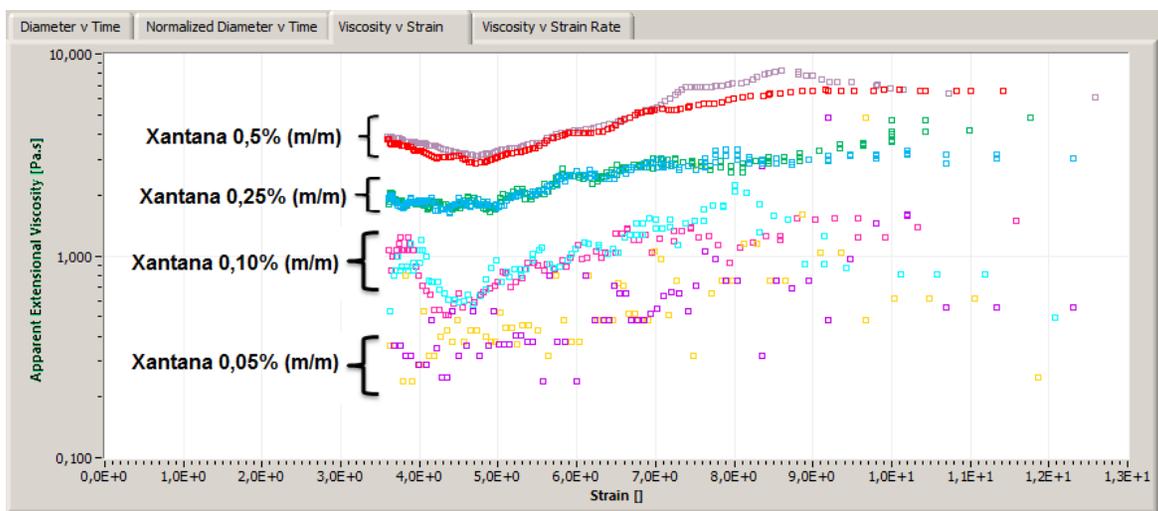


Figura 39. Curvas de viscosidade extensional em função da deformação extensional.

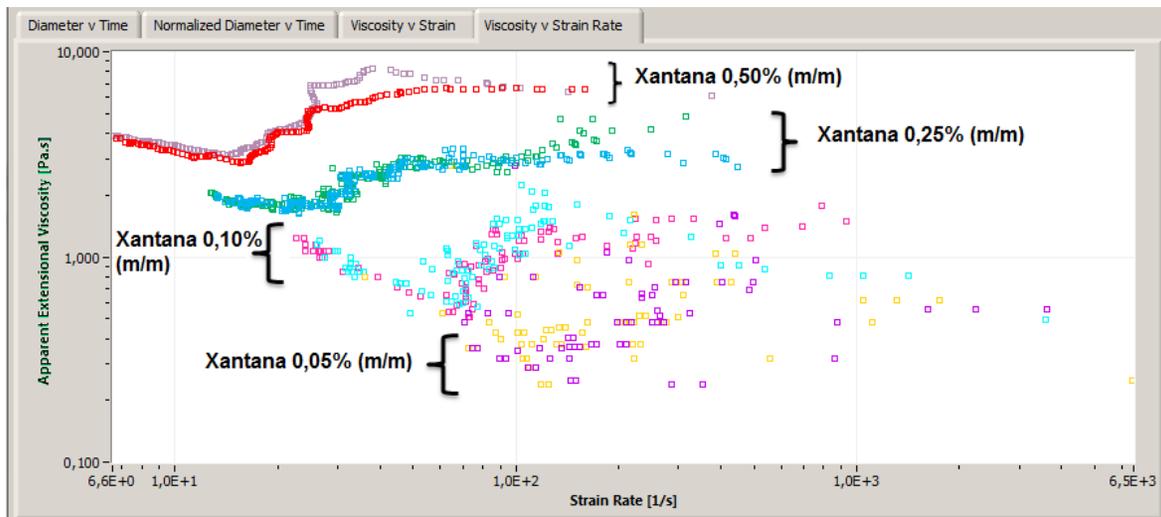


Figura 40. Curvas de viscosidade extensional em função da taxa de deformação extensional.

Com base no exposto, pode-se afirmar que a emulsificação de fluidos de comportamento viscoelástico não se dá de forma semelhante a fluidos newtonianos, tanto no processo de geração das gotas quanto no tamanho e distribuição das mesmas. Para que tal processo ocorra de maneira satisfatória torna-se necessário o uso de outras alternativas disponíveis, tais como alterações na geometria dos dispositivos, na composição das fases contínua e dispersa e também no surfactante utilizado na produção das emulsões.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusão

A emulsificação em dispositivos microfluídicos se mostrou uma técnica bastante viável para a obtenção de emulsões altamente monodispersas. Utilizando-se fluidos newtonianos como fase dispersa foi possível a obtenção de emulsões do tipo óleo em água com coeficientes de variação de no máximo 5,7%.

