MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

TRANSFERÊNCIA DE CALOR E CONTROLE DE TEMPERATURA EM TUBOS CAPILARES UTILIZADOS EM ELETROFORESE CAPILAR

por

Rodrigo Danieli

Dissertação para obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, abril, 2005

Transferência de calor e controle de temperatura em tubos capilares utilizados em eletroforese capilar

por

Rodrigo Danieli
Engenheiro Mecânico

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, PROMEC, da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de

Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Fenômenos de Transporte

Orientador: Prof. Dr. Paulo Smith Schneider

Co-Orientador: Prof. Dr. Tarso Benigno Ledur Kist

Comissão de Avaliação:

Prof. Dr. Flávio Horowitz (IF/UFRGS)
Prof[a]. Dr[a]. Liliane Basso Barichello (PROMEC /UFRGS)
Prof. Dr. Francis Henrique Ramos França (PROMEC/UFRGS)

Prof. Dr. Flávio José Lorini
Coordenador do PROMEC

Porto Alegre, 29 de Abril de 2005.

Agradecimentos

À minha família, por ter proporcionado a insubstituível base, ajuda e apoio.

À Cristina, pelo companheirismo, apoio e carinho durante este período.

Ao orientador e amigo Paulo Schneider, pela inspiração, apoio e indicação da direção a seguir.

À UFRGS, que bem representa o conceito de "universidade", pela qualidade disponibilizada na formação.

Ao GESTE/DEMEC, não apenas pela infra-estrutura disponibilizada para este trabalho, mas por ter me acolhido e apoiado desde o início da graduação. Em especial ao Salvadoretti, pelos ensinamentos e momentos de descontração.

Ao LASIM/DEQUI, na pessoa do Prof. Argimiro Resende Secchi, pelo apoio prestado nas simulações numéricas.

Ao CNPq, pelo fomento indispensável para a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estudar a transferência de calor em tubos capilares cilíndricos utilizados na técnica de separação de moléculas denominada Eletroforese Capilar. Esta técnica é usada, por exemplo, na análise de biomoléculas e no sequenciamento de DNA, onde o controle da temperatura está diretamente ligado ao desempenho destes métodos e à qualidade dos resultados. Para empregar esta técnica, tensões elétricas da ordem de 20 kV são aplicadas entre as extremidades dos tubos capilares, que possuem normalmente 50 cm de comprimento, 350 μm de diâmetro externo e 50 μm de diâmetro interno, preenchidos por uma solução aquosa. Tais tensões geram uma corrente elétrica na solução, provocando aquecimento distribuído por Efeito Joule. Os tubos capilares são construídos em quartzo amorfo e protegidos por uma camada de material polimérico (poliimida). Para implementar o controle da temperatura, os tubos capilares são colocados em contato com um fluido de resfriamento. Num primeiro momento, os estudos são realizados por simulação numérica, empregando o Método dos Volumes Finitos em rotinas escritas em FORTRAN. São simulados casos onde os tubos são recobertos por camadas cilíndricas de materiais com uma condutividade térmica relativamente boa, com o objetivo de aumentar a superfície de troca de calor com o fluido de resfriamento. Como resultado, obtêm-se curvas da temperatura no centro dos tubos capilares em função do coeficiente de transferência de calor por convecção. Um caso de interesse é quando os tubos capilares são posicionados excentricamente ao recobrimento cilíndrico. Num segundo momento, é utilizado o software de simulação numérica ANSYS CFX®, onde é simulado o resfriamento dos mesmos tubos capilares expostos a um escoamento transversal de ar a 15°C. Neste caso, também são aplicados os recobrimentos cilíndricos e, além disso, opta-se por simular o resfriamento de um arranjo de vários tubos (sistema multicapilar) dispostos entre placas de vidro, no formato de um sanduíche. Como resultados mais importantes salientam-se: a) o aumento do raio do recobrimento resulta no aumento da transferência de calor, fazendo com que a temperatura no núcleo do capilar fique estacionada em valores baixos que não comprometem as separações/análises; b) chegou-se a um valor de raio crítico da ordem de 10 mm para a condição de operação mais típicas na área da Eletroforese Capilar; c) as montagens com o tubo capilar concêntrico e excêntrico ao recobrimento não

apresentam diferenças significativas no perfil de temperatura da solução tampão; e finalmente d) observa-se que o uso de duas placas de material dielétrico com os capilares posicionados em forma de sanduíche entre elas permite uma eficiente dissipação do calor gerado na solução tampão.

ABSTRACT

The goal of this work is to study heat transfer in the capillary tube used in Capillary Electrophoresis. This technique is widely used to separate biomolecules and DNA in DNA sequencers. Temperature control is strongly related to the performance of these techniques. High voltages up to 20 kV are applied between the ends of the fused silica tubes filled with water based buffer solutions and having typically 50 cm in length, 350 μm outer diameter, and 50 μm internal diameter. These applied high voltages generate electric currents, which produces heat through Joule effect. The capillaries are made of fused silica (or amorphous quartz) and are externally coated by a thin layer of a polymeric material (usually polyimide). The capillaries are usually put in contact with a cooling fluid in order to control temperature. Our studies were initially made by numerical simulations using the "Finite Volumes Method" and FORTRAN written routines. The first simulated problems were capillaries covered with materials having good conductivity. The role of these materials is to increase the rate of heat removal. As a result, radial temperature profile gradients starting from the center of the capillaries as a function of the convection heat transfer coefficient (h) were obtained. Of particular interest are the situations in which the capillaries are eccentrically positioned with respect to the axial direction of the covering layer. Then the ANSYS CFX® software was used to simulate the cooling process when the capillaries are exposed to an orthogonal flow of air at 15°C. Another problem studied was the heat removal from an array of capillaries sandwiched between glass plates. The results are shown as radial temperature profiles as a function of speed of cooling air. The results of the cases studied are also shown as pictures showing isotherms and velocity vectors. The most important results obtained are: a) increasing the radius of the external covering material increases the rate o heat removal, leading to lower temperatures in the liquid phase of the capillaries; b) but there is a critical radius of the order of 10mm for typical operation conditions in Capillary Electrophoresis; c) No significant temperature profile differences in the capillary liquid phase were observed when the capillary is eccentrically located inside the covering material; d) the use of two dielectric material plates with the capillaries sandwiched between them showed to be an efficient head dissipation set-up.

SUMÁRIO

		Pág.
1.	INTRODUÇÃO	01
1.1.	Apresentação	01
1.2.	Revisão Bibliográfica	03
1.3.	Objetivos	10
1.4.	A Dissertação por Capítulos	10
2.	ELETROFORESE CAPILAR	12
2.1.	Introdução	12
2.2.	Breve Histórico	12
2.3.	Principais Materiais e Equipamentos Utilizados na Técnica	13
2.4.	A Técnica	14
2.5.	Influência da Temperatura	18
3.	ELETROOSMOSE	21
3.1.	Introdução	21
3.2.	Equação de Poisson-Boltzmann	21
3.3.	Cavidades Cilíndricas	26
4.	CASOS SIMULADOS	33
4.1.	Introdução	33
4.2.	Apresentação dos Casos	33
4.2.1.	Tubo Capilar sem Recobrimento	33
4.2.2.	Tubo Capilar com Recobrimento Cilíndrico	35
4.2.3.	Tubo Capilar Excêntrico ao Recobrimento Cilíndrico	36
4.2.4.	Tubo Capilar com Recobrimento em Forma de Sanduíche	36
4.3.	Hipóteses Para a Modelagem Física	38
4.3.1.	Hipóteses gerais	38
4.3.2.	Hipóteses Para a Solução Tampão	38
4.4.	Modelo Matemático	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1.	Introdução	45
5.2.	Resultado Analítico versus ANSYS CFX®	45

5.3. Tubo Capilar Excêntrico ao Recobrimento..... 48
5.4. Simulações Com Escoamento Externo e Recobrimentos Cilíndricos..... 51
5.5. Sistema Multicapilar..... 62
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS..... 68
6.1. Conclusões..... 68
6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros..... 69
Referências Bibliográficas..... 71

LISTA DE SÍMBOLOS

A	: área da seção transversal.....	[m2]
$A(Z)$	: função dependente da relação entre o raio do tubo capilar e o comprimento de Debye.....	
a	: raio a partir da parede do tudo.....	[m]
B	: constante.....	
$B(Z)$	: função dependente da relação entre o raio do tubo capilar e o comprimento de Debye.....	
D	: diâmetro.....	[m]
D_h	: diâmetro hidráulico.....	
d	: dimensão característica (diâmetro, por exemplo).....	[m]
e	: carga elementar (1,6x10-19 C).....	[Coulomb]
E	: campo elétrico.....	[V]
F	: força de campo	
H	: entalpia	
h	: coeficiente de transferência de calor por convecção.....	[W/m^{2}K]
I	: corrente elétrica.....	[A]
I_o	: função de Bessel modificada	
K	: condutividade térmica composta.....	[W/mK]
k	: condutividade térmica.....	[W/mK]
k_B	: constante de Boltzmann.....	[adimensional]
L	: comprimento do tubo capilar.....	[m]
Nu	: número de Nusselt	[adimensional]
n	: número de íons por unidade de volume	
P	: pressão.....	[Pa]
Pr	: número de Prandtl	[adimensional]
q	: calor.....	[W]
R	: raio.....	[m]
Re	: Número de Reynolds.....	[adimensional]
r	: posição ao longo do raio.....	[m]

T	: temperatura.....	[K]
t	: tempo	[s]
$\overline{U}_{max}$	: velocidade do escoamento eletro-osmótico para microcanais com diâmetro interno característico da ordem de micrometros.....	
V	: tensão aplicada.....	[V]
v	: velocidade	[m/s]
x	: posição a partir da superfície.....	
W	: calor gerado por unidade de volume.....	[W/m3]
Z	: número de cargas elementares e de um determinado íon.....	[adimensional]
Z	: relação entre o raio do tubo capilar e o comprimento de Debye.	[adimensional]

LETRAS GREGAS

α	: difusividade térmica.....	[m^2/s]
ε	: permissividade elétrica	
ϕ	: potencial elétrico	
γ	: constante.....	[adimensional]
λ	: comprimento de Debye	
κ	: inverso da espessura da dupla camada elétrica.....	[adimensional]
η	: coeficiente de viscosidade dinâmica.....	[Pa.s]
ξ	: coeficiente de viscosidade	
μ	: mobilidade	
ν	: viscosidade cinemática.....	[m^2/s]
ρ	: massa específica.....	[kg/m^3]
ρ_c	: densidade volumétrica de cargas	
σ	: densidade superficial de cargas	
Ψ	: potencial elétrico	

SUB-ÍNDICES

+	: indica que o íon possui carga positiva
-	: indica que o íon possui carga negativa
e	: referente à parte externa

eo	: referente à eletro-osmose
i	: referente à parte interna
o	: referente à superfície
q	: referente ao quartzo amorfo
T	: referente à solução tampão
TS	: referente a junção solução tampão-parede de quartzo amorfo
z	: indica direção do eixo coordenado z

SUPER-ÍNDICES

$\rightarrow$	: indica sentido (vetor)

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 1.1 Esquema ilustrando a forma do perfil de temperatura na espessura da parede de quartzo amorfo do tubo capilar de 50 μm de diâmetro interno..... 08

Figura 1.2 Perfis de temperatura na seção transversal de tubos capilares de diferentes diâmetros internos (a) (Tang et al., 2004) e correspondente ampliação para melhor visualização das linhas auxiliares (b)..... 08