A razão entre as vazões de entrada das fases foi o principal fator responsável pela alteração do tamanho das gotas obtidas. A formação de gotas nos microcanais com junção em T se mostrou menos susceptível às características dos fluidos utilizados. Apenas em altas velocidades houve diferença entre o tamanho das gotas produzidas na presença de diferentes concentrações de glicerol. Já nos canais com junção em Y, o processo de geração de gotas se mostrou mais dependente da composição dos fluidos, em especial da tensão interfacial entre as fases contínua e dispersa.

A formação de gotas a partir de fluidos não-newtonianos se deu de forma completamente diferente aos fluidos newtonianos. A distribuição de tamanho das gotas foi dependente da concentração de goma xantana na fase dispersa e da velocidade da fase contínua oleosa. Soluções com alta concentração de goma xantana e elevado comportamento elástico, resultaram na formação de emulsões com coeficientes de variação chegando a 35%. Além disso, o mecanismo de quebra das gotas ocorreu com a formação de um jato, com a gota sendo rompida longe da junção do canal e sem nenhum controle do processo. Soluções mais concentradas de goma xantana apresentaram os maiores tamanhos de jatos e as maiores polidispersidades, o que pode ser explicado pela maior viscosidade

extensional dessas soluções. Maiores vazões da fase contínua também contribuíram para o aumento da polidispersão.

Dessa forma, pode-se concluir que ainda são necessários estudos mais aprofundados para a produção de emulsões monodispersas a partir de fluidos não-newtonianos, principalmente em relação às propriedades elásticas e extensionais destes fluidos.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para futuros trabalhos, fica o desafio de se entender mais a fundo o mecanismo de quebra de gotas de fluidos altamente elásticos, com o intuito de se conseguir obter emulsões monodispersas, através da modificação na geometria de dispositivos, uso de agentes de interface mais eficazes e/ou ainda com alterações nas condições de processo e na fase contínua das emulsões.

CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABATE, A. R.; THIELE, J.; WEITZ, D. A. One-step formation of multiple emulsions in microfluidics. *Lab Chip*, 11, 253–258, 2011.
- ANTON, N., BENOIT, J.-P.; SAULNIER, P. Design and production of nanoparticles formulated from nano-emulsion templates - A review. *Journal of Controlled Release*, 128, 185-199, 2008.
- BARET, J. C. Surfactants in droplet-based microfluidics. *Lab on a Chip*, 12, 422-433, 2012.
- BARET, J. C., KLEINSCHMIDT, F., EL HARRAK, A., GRIFFITHS, A.D. Kinetic Aspects of Emulsion Stabilization by Surfactants: A Microfluidic Analysis. *Langmuir*, 2009, 25 (11), pp 6088–6093.
- BAROUD, C. N., GALLAIRE, F.; DANGLA, R. Dynamics of microfluidic droplets. *Lab on a Chip*, 10, 2032-2045., 2010.
- BAROUD, C. N. & WILLAIME, H. Multiphase flows in microfluidics. *Comptes Rendus Physique*, 5, 547-555, 2004.
- BRUUS, H. *Theoretical microfluidics*, Oxford University Press, USA, 2007.
- CHEN, L., WU, Z. Q., WANG, C., OUYANG, J.; XIA, X. H. Exploring the temperature-dependent kinetics and thermodynamics of immobilized glucose oxidase in microchip. *Analytical Methods*, 4, 2831-2837, 2012.
- DICKINSON, E. A. M., D.J. *Advances in Food Colloids*, London, UK, 1995.
- FANG, A. & CATHALA, B. Smart swelling biopolymer microparticles by a microfluidic approach Synthesis, in situ encapsulation and controlled release. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 82, 81-86, 2011.
- FUERSTMAN, M. J., LAI, A., THURLOW, M. E., SHEVKOPLYAS, S. S., STONE, H. A.; WHITESIDES, G. M. The pressure drop along rectangular microchannels containing bubbles. *Lab on a Chip*, 7, 1479-1489, 2007.
- GU, H.; DUIJS, M. H. G.; MUGELE, F. Droplets Formation and Merging in Two-Phase Flow Microfluidics. *Int. J. Mol. Sci.*, 12, 2572-2597, 2011.