Figura 2.1 Tubo capilar exibindo suas camadas..... 13

Figura 2.2 Esquema básico da técnica de separação de moléculas por eletroforese capilar..... 15

Figura 2.3 Esquema de detecção..... 16

Figura 2.4 Exemplo de um eletroferograma (Kist, 1993)..... 17

Figura 2.5 Dependência de algumas variáveis da análise com a temperatura (Kist, 1993)..... 19

Figura 2.6 Resolução da análise de uma amostra a temperaturas de operação de 20ºC (A) e 10ºC (B) (Issaq et al., 1995)..... 20

Figura 3.1 Representação esquemática da densidade volumétrica de cargas resultante nas imediações de uma interface quartzo-solução aquosa devido ao deslocamento de cargas (a) e do comprimento de Debye (b). 22

Figura 3.2 As curvas mostram a forma da função potencial elétrico no interior da solução bem como a concentração dos íons negativos e positivos a partir da superfície para uma situação $Z = 1$ e Ψ_o = -25 mV..... 25

Figura 3.3 Perfis de velocidade do fluido calculado para situações variadas..... 30

Figura 4.1 Tubo capilar exibindo as camadas que o compõe..... 33

Figura 4.2 Tubo capilar com recobrimento de pasta térmica contida num tubo de borracha..... 35

Figura 4.3 Tubo capilar posicionado excentricamente ao recobrimento..... 36

Figura 4.4 Recobrimento em sanduíche para sistemas multicapilares..... 37

Figura 4.5 Ampliação de um pico de um eletroferograma típico, onde o eixo das abscissas é o tempo [min] e das ordenadas é a florescência [V] (Kist,

1993)..... 42
Figura 5.1 Geometria do caso simulado (a) e distribuição de temperatura (b)..... 46
Figura 5.2 Perfil de temperatura calculado analiticamente e simulado para o tubo capilar em estudo..... 47
Figura 5.3 Curva ilustrando o valor do raio crítico para recobrimentos cilíndricos. 48
Figura 5.4 Geometria simulada para um tubo capilar excêntrico a seu recobrimento cilíndrico. A linha da base é a linha de simetria..... 49
Figura 5.5 Campo de temperaturas (a) e perfil de temperatura sobre a linha de simetria para o caso do tubo capilar excêntrico ao recobrimento cilíndrico..... 50
Figura 5.6 Geometria para a simulação de um tubo capilar sem recobrimento exposto a um escoamento transversal de ar de resfriamento..... 52
Figura 5.7 Malha utilizada para a simulação de um tubo capilar sem recobrimento exposto a um escoamento transversal..... 53
Figura 5.8 Detalhe da malha ilustrando o refinamento e a malha prismática..... 53
Figura 5.9 Temperatura na solução tampão com a variação da velocidade de escoamento do ar de resfriamento e da espessura do recobrimento para uma taxa de dissipação de calor de 0,25 W..... 55
Figura 5.10 Temperatura na solução tampão com a variação da velocidade de escoamento do ar de resfriamento e da espessura do recobrimento para uma taxa de dissipação de calor de 0,5W..... 56
Figura 5.11 Temperatura na solução tampão com a variação da velocidade de escoamento do ar de resfriamento e da espessura do recobrimento para uma taxa de dissipação de calor de 1 W..... 57
Figura 5.12 Perfil de temperatura ao longo do raio de um tubo capilar com recobrimento de diâmetro de 3 mm submetido a um escoamento transversal de 4 m/s de velocidade e com taxa de dissipação de calor de 0,5 W..... 59
Figura 5.13 Geometria simulada para um arranjo multicapilar exposto a um escoamento transversal de ar..... 63

Figura 5.14 Distribuição de temperatura na espessura do tubo capilar, da pasta térmica e da placa de vidro no arranjo multicapilar..... 64
Figura 5.15 Perfis de temperatura obtidos com a utilização de pasta térmica e cola epoxi preenchendo o espaço entre os tubos capilares no arranjo multicapilar..... 65
Figura 5.16 Geometria simulada para um arranjo multicapilar exposto a um escoamento de ar de topo (a) e o perfil de temperatura obtido (b)..... 66
Figura 5.17 Vetores de velocidade no caso de um escoamento de topo..... 67

ÍNDICE DE TABELAS

Pág.

Tabela 4.1 Condutividade térmica dos materiais envolvidos nos estudos..... 37

Tabela 5.1 Resultados utilizados nos gráficos das figuras 5.9, 5.10 e 5.11..... 58

1. INTRODUÇÃO

1.1. Apresentação

O transporte de fluidos em microcanais tem encontrado importância em um número cada vez maior de tecnologias emergentes como microgeração de energia; tecnologias de análise usando tubos capilares e microcanais ("lab-on-a-chip") na química e bioquímica; análise e sequenciamento de DNA na genética, biologia molecular, análise forense e análises clínicas, micro sensores e outras áreas onde se busca a miniaturização. Numa ordem de escala física de 100 μm, a movimentação de fluidos em microcanais consiste num considerável desafio. Tecnologias convencionais propõem a utilização de gradientes de pressão para realizar a movimentação dos fluidos, o que exige consideráveis pressões proporcionadas por microbombas. Contudo, esses pequenos dispositivos são de construção e manutenção difíceis por possuírem partes móveis e, para algumas aplicações, deixam a desejar no que diz respeito à precisão de controle (Maynes et al., 2002).

Uma alternativa interessante que vem sendo empregada em microcanais é o *escoamento eletroosmótico*. Este tipo de escoamento não é proporcionado por uma diferença de pressão, como a maneira clássica sugeriria, mas sim por *eletroosmose*, isto é, uma diferença de potencial elétrico aplicado em diferentes pontos de um microcanal de material dielétrico, preenchido por um líquido polar, faz com que este líquido se desloque. No caso de uma solução aquosa preenchendo um microtubo de quartzo, por exemplo, os pólos positivo e negativo de uma fonte de alta tensão (20 ou 30kV) podem ser aplicados entre suas extremidades, fazendo a solução aquosa migrar do polo positivo para o polo negativo, proporcionando sua movimentação.

As velocidades envolvidas neste tipo de escoamento são, via de regra, da ordem de milímetros por segundo (Kist, 1993), o que possibilita um controle bastante preciso do fluxo de determinada substância em determinado processo. Além disso, os componentes envolvidos são relativamente simples e não possuem partes móveis, minimizando desgastes e manutenção.

Este tipo de escoamento é utilizado, em especial, numa técnica de separação de moléculas, a *Eletroforese Capilar* (CE). O objetivo desta técnica é separar e detectar a presença de moléculas ou até mesmo íons numa determinada mistura (amostra química ou

biológica). Os equipamentos de Eletroforese Capilar são utilizados normalmente em laboratórios de análises, hospitais, universidades, centros de pesquisa, etc. Nesta técnica é empregado um tubo capilar constituído de material dielétrico, tipicamente com 50cm de comprimento e diâmetros interno e externo da ordem de micrometros. Tal tubo capilar normalmente é preenchido por uma solução aquosa denominada *solução tampão*. Quando uma diferença de potencial é aplicada nas extremidades do tubo capilar, surge o escoamento da solução tampão promovido pelo efeito eletroosmótico. Uma determinada amostra que se deseja analisar é adicionada à solução tampão, viajando com ela ao longo do tubo capilar e sofrendo também o fenômeno adicional de *eletroforese*, que será discutido neste trabalho. É através da eletroforese que ocorre a separação das moléculas entre si a serem detectadas. Cabendo à eletroosmose o papel de levar o conjunto de moléculas injetadas e em separação à extremidade do capilar onde se posiciona o detector.

Um dos problemas encontrados no escoamento eletroosmótico está relacionado com a utilização da alta tensão, responsável por proporcionar a diferença de potencial entre pontos dos microcanais. Como os líquidos utilizados normalmente são condutores (ou levemente condutores), uma corrente elétrica os percorre quanto a alta tensão é aplicada. A corrente elétrica ocasiona uma dissipação de calor por efeito Joule no líquido, promovendo uma elevação de sua temperatura. Se o calor não for removido do sistema de forma satisfatória, o líquido pode entrar em ebulição, gerando bolhas de vapor, interrompendo todo o processo de separação.

Tendo em vista o problema acima citado e lembrando que o escoamento eletroosmótico é utilizado na técnica de Eletroforese Capilar, a principal motivação deste trabalho é estudar formas de extração do calor gerado na solução tampão que preenche tubos capilares quando utilizados nesta técnica. Uma das principais dificuldades está justamente ligada ao fato dos tubos capilares terem somente de 10 a 75 micrometros de diâmetro interno e de 180 a 375 micrometros de diâmetro externo. A dissipação volumétrica de calor na solução tampão é relativamente grande o que torna o controle da sua temperatura um desafio interessante. Porém, os tubos são microscópicos e possuem relativamente pouca área de transferência de calor, o que torna muito difícil a implementação de técnicas de aletamento que sejam fáceis de implementar e duráveis.

Assim, a presente dissertação está focalizada nos seguintes estudos:

1) Simular a transferência de calor na situação em que materiais com uma relativamente boa condutividade térmica são usados para o recobrindo dos tubos capilares com o objetivo de aumentar sua superfície de troca de calor.
2) Por simulação estudar a influência de parâmetros geométricos de fácil implementação na eficiência da dissipação.

Para simular a transferência de calor, foi implementado inicialmente um algoritmo em FORTRAN 90®, baseado no Método dos Volumes Finitos (Patankar, 1980), para calcular o campo de temperaturas na seção transversal do tubo capilar considerando um coeficiente de transferência de calor externo ao tubo. Num segundo momento, foi utilizado o software ANSYS CFX 5.7® para obter as velocidades necessárias do fluido refrigerante para promover um resfriamento satisfatório do sistema.

1.2. Revisão Bibliográfica

Weinberger (1993) expõe o problema do aquecimento por Efeito Joule e comenta sobre a elevação da temperatura na solução tampão se o calor gerado não for removido na mesma taxa de sua geração. Para estimar o gradiente de temperatura do centro até a parede do capilar, ele parte da seguinte relação para a taxa de geração de calor:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{IV}{LA}$$

onde I é a corrente elétrica (A), V é a tensão aplicada para a geração do campo elétrico (V), L é o comprimento do capilar (m) e A é a área de sua seção transversal (m^2). Como resultado, chega a uma estimativa deste gradiente representada na equação que segue:

$$\Delta T = 0.24 \frac{Wa^2}{4K}$$

onde W é o calor gerado por unidade de volume, a é o raio do capilar e K é a condutividade térmica do conjunto formado pela solução tampão, pela parede do capilar e da cobertura de poliimida. Como exemplo, ele cita que, para um tubo capilar com 2 mm de diâmetro interno e submetido a uma tensão e corrente elétrica capaz de estabelecer uma geração volumétrica de calor de $1{,}8 \times 10^8$ W/m^3, a diferença de temperatura na solução tampão (do centro até a parede interna do capilar) é de 75°C. Para o caso de um tubo capilar com 50 micrometros de diâmetro interno e nas mesmas condições, a diferença de temperatura no

mesmo local é de apenas 0.05°C. Uma vez que o gradiente térmico é proporcional ao quadrado do raio do capilar, o uso de capilares com pequenos diâmetros facilita a alta resolução da análise, pois diminui fortemente os efeitos advectivos provocados por altos gradientes de temperatura.

Maynes et al., 2002, analisam a transferência de calor por convecção para o escoamento eletroosmótico termicamente desenvolvido em duas geometrias: microcanais formados por placas paralelas e microtubos circulares (tubos capilares), ambas sob condições de contorno de fluxo e temperatura constantes na parede. Em ambos os casos, o escoamento é estabelecido não por um gradiente de pressão, mas por um gradiente de tensão ao longo do comprimento do tubo, o que provoca o escoamento eletroosmótico. O aquecimento por efeito Joule provocado pelo gradiente de tensão foi modelado como uma fonte volumétrica de geração de calor na solução tampão. Obtiveram uma combinação do perfil de velocidade eletroosmótica e do aquecimento volumétrico no fluido devido ao gradiente de tensão aplicado. A solução exata para o perfil de temperatura adimensional, completamente desenvolvido e o correspondente número de Nusselt foram determinados analiticamente para ambas as geometrias e ambas as condições de contorno. Eles apresentam os resultados graficados em função do raio, para o caso do tubo capilar, e em função da metade do espaçamento, para o caso das placas paralelas. São apresentadas ainda curvas do mesmo tipo citado acima para diferentes valores do comprimento de Debye e da magnitude da fonte volumétrica adimensional. Um resultado importante neste trabalho é a constatação de que, na grande maioria das aplicações dos tubos capilares submetidos a um gradiente de tensão, o número de Nusselt para o escoamento eletroosmótico termicamente desenvolvido pode ser tomado como similar ao número de Nusselt do escoamento clássico conhecido com “slug flow”, já há muito apresentado na literatura (Burmeister, 1983). Este escoamento é bastante similar ao escoamento eletroosmótico, pois supõe-se que não há variações na velocidade axial do centro até a parede do tubo e o número de Nusselt é igual a 8 quando está termicamente desenvolvido, ou seja, afastado da região de entrada.

Em outro artigo, um pouco mais tarde, os mesmos autores (Maynes et al., 2003) investigam a possível contribuição da dissipação viscosa no aquecimento da solução tampão. Esta curiosidade surgiu ao observar que, no escoamento eletroosmótico, o gradiente de velocidade (ou taxa de cisalhamento) é extremamente alto na faixa de alguns

nanometros junto à parede, o que poderia provocar aquecimento pelo cisalhamento das camadas do fluido. Contudo, esta hipótese se confirmou apenas para microcanais cujo diâmetro fosse da ordem do comprimento de Debye, ou seja, da ordem de nanometros. Para a grande maioria das aplicações, são utilizados microcanais cujo diâmetro é de dezenas de micrometros, isso significa que o aquecimento por dissipação viscosa pode ser negligenciado.

O ruído na linha base dos eletroferogramas foi estudado por Bello et al. (1993) de forma teórica e experimental. Observou-se que este ruído (flutuações) também aparecia na corrente elétrica que percorre a solução tampão durante a separação de moléculas. Considerou-se então a hipótese de que as flutuações poderiam ter a mesma origem, como descrita a seguir: no sistema estudado, o tubo capilar está imerso num escoamento de ar para resfriamento. Tal escoamento é proporcionado por um ventilador, o que provoca turbulência, fazendo com que a região da camada limite junto à parede externa do tubo capilar sofra variações bruscas de temperatura. Como a massa do tubo é pequena, as flutuações térmicas não são satisfatoriamente amortecidas, sobretudo aquelas de baixa frequência. Assim, as flutuações acabam por ser transmitidas à solução tampão, fazendo sua temperatura também flutuar. Como a resistividade da solução tampão está ligada à temperatura, ela também flutua, fazendo flutuar a corrente elétrica que a percorre. Ainda, como a mobilidade estro-osmótica e a velocidade eletroforética estão também ambas ligadas à temperatura, as flutuações nesta última acabam por se refletir no sinal captado pela célula de detecção. Foi desenvolvido um equacionamento matemático para prever todos esses efeitos e depois verificá-los experimentalmente. Para diminuir as flutuações na temperatura da solução tampão, foi imaginado o capilar recoberto por outro material (polímero) de maneira a aumentar a massa e absorver as flutuações da temperatura na camada limite externa. Na parte experimental, foi utilizado um tubo capilar de 75 μm de diâmetro interno, 370 μm de diâmetro externo e 50 cm de comprimento, sendo recoberto por um tubo de polietileno com 2 mm de diâmetro. Foram aplicados, na ordem crescente, diferentes gradientes de tensão entre as extremidades do capilar, notando-se um aumento das flutuações na linha de base com o aumento da tensão aplicada. Contudo, para o capilar recoberto, as flutuações foram significativamente menores, comprovando a hipótese suposta. Por outro lado, notou-se um aumento no valor da corrente elétrica na solução

tampão, o que indica um aumento da temperatura neste meio. Este fato pareceu contraditório, pois com o aumento da superfície externa, a temperatura na solução tampão deveria diminuir para um mesmo coeficiente externo de transferência de calor por convecção. O caso foi explicado ao notar-se que, com a adição deste tubo de polietileno, formou-se na junção entre a parede externa do tubo capilar e interna do tubo de polietileno uma resistência térmica adicional composta por uma fina camada de ar, o que dificulta a transferência de calor. A não ser por este último fato, a parte teórica foi satisfatoriamente comprovada.

No trabalho de Vinther et al. (1991), foi calculado o gradiente de temperatura na seção transversal de um tubo capilar de 50μm de diâmetro interno e 192μm de diâmetro externo, preenchido por solução tampão a base de água e submetido a uma diferença de potencial de até 30kV, o que proporciona dissipação por efeito Joule. Na região da solução tampão, foi resolvida a equação da condução de calor para obter o gradiente de temperatura, ou seja, a solução tampão foi considerada como um meio sólido devido às características intrínsecas do escoamento eletroosmótico. O resultado desta análise foi aplicado na verificação da influência do gradiente de temperatura em variáveis como a permissividade relativa, a viscosidade, o potencial zeta e a mobilidade eletroosmótica da solução tampão. Com a presença de escoamento externo forçado para resfriamento representado por um coeficiente de transferência de calor por convecção (h), foi verificado que mais de 90% da resistência térmica à extração do calor dissipado na solução tampão, está associada à "camada térmica" de ar formada na superfície externa do tubo capilar. Isso significa que, para aumentar a eficiência na remoção do calor produzido, é preciso atuar neste local. A perda de calor por radiação foi desconsiderada.

Como se trata de escoamento da solução tampão no interior do tubo capilar caracteriza um escoamento em microcanal, buscou-se verificar se não haveria influência do número de Knudsen. Contudo, verificou-se que este número é normalmente aplicado em escoamento de ar rarefeito junto às superfícies de microcanais, caracterizando um comportamento não contínuo da matéria (Karniadakis et al., 2002), Contudo, para o caso em estudo, como a solução tampão é aquosa e o tubo capilar está na faixa dos micrometros, ainda podem ser aplicados os conceitos da mecânica do contínuo.

Tang et al. (2004) realizaram um trabalho com muitos detalhes a respeito do aquecimento por efeito Joule e da difusão de massa em tubos capilares cilíndricos quando preenchidos com solução tampão e submetidos a gradientes de tensão. Para tanto, foi escrito um código implementando o Método dos Volumes Finitos. O domínio contemplado foi um tubo capilar de 50 mm de comprimento e diferentes raios, onde o eixo foi admitido como linha de simetria. Foi usada uma malha de 60x120 que, embora não fosse informado no artigo, foi provavelmente estruturada em coordenadas cilíndricas. Foram resolvidos os campos de temperatura na direção radial, assim como na direção axial, com especial atenção à região de entrada. Também foi resolvida a difusão de massa numa amostra deslocando-se ao longo do tubo capilar.

Contudo, em nossa análise, percebeu-se uma certa incoerência nos resultados apresentados por este artigo, sobretudo nos valores dos gradientes de temperatura na direção radial dos tubos capilares estudados. Extraiu-se um dos gráficos apresentados e, com o auxílio do software de desenho AUTOCAD 2000®, foram obtidos os valores dos resultados apresentados em uma das curvas do perfil radial de temperatura. As incoerências constatadas estão no texto que segue abaixo. Esta é uma versão para o português do texto enviado para um dos autores do trabalho (C. Yang) onde apontamos as inconsistências:

"Nossos estudos tem por objetivo estudar diferentes meios de resfriamento de tubos capilares cilíndricos quando aplicados em Eletroforese Capilar. Estamos buscando bibliografia sobre o assunto e encontramos um artigo vosso intitulado "Joule heating effect on electroosmotic flow and mass species transport in a microcapillary". Ficamos impressionado com a grande quantidade de detalhes contidos em vosso trabalho e gostariamos de utilizá-lo como uma das principais fontes de referência. Contudo, alguns dos resultados encontrados em vosso trabalho despertaram nossa atenção, sobretudo os altos gradientes de temperatura obtidos na simulação do interior da parede de quartzo amorfo do tubo capilar, como ilustra o esquema da figura abaixo, os quais estão graficados na figura 2.(a) de vosso artigo.

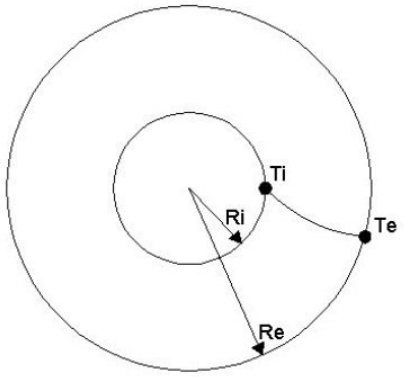
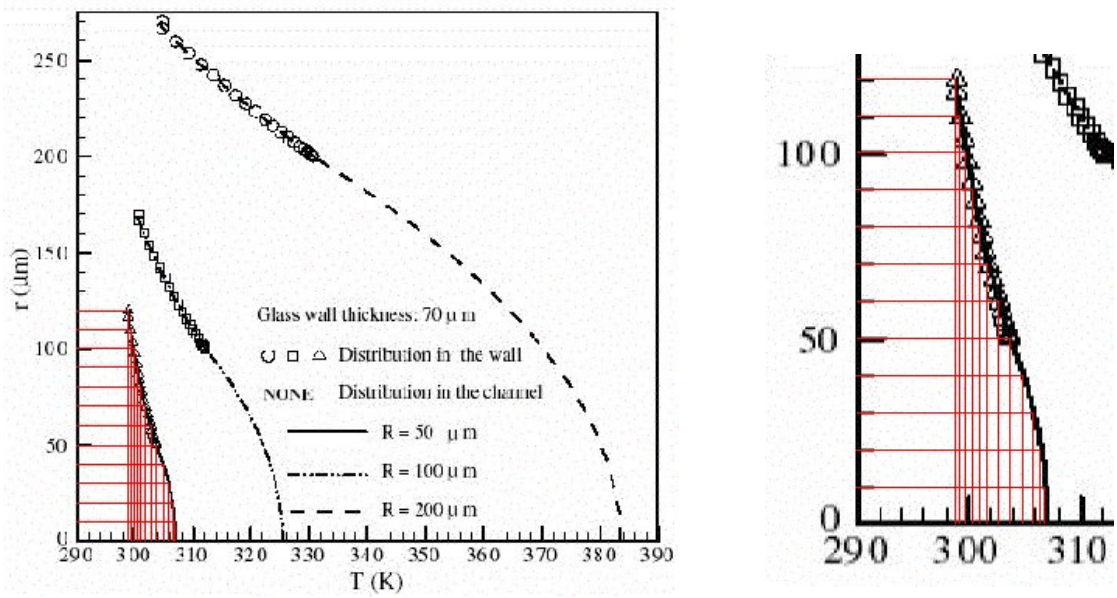


Figura 1.1 – Esquema ilustrando a forma do perfil de temperatura na espessura da parede de quartzo amorfo do tubo capilar de 50 μm de diâmetro interno.