- HARRIS, K.R.; WOOLF, L.A. Temperature and volume dependence of the viscosity of water and heavy water at low temperatures. *Journal of Chemical Engineering Data*, 49, 1064–1069, 2004.
- HE, P.; BARTHES-BIESEL, D.; LECLERC, E. Flow of two immiscible liquids with low viscosity in Y shaped microfluidic systems: effect of geometry. *Microfluid Nanofluid*, 9:293–301, 2010.
- HOLTZE, C. Large-scale droplet production in microfluidic devices—an industrial perspective. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46, 114008 (9pp), 2013.
- HUSNY, J.; COOPER-WHITE, J.J. The effect of elasticity on drop creation in T-shaped microchannels. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 137, 121–136. 2006.
- JOANICOT, M.; AJDARI, A. Applied physics - Droplet control for microfluidics. *Science*, 309, 887-888, 2005.
- KIRKWOOD, R. C. Use and mode of action of adjuvantes for herbicides: a review of some current work. *Pesticide Science*, v.38, p. 93-102, 1993.
- LUO, G., DU, L. WANG, Y., LU., Y. XU, J. 2011. Controllable preparation of particles with microfluidics. *Particuology* 9, p. 545– 558, 2011.
- MCCLEMENTS, D. J. *Food emulsions: principles, practice, and techniques*, Washington, 2005.
- MCDONALD, J.C.; DUFFY, D.C.; ANDERSON, J.R.; CHIU, D.T.; WU, H.; SCHUELLER, O.J.A.; WHITESIDES, G.M. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane), *Electrophoresis*, 21, 27–40, 2000.
- MCDONALD, J. C.; WHITESIDES, G. M. Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices. *Accounts of Chemical Research*, 35, 491-499, 2002.
- NIE, Z., IL PARK, J., LI, W., BON, S. A. F. ; KUMACHEVA, E. An "Inside-Out" Microfluidic Approach to Monodisperse Emulsions Stabilized by Solid Particles. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 16508–+, 2008.

- NISISAKO, T., TORII, T., HIGUSHI, T. Droplet formation in a microchannel network. *Lab on a Chip*, 2, 24-26, 2002.
- NISISAKO, T. Microstructured devices for preparing controlled multiple emulsions. *Chemical Engineering & Technology*, 31, 1091-1098, 2008.
- NISISAKO, T., TORII, T. Microfluidic large-scale integration on a chip for mass production of monodisperse droplets and particles. *Lab on a Chip* 8:287–293, 2008.
- PENG, S.J.; WILLIAMS, R.A. Controlled Production of Emulsions Using a Crossflow Membrane: Part I: Droplet Formation from a Single Pore. *Trans IChemE, Vol 76, Part A*, 1998.
- SHAH, R. K., SHUM, H. C., ROWAT, A. C., LEE, D., AGRESTI, J. J., UTADA, A. S., CHU, L.-Y., KIM, J.-W., FERNANDEZ-NIEVES, A., MARTINEZ, C. J.; WEITZ, D. A. Designer emulsions using microfluidics. *Materials Today*, 11, 18-27, 2008.
- SQUIRES, T.M.; QUAKE, S.R. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale, *Reviews of Modern Physics*, 77, 977–1026, 2005.
- STEEGMANS, M. L. J., SCHROEN, K. G. P. H.; BOOM, R. M. Characterization of Emulsification at Flat Microchannel Y Junctions. *Langmuir*, 25, 3396-3401, 2009.
- SUGIURA, S., NAKAJIMA, M., IWAMOTO, S. SEKI, M. Interfacial Tension Driven Monodispersed Droplet Formation from Microfabricated Channel Array. *Langmuir* 2001, 17, 5562-5566, 2001.
- SUGIURA, S., NAKAJIMA, M.; SEKI, M. Prediction of droplet diameter for microchannel emulsification. *Langmuir*, 18, 3854-3859, 2002.
- TAN, J.; NEILD, A. Microfluidic mixing in a Y-junction open channel. *AIP Advances* 2, 032160, 2012.
- THORSEN, T., ROBERTS, R. W., ARNOLD, F. H.; QUAKE, S. R. Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device. *Physical Review Letters*, 86, 4163-4166, 2001.

- TICE, J.D., SONG, H., LYON, A.D., ISMAGILOV, R.F. Formation of Droplets and Mixing in Multiphase Microfluidics at Low Values of the Reynolds and the Capillary Numbers. *Langmuir* 2003, 19, 9127-9133, 2003.
- UTADA, A.S.; FERNANDEZ-NIEVES, A.; STONE, H.A.; WEITZ, D.A. Dripping to jetting transitions in coflowing liquid streams, *Physical Review Letters*, 99, 094502-1–094502-4, 2007.
- VAN DIJKE, K. C., SCHROEN, K., VAN DER PADT, A.; BOOM, R. EDGE emulsification for food-grade dispersions. *Journal of Food Engineering*, 97, 348-354, 2010.
- VLADISAVLJEVIC, G. T., KOBAYASHI, I.; NAKAJIMA, M. Production of uniform droplets using membrane, microchannel and microfluidic emulsification devices. *Microfluidics and Nanofluidics*, 13, 151-178, 2012.
- XU, Y.; BESSOTH, F. G.; EIJKEL, J. C. T.; MANZ, A. On-line monitoring of chromium(III) using a fast micromachined mixer/reactor and chemiluminescence detection. *Analyst*, 125, 677-683, 2000.
- XU, Q.; NAKAJIMA, M. The generation of highly monodisperse droplets through the breakup of hydrodynamically focused microthread in a microfluidic device. *Appl. Phys. Lett.* 85, 3726, 2004.
- ZHAO, C.-X.; MIDDELBERG, A. P. J. Two-phase microfluidic flows. *Chemical Engineering Science*, 66, 1394-1411, 2011.