Com o auxílio do software de desenho AUTOCAD 2000®, ampliamos o gráfico acima mencionado, vendo com mais detalhes a curva de distribuição de temperatura para o tubo capilar de raio igual a 50 μm, como ilustra o item (b) a figura que segue.



(a) (b)

Figura 1.2 – Perfis de temperatura na seção transversal de tubos capilares de diferentes diâmetros internos (a) (Tang et al., 2004) e correspondente ampliação para melhor visualização das linhas auxiliares (b).

Traçamos linhas auxiliares para obter os valores do raio e da temperatura nos eixos coordenados correspondentes, encontrando para a parede interna (raio = 50 μm) a temperatura de 303,7 K e para a parede externa (raio = 120 μm), 298,8 K. Com esses valores de temperatura, calculamos analiticamente o calor transferido (q) através da parede do referido tubo capilar, fazendo uso da equação de transferência de calor por condução em paredes cilíndricas (Incropera, 1998), com segue:

$$q = \frac{2\pi k L (T_i - T_e)}{ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)}$$

onde os valores de cada parâmetro são os mesmos utilizados em vosso trabalho, ou seja:

T_i = 303,7 K	: temperatura da superfície interna da parede de quartzo amorfo;
T_e = 298,8 K	: temperatura da superfície externa da parede de quartzo amorfo;
R_i = 50 μm	: raio da parte interna da parede de quartzo amorfo;
R_e = 120 μm	: raio da parte externa da parede de quartzo amorfo;
k= 1,5 W/mK	: condutividade térmica do quartzo amorfo;
L = 50 mm	: comprimento do tubo capilar;
q [W]	: calor transferido.

*O calor transferido resultou em **2,63 W**.*

Como no artigo não foi informado o valor da temperatura do fluido refrigerante externo, responsável pelo resfriamento do tubo capilar, mas em seu lugar o coeficiente de transferência de calor por convecção (h), pode-se obtê-lo através da Lei de resfriamento de Newton para este mesmo tubo capilar de 50 μm de raio interno:

$$q = h(2\pi R_e L)(T_e - T_\infty)$$

onde T_∞ é a temperatura de um fluido externo de resfriamento (K) e h é o coeficiente de transferência de calor por convecção, possuindo o mesmo valor informado em vosso trabalho (10 W/m^{2}K).

*A temperatura de resfriamento (T_∞) para este caso resulta em **"–6677 K"**!*

Se os dados estão corretos, observa-se aqui uma incoerência física. Apreciaremos receber sugestões indicando onde estamos equivocados ou se existem algum "misstyping" nos gráficos do artigo".

Até o momento, não obtivemos nenhuma resposta dos autores do artigo acima mencionado.

1.3. Objetivos

O principal objetivo do presente trabalho é estudar, por simulação, diferentes formas geométricas na extração de calor dissipado por Efeito Joule na solução tampão de tubos capilares utilizados na técnica de Eletroforese Capilar. Tais tubos são submetidos a um escoamento eletroosmótico e seu resfriamento é proporcionado por convecção forçada no lado externo. Deseja-se chegar a valores da temperatura no centro dos tubos capilares para diferentes arranjos auxiliares na dissipação de calor, diferentes coeficientes de transferência de calor por convecção e/ou velocidades do fluido de resfriamento. Em mais detalhes, a presente dissertação está focalizada no estudo dos seguintes tópicos:

1) Simular a transferência de calor na situação em que materiais, com uma relativamente boa condutividade térmica, são usados para o recobrindo dos tubos capilares, com o objetivo de expandir sua superfície de troca de calor.
2) Por simulação estudar a influência da posição do tubo capilar, se concêntrico ou excêntrico, no pico máximo e perfil de temperatura na fase aquosa (solução tampão) que preenche o núcleo dos tubos capilares.
3) Por simulação estudar o perfil de temperatura na situação em que os capilares se encontram ensanduichados entre duas placas de material dielétrico.

1.4. A Dissertação por Capítulos

No primeiro capítulo apresenta-se a introdução, a revisão bibliográfica e os objetivos do trabalho. O capítulo 2 apresenta a técnica de separação de moléculas denominada Eletroforese Capilar. Comenta-se sobre os materiais envolvidos, sobre a técnica em si e sobre e influência da temperatura nos resultados obtidos com sua utilização. O capítulo 3 discorre sobre a eletroosmose, fenômeno de fundamental importância para a separação de moléculas por Eletroforese Capilar e diretamente ligado ao aquecimento dos tubos capilares. No capítulo 4 são apresentados os casos estudados, juntamente com as

hipóteses consideradas no modelamento físico e o posterior modelo matemático. No capítulo 5 são apresentados os resultados das simulações realizadas na forma de figuras e gráficos. Por fim, são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros no capítulo 6.

2. ELETROFORESE CAPILAR

2.1. Introdução

Este capítulo visa proporcionar ao leitor uma visão básica do método de análise denominado *Eletroforese Capilar (CE)*. É apresentado um breve histórico de seu desenvolvimento, comentam-se fundamentos, metodologias e aplicações. A ambientação nesta técnica se faz necessária para ficar claro quais partes devem ser de maior interesse neste trabalho de estudos térmicos e também para tornar clara toda a fenomenologia que ocorre nestes sistemas.

A Eletroforese Capilar é uma técnica utilizada para separar moléculas e macromoléculas presentes em uma determinada substância. Esta separação se faz necessária quando se deseja detectar a presença e a concentração de tais moléculas e macromoléculas numa determinada amostra em análise. Possui um amplo leque de aplicações, sobretudo na química, bioquímica, biologia molecular, genétrica, análises clínicas, medicina e outras. Como exemplo, pode-se citar a análise conhecida como "teste do pezinho", onde se busca detectar precocemente certas substâncias no sangue que indicam uma doença do metabolismo chamado fenilcetonúria.

2.2. Breve histórico

A eletroforese foi primeiramente introduzida por Tiselius (1937) no estudo de proteínas do soro. Ele visualizou a potencialidade da eletroforese como uma técnica de separação ao colocar uma mistura de proteínas em um tubo preenchido com uma solução tampão e nela aplicando um campo elétrico. Verificou assim que os componentes da amostra migraram com direção e velocidade determinadas pela carga e tamanho das espécies.

Décadas mais tarde, Hjérten (1967) empregou um tubo de quartzo, em rotação, com dimensões de 300 μm de diâmetro interno e 36 cm de comprimento, que permitiu a aplicação de campos elétricos mais elevados ainda (aproximadamente 75 V/cm). Em outro trabalho (Mikkers et al., 1979) foi separada uma mistura de 16 ânions por eletroforese de zona, em capilares de teflon de pequeno diâmetro interno (200 μm).

O grande avanço da técnica ocorreu no início da década de 80 e foi protagonizado por Jorgenson e Lukacs (1982). Para as separações eletroforéticas, foram utilizados capilares de

quartzo amorfo com 75 μm de diâmetro interno, o que minimizou o alargamento de zona (largura dos picos no eletroferograma), além de possuir melhores propriedades ópticas para a detecção.

Na última década, a Eletroforese Capilar (CE) vem sendo apontada como uma alternativa bastante atraente para a separação e análise de uma variedade de solutos de importância ambiental, biomédica, clínica e industrial. A Eletroforese Capilar constitui uma técnica moderna de separação, com ampla aceitação no âmbito acadêmico, tendo também mostrado surpreendente desenvolvimento no meio industrial. No Brasil, esta técnica é ainda muito pouco difundida, apesar da excelência de seu desempenho analítico, da diversidade de suas aplicações e da simplicidade e relativo baixo custo dos insumos necessários para análise. O rápido avanço da Eletroforese Capilar decorreu principalmente da variedade dos modos de separação que podem ser efetuados em uma única coluna capilar e da diversidade dos compostos passíveis de análise em cada modalidade (Tavares, 1997).

2.3. Principais materiais e equipamentos utilizados na técnica

O principal componente no aparato necessário para a realização de uma separação de moléculas por Eletroforese Capilar é um tubo cujas dimensões são da ordem de micrometros. Pelo fato de possuir pequenas dimensões, é denominado normalmente de *tubo capilar*, emprestando assim parte de seu nome à técnica. Sua forma, em escala proporcional, está ilustrada na figura 2.1.

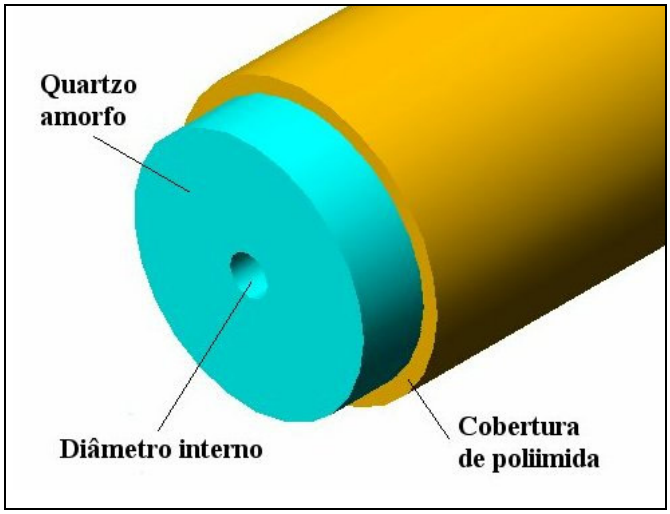


Figura 2.1 – Tubo capilar exibindo suas camadas.

Tipicamente, este tubo é utilizado com um comprimento de 50cm e um diâmetro interno de 50 μm. É formado por uma camada de quartzo amorfo (também chamada de sílica fundida) de 130 μm de espessura cuja função, além de constituir o tubo em si, é de promover um isolamento elétrico entre seu interior e exterior. Existe ainda uma cobertura externa de 20 μm composta por um material polimérico (poliimida) cuja principal função é a de dar proteção contra choques mecânicos.

O tubo capilar é o palco onde acontecem os fenômenos que fundamentam a técnica e que serão apresentados e discutidos mais adiante.

Para uma montagem básica de um aparato, se fazem necessários, além do tubo capilar, os seguintes componentes:

- uma fonte de alta tensão (normalmente de 20 a 30kV);
- eletrodos de platina;
- uma bomba de vácuo;
- um emissor de raio laser;
- uma célula fotomultiplicadora (PMT);
- três recipientes para armazenar a amostra e a solução tampão;
- um sistema de aquisição e tratamento de dados.

Com relação à *solução tampão*, trata-se de um líquido composto basicamente por água onde é adicionado um sal mais uma base ou ácido, cuja principal função é manter o pH (potencial hidrogeniônico) fixo num determinado valor. Para todos os efeitos, os produtos adicionados não modificam significativamente as propriedades termofísicas da água, pois eles se encontram em baixas concentrações.

2.4. A técnica

O esquema básico para a realização de análises com esta técnica está descrito na figura 2.2. O tubo capilar (Figura 2.2, *(a)*) descrito no item anterior é posicionado de maneira que suas extremidades fiquem mergulhas em dois recipientes (Figura 2.2, *(b)* e *(c)*) onde se encontra a solução tampão.

Com a aplicação da bomba de vácuo no recipiente *(b)*, o tubo capilar é preenchido pela solução tampão. Este preenchimento é necessário para que as moléculas da amostra tenham um meio onde possam de difundir enquanto percorrem o tubo capilar. Após ser

preenchido, uma de suas extremidades é retirada do recipiente *(c)* e mergulhada no recipiente *(d)*, de onde é aspirada uma pequena porção da amostra a ser analisada. Em seguida, a bomba de vácuo é desligada e a extremidade do tubo capilar retorna ao recipiente *(c)*. Neste momento, é aplicada uma diferença de potencial elétrico (tipicamente de 20 a 30 kV) entre os recipientes *(b)* e *(c)*, sendo que o recipiente *(b)* está em contato com o aterramento. Assim, surge um campo elétrico na solução tampão que preenche o tubo capilar.

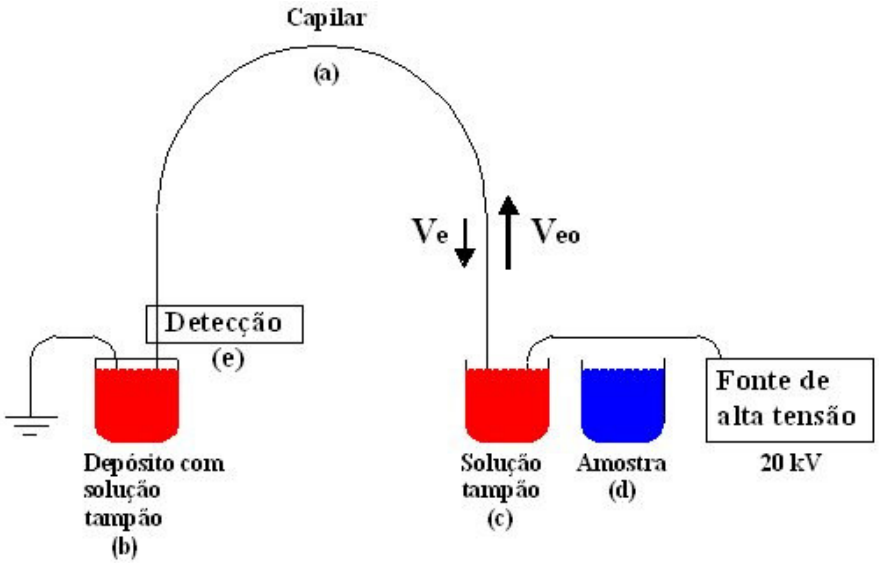


Figura 2.2 – Esquema básico da técnica de separação de moléculas por Eletroforese Capilar.

O campo elétrico estabelecido no sentido axial do tubo capilar dá origem a um escoamento denominado *escoamento eletroosmótico*, fazendo a solução tampão deslocar-se do polo positivo para o negativo (aterramento). A velocidade axial deste escoamento denomina-se *velocidade eletroosmótica* (V_{eo}) onde seu valor, por razões intrínsecas ao fenômeno e que serão discutidas mais adiante, é constante em praticamente toda a seção transversal do diâmetro interno do tubo capilar, ou seja, não existe variação na velocidade axial do centro até a parede, como aconteceria se o escoamento fosse provocado por um gradiente axial de pressão. Essa velocidade eletroosmótica é tipicamente da ordem de 1 mm/s (Kist, 1993), sendo o Número de Reynolds do escoamento da ordem de 0.05, ou seja, um escoamento fortemente laminar.

As moléculas da amostra introduzida no tubo capilar possuem comportamentos variados com relação ao escoamento eletroosmótico: algumas são moléculas neutras, ou seja, são simplesmente arrastadas pelo escoamento, adquirindo sua velocidade. Porém as moléculas, em sua maioria, possuem carga elétrica e sofrem o fenômeno de *eletroforese*, isto é, são atraídas por um dos pólos do campo elétrico axial imposto ao tubo capilar, adquirindo uma *velocidade eletroforética* (V_e), movimentando-se em relação à solução tampão. Se uma molécula é positivamente carregada, será atraída pelo polo negativo do campo, adquirindo movimento no mesmo sentido do escoamento eletroosmótico. Por outro lado, se sua carga for negativa, ela será atraída pelo polo positivo, movimentando-se em sentido contrário ao escoamento eletroosmótico. Contudo, a velocidade eletroforética de qualquer molécula é, em módulo, sempre menor que a velocidade eletroosmótica da solução tampão. Deste modo, mesmo as moléculas negativamente carregadas que se movimentam contra o escoamento eletroosmótico, acabam por serem arrastadas por ele em direção ao polo negativo do campo elétrico, ou seja, para o final do tubo capilar. Assim, as moléculas que possuem entre si o mesmo sinal e a mesma magnitude de carga (e a mesma velocidade eletroforética) formam grupos que separam-se entre si enquanto viajam ao longo do tubo capilar.

Num determinado ponto no final do tubo capilar (próximo ao pólo negativo) é posicionado o equipamento de detecção (Figura 2.2, *(e)*), responsável pela percepção da passagem dos grupos de moléculas.

O esquema de detecção (Figura 2.3) é formado basicamente por um emissor de raio laser que incide sobre uma determinada região do tubo capilar.

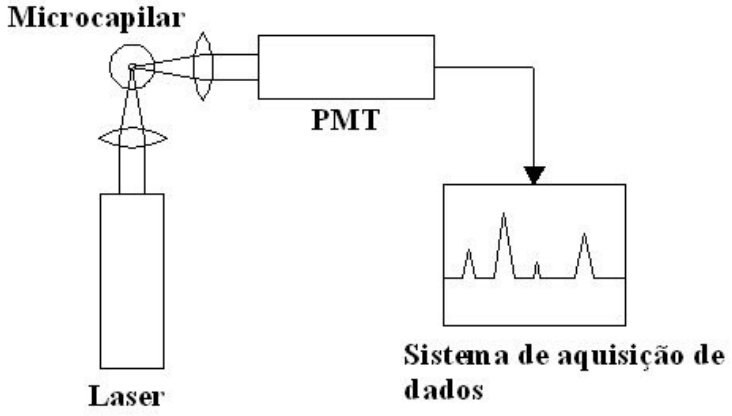


Figura 2.3 – Esquema de detecção.

Quando os grupos de moléculas passam por essa região são induzidas a emitir luz por fluorescência induzida pelo raio laser. A luz da fluorescência é captada por uma célula fotomultiplicadora (PMT), uma espécie de fotocélula bastante sensível à luz, pois o nível luminoso da fluorescência das moléculas é relativamente baixo. A PMT transforma os sinais luminosos em sinais elétricos que são enviados para um sistema de aquisição e tratamento de dados.

Naturalmente, não são todas as moléculas da amostra que apresentam fluorescência, mas somente aquelas que se deseja verificar se estão ou não presentes. Para tanto, a amostra passa por um processo de preparação, onde ocorrem derivações para adicionar fluorófobos às moléculas que se deseja observar. São esses fluorófobos que emitem luz por fluorescência quando o laser incide sobre as mesmas. Em suma, eles funcionam como marcadores moleculares. Não pretende-se aqui fazer uma descrição pormenorizada desses mecanismos de marcação molecular, uma vez que o objetivo deste capítulo é apresentar somente uma visão geral de como funciona a técnica.

O resultado da análise se traduz num gráfico denominado *eletroferograma* onde, no eixo das abscissas, está o tempo decorrido na análise (em minutos) e no eixo das ordenadas está a fluorescência dos grupos de moléculas que passaram pela zona de detecção.

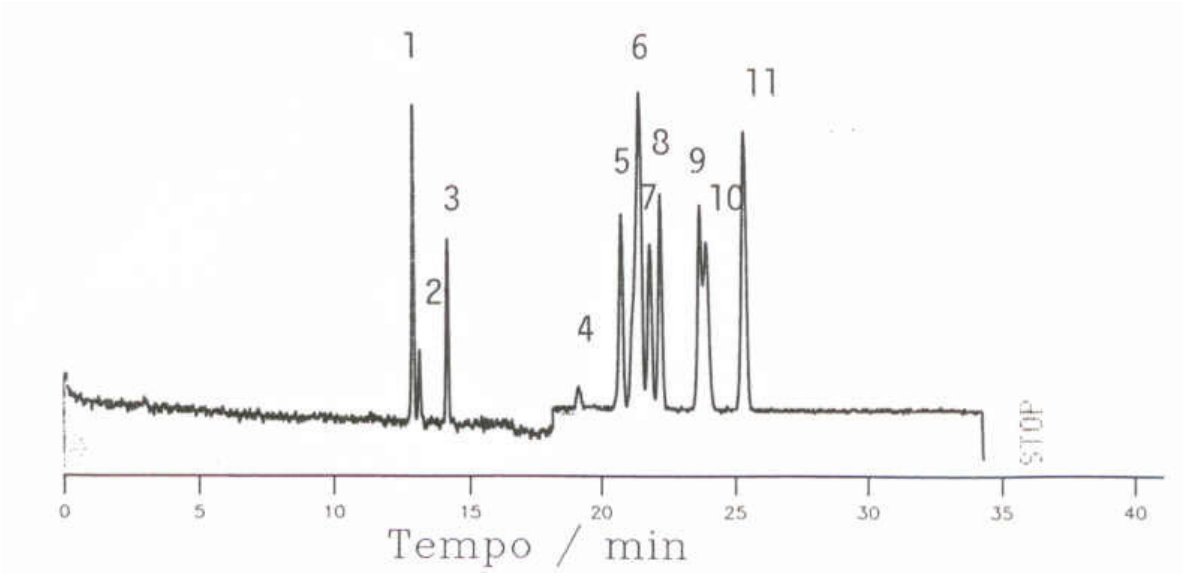


Figura 2.4 – Exemplo de um eletroferograma (Kist, 1993).

A figura 2.4 ilustra um exemplo de eletroferograma. Cada pico representa um grupo de moléculas do mesmo tipo que passou pela zona de detecção. A altura e a largura estão relacionadas com a concentração de tais grupos de moléculas na amostra e a distância da origem do eixo das abscissas está relacionada com sua velocidade eletroforética. Os grupos formados por moléculas positivamente carregadas são os primeiros a chegar, pois se deslocaram no mesmo sentido do escoamento eletroosmótico da solução tampão, formando assim os primeiros picos no eixo das abscissas. As moléculas neutras ou com pequenas cargas elétricas formam picos numa posição intermediária e as moléculas com carga negativa formam picos à direita no gráfico, pois se deslocaram contra o escoamento eletroosmótico, retardando sua chegada na zona de detecção. A soma desses fatores representa a identidade de cada grupo de moléculas presentes na amostra.

Para saber qual tipo de molécula está relacionada com um determinado pico, junto com a amostra é injetado um padrão de referência, isto é, um determinado tipo de moléculas do qual se conhece o comportamento e se determina previamente sua concentração. Desta forma, fica fácil identificá-lo no eletroferograma. Com base em sua posição, determina-se quais tipos de moléculas estão representados nos picos à sua direita e à sua esquerda.

2.5. Influência da temperatura

O potencial elétrico aplicado entre as extremidades do tubo capilar e responsável pelo surgimento do escoamento eletroosmótico, mas também é responsável por um efeito colateral inevitável: o surgimento de uma corrente elétrica, pois a solução tampão é basicamente composta de água e sais, fazendo-a levemente condutora de eletricidade. Tem-se assim as condições para o surgimento de dissipação de calor por efeito Joule.

Se a energia térmica produzida na dissipação não for extraída da solução tampão, ocorre aquecimento que, na maioria dos casos, é prejudicial para a análise. Em situações extremas, uma elevada temperatura pode gerar bolhas de vapor, que causam a interupção da análise. Mas os problemas mais comuns ligados ao excesso de temperatura estão relacionados com o seu efeito negativo na resolução dos picos (componentes) que aparecem no eletroferograma.

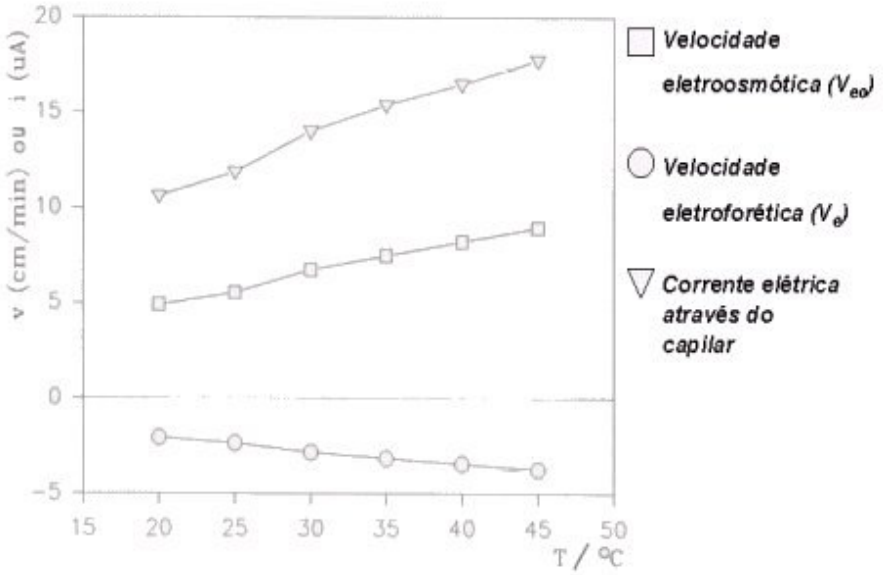


Figura 2.5 - Dependência de algumas variáveis da análise com a temperatura (Kist, 1993).

Nota-se na figura 2.5 que a velocidade eletroosmótica aumenta com a temperatura, tornado mais curto o tempo de análise, o que reflete numa maior proximidade entre os picos, pois diminui o tempo de afastamento mútuo entre os grupos de moléculas. Por outro lado, a velocidade eletroforética diminui, diminuindo ainda mais a distância entre os picos e piorando a resolução. Além disso, a corrente elétrica que percorre o tubo capilar aumenta, pois ocorre uma diminuição na resistência da solução aquosa, inferindo num aquecimento ainda maior até que um equilíbrio seja atingido quando a taxa de extração for igual à taxa de geração de calor. Outro fenômeno que prejudica a resolução devido ao excesso de temperatura é o alargamento de banda, isto é, ocorre um alargamento dos picos, fazendo com que picos que estejam próximos acabem fundindo-se, tornando praticamente impossível de visualizar no eletroferograma que, na região onde ocorreu a fusão, existem dois picos (dois tipos diferentes de moléculas) ao invés de um.

O efeito da temperatura sobre o resultado expresso no eletroferograma está ilustrado de forma facilmente visível na figura 2.6, onde uma amostra foi analisada a uma temperatura de operação de 20ºC, produzindo o eletroferograma A. O eletroferograma B é o resultado da análise da mesma amostra, porém agora a uma temperatura de 10°C. Essa pronunciada diferença na distância entre os picos (resolução da análise) se deve aos fenômenos descritos na figura 2.5.

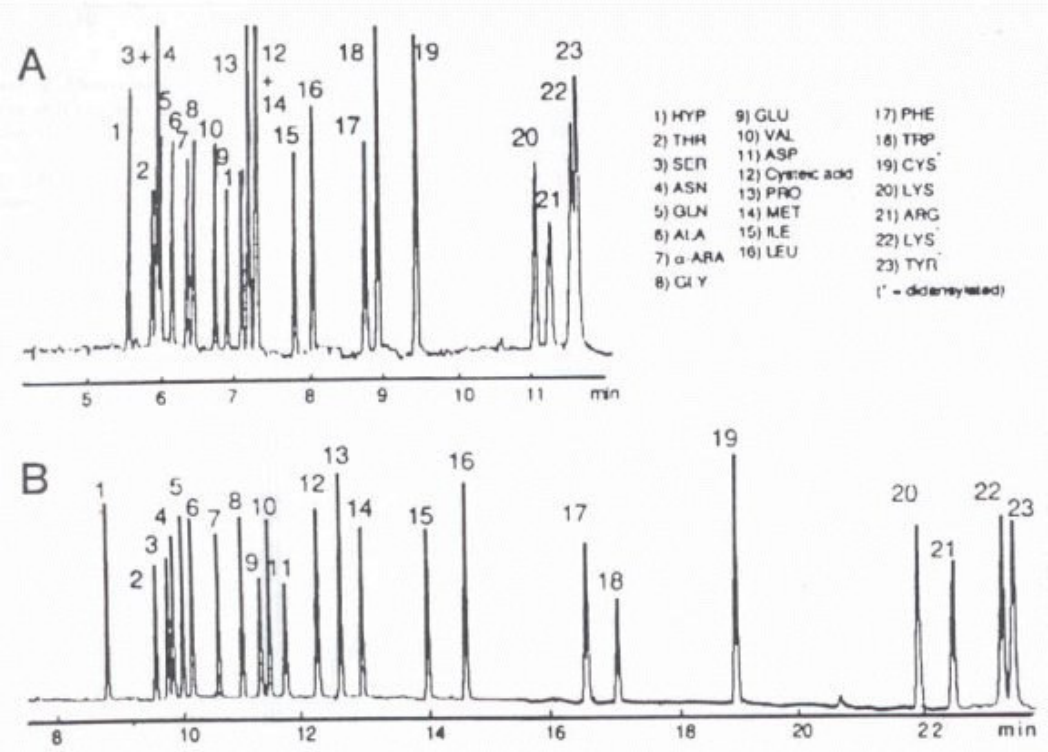


Figura 2.6 – Resolução da análise de uma amostra a temperaturas de operação de 20ºC (A) e 10ºC (B) (Issaq et al., 1995).

Desta forma, vê-se o quanto é necessário conhecer e controlar os níveis de temperatura no interior do tubo capilar, sendo este o principal propósito deste trabalho.

3. ELETROOSMOSE

3.1. Introdução

Nesta seção, entre outros fenômenos, descreve-se a eletroosmose (e por consequência, a mobilidade eletroosmótica), um dos principais fenômenos responsáveis pela viabilização da separação de moléculas por Eletroforese Capilar, técnica esta descrita na seção anterior. Descreve-se também aqui a formação da dupla camada elétrica (EDL), caracterizada pela presença da uma densidade superficial de cargas na interface entre um material dielétrico e um líquido polar. A EDL caracteriza fundamentalmente o perfil de velocidade no deslocamento de um líquido polar através de um tubo capilar, fenômeno este que acontece quando uma diferença de potencial é aplicada entre as extremidades do tubo, originando um campo elétrico axial.

3.2. Equação de Poisson-Boltzmann

Quando duas substâncias em diferentes fases são postas em contato, normalmente surge uma diferença de potencial elétrico entre elas (Hunter, 1981). Como exemplo, pode-se citar um material dielétrico que, quando em contato com um líquido polar (como água), adquire uma "carga superficial" ou melhor, uma densidade superficial de cargas em sua interface com tal líquido polar. Exemplos de materiais dielétricos que em contato com água ou soluções aquosas sofrem este processo de deslocamento de cargas são: bolhas de ar e outros gases, vários óleos, quartzo, etc. A densidade superficial de cargas gerada na interface depende da natureza do dielétrico, da natureza da solução e da temperatura do sistema. Uma densidade superficial de cargas negativas é estabelecida quando, por exemplo, uma superfície de quartzo amorfo (também conhecido como sílica fundida) é posta em contato com uma solução aquosa qualquer, como ilustrado na figura 3.1 (*a*).

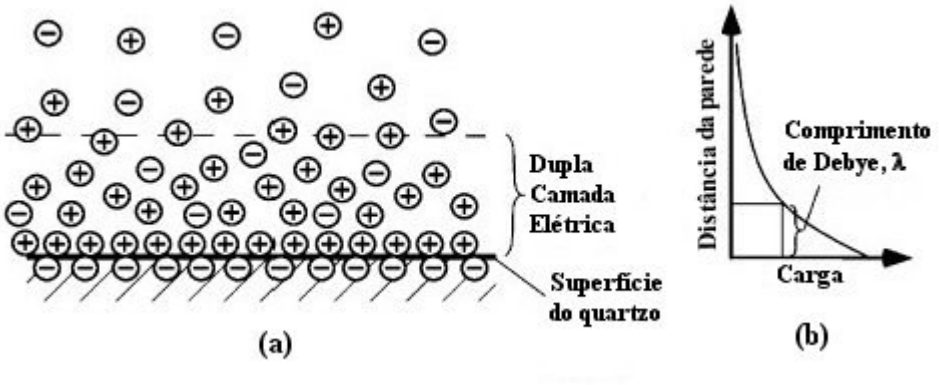


Figura 3.1 – Representação esquemática da densidade volumétrica de cargas resultante nas imediações de uma interface quartzo-solução aquosa devido ao deslocamento de cargas (a) e do comprimento de Debye (b).

A camada de íons negativos se encontra bem localizada na interface, enquanto que os íons da solução, devido à mobilidade e a custa de energia térmica, se redistribuem segundo a lei de Boltzmann, formando a chamada *dupla camada elétrica* (EDL). Nesta camada, a concentração de íons cai de um máximo junto à parede até zero no coração da solução (para microcanais suficientemente grandes). A espessura da EDL é caracterizada pelo *comprimento de Debye* (λ), que é a distância, a partir da parede, sobre a qual a densidade de cargas positivas decai num valor de $1/e$ (aproximadamente 37%), como ilustrado na figura 3.1 (*b*). Os principais mecanismos que contribuem neste deslocamento de cargas são a ionização, a adsorsão e a dissolução de íons. O escopo nesta parte do presente trabalho não é discutir estes mecanismos em si, mas apresentar um tratamento quantitativo da distribuição dos íons e do potencial elétrico no interior da solução. Note que este potencial elétrico é radial e surge naturalmente. Já o potencial elétrico aplicado na técnica é axial. Finalmente, queremos mostrar nesta seção a dependência da "mobilidade eletroosmótica" com algumas variáveis termodinâmicas.

As primeiras soluções analíticas para o potencial elétrico e a distribuição de cargas próximo à interface no líquido se devem a Gouy, 1910, Chapman, 1913 e Debye et al., 1923. É apresentado aqui o modelo conhecido como modelo de Gouy-Chapman, que se baseia nas seguintes hipóteses de simplificação:

1. Considera-se os íons localizados no interior da solução aquosa como cargas puntiformes.

2. A permissividade elétrica do líquido independe da posição, ou seja, possui o mesmo valor sobre todos os pontos do volume do líquido.
3. A superfície de separação é considerada perfeitamente plana, de extensão infinita e uniformemente carregada.
4. O único trabalho para trazer um Ze de um ponto afastado da superfície onde o potencial é nulo até a posição x, onde o potencial é $\Psi = \Psi(x)$, é o trabalho elétrico $Ze\Psi(x)$.
5. Os íons são simétricos, ou seja, o eletrólito é do tipo $M^{+z}X^{-z}$.
6. A distribuição de íons segue a lei de Boltzmann.

Se o potencial elétrico for Ψ_o na superfície onde $x = 0$ e $\Psi(x)$ a uma distância x da superfície, então aplicando-se a lei de Boltzmann resulta:

$$n_+ = n_o \, exp\left(\frac{-Ze\Psi}{k_B T}\right) \tag{3.1}$$

$$n_- = n_o \, exp\left(\frac{+Ze\Psi}{k_B T}\right) \tag{3.2}$$

onde $n_- = n_-(x)$ e $n_+ = n_+(x)$ são os respectivos números de íons negativos e positivos por unidade de volume e n_o é a concentração de cada tipo de íon nos pontos afastados da superfície, ou seja, quando $x \to \infty$. T é a temperatura do sistema em K, k_B é a constante de Boltzmann e e é a carga elementar ($1{,}6 \times 10^{-19}$ C).

A densidade volumétrica de cargas é dada por:

$$\rho_c = Ze(n_+ - n_-) \tag{3.3}$$

Substituindo (3.1) e (3.2) em (3.3), tem-se:

$$\rho_c = Zen_o\left[exp\left(\frac{-Ze\Psi}{k_BT}\right) - exp\left(\frac{+Ze\Psi}{k_BT}\right)\right] \tag{3.4}$$

E ainda utilizando da trigonometria, resulta:

$$\rho_c = -2Zen_o sinh\left(\frac{Ze\Psi}{k_BT}\right) \tag{3.5}$$

Por outro lado, $\rho_c(x)$ está relacionado à $\Psi(x)$ mediante a equação de Poisson

$$\nabla^2\Psi = -\frac{-\rho_c}{\varepsilon} \tag{3.6}$$

onde ε é a permissividade elétrica do meio considerado.

Combinando as equações (3.5) e (3.6) e considerando ainda que o problema é unidimensional, obtém-se:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = \frac{2Zen_o}{\varepsilon}\sinh\left(\frac{Ze\Psi}{k_BT}\right) \tag{3.7}$$

A equação anterior é a equação de Poisson-Boltzmann, cuja solução com as condições de contorno $\Psi(0) = \Psi_o$ e $\frac{d\Psi}{dx} = 0$ quando $x \to \infty$ é discutida na literatura (Hunter, 1981), e tem a seguinte forma:

$$\Psi(x) = \frac{2k_BT}{Ze} ln\left(\frac{1+\gamma exp(\kappa x)}{1-\gamma exp(\kappa x)}\right) \tag{3.8}$$

onde

$$\gamma = \frac{exp(Ze\Psi_o / 2k_BT) - 1}{exp(Ze\Psi_o / 2k_BT) + 1} = tanh\left(\frac{Z_e\Psi_o}{4k_BT}\right) \tag{3.9}$$

e

$$\kappa = \sqrt{\left(\frac{2Z^2e^2n_o}{\varepsilon kT}\right)} \tag{3.10}$$

são constantes. A constante κ é denominada o "inverso da espessura da dupla camada elétrica" (EDL) porque a extensão física dos efeitos elétricos devido ao deslocamento de cargas é proporcional à magnitude do inverso desta constante. A forma das funções $\Psi(x)$, $n_+(x)$ e $n_-(x)$ é mostrada na figura abaixo.

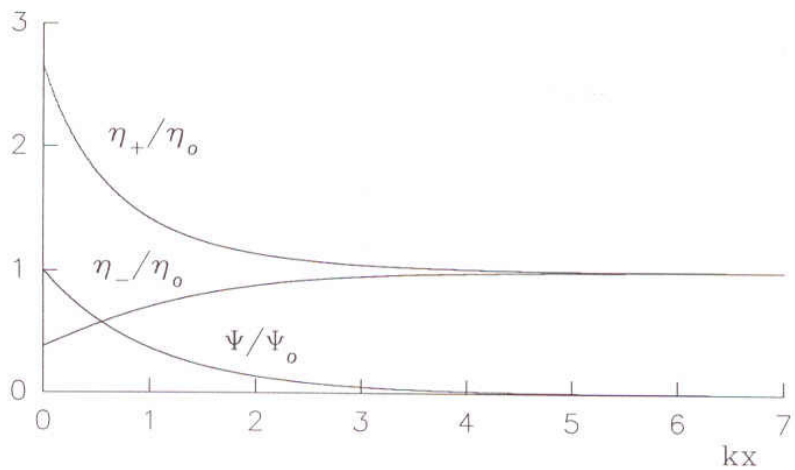


Figura 3.2 – As curvas mostram a forma da função potencial elétrico no interior da solução bem como a concentração dos íons negativos e positivos a partir da superfície para uma situação $Z = 1$ e Ψ_o = -25 mV.

Se $\frac{Ze\Psi_o}{2k_BT} << 1$, pode-se fazer a aproximação:

$$exp\left(\frac{Ze\Psi_o}{2k_BT}\right) \approx 1 + \frac{Ze\Psi_o}{2k_BT} \tag{3.11}$$

e a expressão (3.8), solução da equação de Poisson-Boltzmann (3.7), é simplificada como segue:

$$\Psi \approx \Psi_o \, exp(-\kappa x) \tag{3.12}$$

mostrando um decrescimento aproximadamente exponencial para o potencial elétrico a partir da superfície.

A densidade superficial de cargas σ_o deve ser compensada pela carga líquida da solução, isto é:

$$\sigma_o = \int_0^\infty \rho_c dx \tag{3.13}$$

e como resultado tem-se:

$$\sigma_o = \sqrt{8 n_o \varepsilon k_B T} \, sinh\left(\frac{Ze\Psi_o}{2k_B T}\right) \tag{3.14}$$

ou ainda

$$\sigma_o = \frac{4Zn_o e}{\kappa} sinh\left(\frac{Ze\Psi_o}{2k_B T}\right) \tag{3.15}$$

e em potenciais baixos, pode ser ainda reduzido a:

$$\sigma_o = \varepsilon\kappa\Psi_o \propto Z\sqrt{\frac{n_o}{T}\Psi_o} \tag{3.16}$$

Estas equações fornecem a relação entre σ_o e Ψ_o.

3.3. Cavidades cilíndricas

O tratamento quantitativo até aqui desenvolvido com o intuito de obter $\rho_c(x)$ e $\Psi(x)$ tratou de um dielétrico plano e infinito. Para uma situação de um dielétrico com uma cavidade cilíndrica de raio $r = a$ preenchido com líquido pode-se reescrever a equação de Poisson (3.6) como:

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\Psi(r)}{dr}\right) = -\frac{\rho_c(r)}{\varepsilon} \tag{3.17}$$

onde r é a distância radial a partir do eixo de simetria. Neste sistema de coordenadas e devido à simetria, Ψ e ρ_c só dependem de r. A equação (3.5) permanece inalterada:

$$\rho_c(r) = -2Zen_o sinh\left(\frac{Ze\Psi(r)}{k_B T}\right) \tag{3.18}$$

lembrando de que agora a densidade volumétrica de cargas e o potencial elétrico dependem do raio, ou seja, $\rho_c = \rho_c(r)$ e $\Psi = \Psi(r)$. Se o argumento $\frac{Ze\Psi}{k_B T}$ for pequeno, então pode-se escrever:

$$sinh\left(\frac{Ze\Psi}{k_B T}\right) \approx \frac{Ze\Psi}{k_B T} \tag{3.19}$$

Quando Ψ = 25 mV, $\frac{e\Psi}{k_B T} \approx 1$, de forma que a aproximação acima só é aplicável para valores menores. Neste caso, a equação (3.17) se simplifica, tomando a forma:

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\Psi}{dr}\right) = \kappa^2\Psi \tag{3.20}$$

onde κ é a grandeza definida na equação (3.10). Esta aproximação é conhecida como aproximação de Debye-Hückel. A solução de (3.20) deve ser finita em $r = 0$, logo:

$$\Psi(r) = BI_o(\kappa r) \tag{3.21}$$

onde I_o é a função de Bessel modificada de primeira espécie de ordem zero (Gradshteyn et al., 1965). Em $r = a$, a condição é $\Psi(a) = \Psi_o$, e portanto:

$$\Psi(r) = \Psi_o \frac{I_o(\kappa r)}{I_o(\kappa a)} \tag{3.22}$$

fazendo com que a densidade volumétrica de cargas seja:

$$\rho_c(r) = -\varepsilon\kappa^2\Psi(r) = -\varepsilon\kappa^2\Psi_o \frac{I_o(\kappa r)}{I_o(\kappa a)} \tag{3.23}$$

Tendo-se as expressões de $\Psi(r)$ e de $\rho_c(r)$, pode-se analisar a dinâmica de um fluido que preenche uma cavidade cilíndrica quando um gradiente de potencial elétrico $(\nabla\phi)$ e também um gradiente de pressão (∇P) são aplicados axialmente, ou seja, paralelamente ao eixo de simetria da cavidade. Nestas condições:

$$\nabla\phi = -\vec{E} = -E\,\vec{e}_z \tag{3.24}$$

e

$$\nabla P = \frac{dP}{dx}\vec{e}_z \tag{3.25}$$

onde $\vec{e}_z$ é um vetor unitário que aponta no sentido positivo da coordenada z. Consequentemente, espera-se que as linhas de corrente do fluido também sejam axiais, ou seja:

$$\vec{v} = v_z(r)\,\vec{e}_z \tag{3.26}$$

com

$$v_r = v_\phi = 0 \tag{3.27}$$

A equação do movimento de um fluido viscoso isotrópico, na aproximação linear para os efeitos viscosos e com coeficientes de viscosidade (η e ξ) constantes, é:

$$\rho\left[\frac{\partial\vec{v}}{\partial t} + \left(\vec{v}\cdot\nabla\right)\vec{v}\right] = -\nabla P + \eta\nabla^2\vec{v} + \left(\frac{\xi+\eta}{3}\right)\nabla\left(\nabla\cdot\vec{v}\right) \tag{3.28}$$

Considerando um escoamento incompreensível, $\nabla \cdot \vec{v} = 0$. Adicionando-se ainda o termo de força por unidade de volume ($\vec{F}$) devido à ação do campo $\vec{E}$ sobre a distribuição da densidade volumétrica de cargas $\rho_c(r)$, tem-se:

$$\rho\left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \left(\vec{v} \cdot \nabla\right)\vec{v}\right] = -\nabla P + \eta \nabla^2 \vec{v} - \vec{F} \tag{3.29}$$

Esta é a equação de Navier-Stokes com um termo de força externa.

Como neste caso é de interesse o regime permanente, pode-se eliminar o termo temporal $\left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = 0\right)$. Anula-se também o termo $(\vec{v} \cdot \nabla)\vec{v}$ devido à simetria cilíndrica do problema, resultando assim:

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{dv_z}{dr}\right) = \frac{1}{\eta}\frac{dP}{dz} - \frac{F_z}{\eta} \tag{3.30}$$

Fazendo $-\frac{dP}{dz} = P_z$, sendo P_z o gradiente de pressão aplicado uniformemente ao longo do tubo cilíndrico e F_z a força resultante da ação do campo elétrico aplicado E_z, sobre a distribuição da densidade volumétrica de cargas $\rho_c(r)$. Reescrevendo a equação (3.30) fazendo uso da equação (3.23), tem-se:

$$\frac{d^2 v_z}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dv_z}{dr} = -\frac{P_z}{\eta} + \frac{E_z \varepsilon \kappa^2 \Psi_o}{\eta}\frac{I_o(\kappa r)}{I_o(\kappa a)} \tag{3.31}$$

Usando a condição de que P e v_z devem ser finitos em todos os pontos e supondo que

$$v_z(a) = \left(\frac{dv_z}{dr}\right)_{r=0} = 0 \tag{3.32}$$

obtém-se como solução:

$$v_z(r) = \frac{P_z}{4\eta}\left(a^2 - r^2\right) - \frac{E_z \varepsilon \Psi_o}{\eta}\left[1 - \frac{I_o(\kappa r)}{I_o(\kappa a)}\right] \tag{3.33}$$

Observa-se que v_z é a soma de dois termos: um termo de Poisseuville e um termo denominado eletrocinético. Este é o principal resultado desta seção. Na figura 3.3 é mostrado o perfil de velocidades no interior do tubo para as situações $P_z < 0$, $P_z = 0$ e $P_z > 0$. Os números sobre as curvas indicam o valor de κa correspondente, onde a é o raio da cavidade e κ é definido como o inverso da espessura da dupla camada elétrica (EDL).

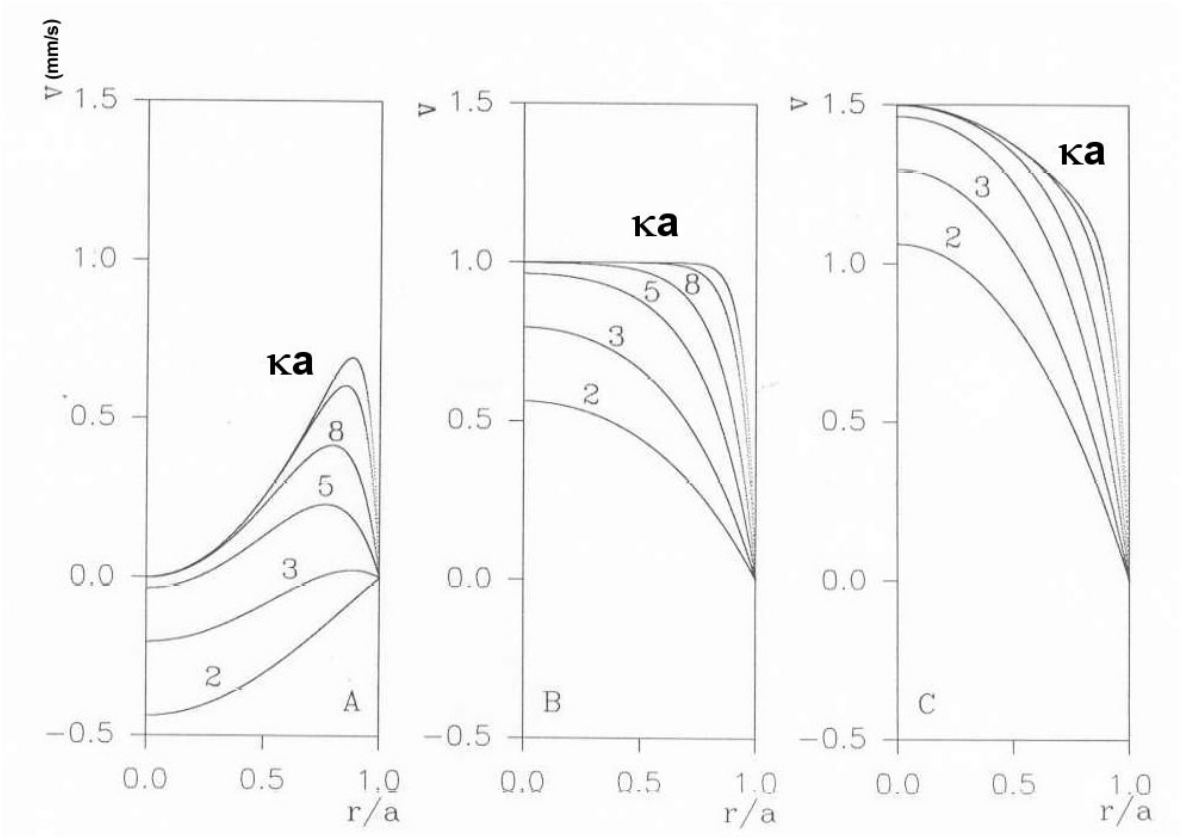


Figura 3.3 – Perfis de velocidade do fluido calculado para situações variadas.

Os números sobre as curvas indicam o valor de κa correspondente. A constante κ é dada pela equação (3.10) e a equação (3.12) mostra que o potencial elétrico decai exponencialmente com κx no interior da solução. Como exemplo, pode-se tomar um tubo

capilar de raio interno igual a 25 micrometros, utilizado com bastante frequência em aplicações de Eletroforese Capilar e atribuindo valores também normalmente usados para as demais variáveis ($Z = 2$, $\varepsilon = 80\varepsilon_o$, $n_o = 10^{23}$, e $T = 298K$) , tem-se $\kappa a = 2096$.

Normalmente nas aplicações em Eletroforese Capilar, $P_z = 0$ e $\kappa a >> 1$, como visto acima, fazendo com que o perfil de velocidade seja praticamente plano, ou seja, praticamente todos os pontos na seção transversal do tubo têm a mesma velocidade, com exceção daqueles extremamente próximos da parede, onde ela decai abruptamente. Este fenômeno talvez seja mais facilmente entendido se imaginarmos as cargas positivas do fluido, concentradas na EDL junto à parede interna, sendo atraídas pelo polo negativo do campo elétrico aplicado nas extremidades do tubo. Como as cargas positivas se encontram na periferia do fluído formando a chamada densidade superficial de cargas, acabam arrastando consigo o fluido que está no centro, fazendo com que praticamente todo o conjunto tenha a mesma velocidade. Esta é a principal característica da eletroosmose, onde o "motor" do escoamento é um campo elétrico, não um gradiente de pressão como nos casos tradicionais.

Esta velocidade praticamente constante é chamada de "velocidade eletroosmótica" (v_{eo}) e é dada por:

$$v_{eo} \equiv v_z(0) \approx \frac{E_z \varepsilon \Psi_o}{\eta} \tag{3.34}$$

e a grandeza chamada "mobilidade eletroosmótica" (μ_{eo}) é definida como:

$$\mu_{eo} \equiv \frac{v_{eo}}{E_z} \approx \frac{\varepsilon \Psi_o}{\eta} \tag{3.35}$$

Esta seção teve como objetivo mostrar que o escoamento de um líquido com a mesma velocidade em toda a seção transversal de um capilar é possível em determinadas situações ($P_z = 0$ e $\kappa a >> 1$), muito comuns na grande maioria das aplicações de separação de moléculas.

Um valor bastante usual para a velocidade eletroosmótica de uma solução aquosa no interior de um tubo capilar (Kist, 1993) é de $v = 1$ mm/s (0.001 m/s). Avalia-se o número de Reynolds nesta situação:

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta} = 0.05 \tag{3.36}$$

onde ρ é a massa específica (kg/m^3), d é o diâmetro interno do tubo capilar (m) e η é o coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s), neste caso uma solução aquosa. O resultado ($Re = 0.05$) sugere que o escoamento é extremamente laminar, pois sabe-se (Schlichting, 1968) que no interior de um duto cilíndrico o escoamento normalmente passa a ser turbulento em $Re \geq 2300$. Desta forma, qualquer princípio de turbulência é imediatamente suprimido.

4. CASOS SIMULADOS

4.1. Introdução

O presente trabalho tem como finalidade estudar formas de resfriamento de tubos capilares utilizados na técnica de separação de moléculas denominada Eletroforese Capilar. Assim, neste capítulo são apresentadas e discutidas algumas configurações geométricas para facilitar a dissipação do calor gerado nestes tubos. São discutidas as concepções adotadas para as diversas situações estudadas, são apresentadas e discutidas as hipóteses de simplificação dos modelos, sobretudo no que diz respeito à solução tampão e ao escoamento eletroosmótico. Por fim, são apresentados os modelos matemáticos considerados e as ferramentas utilizadas para a sua solução.

4.2. Apresentação dos Casos

4.2.1. Tubo Capilar sem Recobrimento

Como citado no capítulo 2, o tubo capilar é o "palco" onde acontece a separação de moléculas ao empregar-se a técnica de Eletroforese Capilar. Ele é composto por quartzo amorfo e recoberto por uma camada de material polimérico (poliimida). As dimensões dos tubos capilares mais comumente utilizados são as seguintes: diâmetro interno de 50 μm, espessura da camada de quartzo amorfo de 130 μm e espessura da camada de poliimida de 20 μm, como representado proporcionalmente na figura que segue.

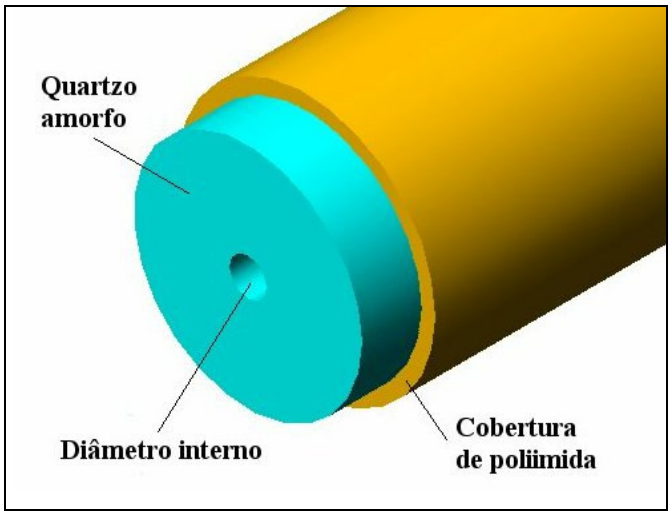


Figura 4.1 - Tubo capilar exibindo as camadas que o compõe.

Em seu interior (diâmetro interno) está presente a solução tampão que, como visto anteriormente, é basicamente uma solução aquosa com o objetivo de proporcionar um ambiente com pH controlado. Nela circula uma corrente elétrica gerada por uma diferença de potencial aplicada nas extremidades do tubo capilar. Tal corrente é responsável pela dissipação de calor por efeito Joule. Este calor precisa ser removido para evitar a elevação, muitas vezes excessiva, da temperatura da solução tampão. Para tanto, o calor precisa sair da solução tampão, difundir-se através das paredes de quartzo amorfo e poliimida e ser removido externamente por um fluido de resfriamento. Na maioria das vezes, tal resfriamento externo é proporcionado por convecção natural ou forçada, utilizando-se ar à temperatura ambiente. O principal problema de tal prática é o de não possibilitar um controle efetivo sobre a variável temperatura e, consequentemente, sobre a qualidade do resultado da análise, como comentado no capítulo 2.

A utilização de ar para resfriamento externo tem como principal desvantagem o fato de ser um fluido pobre em poder de transferência de calor. Por outro lado, tem fortes vantagens tais como a disponibilidade, a facilidade de ser canalizado e movimentado e, para o caso de resfriamento de um tubo capilar, a vantagem de ser um fluido dielétrico. Esta última característica é fundamental, pois as tensões de trabalho em Eletroforese Capilar são da ordem de 20 kV, sendo arriscada a utilização de um fluido condutor para o resfriamento, havendo perigo de ocorrerem curtos-circuitos e danos aos equipamentos.

A baixa eficiência do ar na remoção de calor associada à diminuta área superficial do tubo capilar dificulta um controle efetivo da temperatura na solução tampão. Contudo, uma vez que é desejável a utilização de ar devido às vantagens citadas acima, surge a alternativa de aumentar a superfície do tubo, esperando-se que seja incrementada a taxa de transferência de calor. Assim sendo, a proposta é recobrir o tubo capilar com materiais que sejam dielétricos e que também sejam relativamente bons condutores de calor.

Outra exigência da técnica de Eletroforese Capilar é que a temperatura seja aproximadamente constante ao longo de todo o comprimento do tubo capilar. Este fator também é importante para a qualidade e confiabilidade da separação de moléculas. Assim, propõe-se fazer com que a corrente de ar de resfriamento incida transversalmente ao tubo, garantindo que ele seja resfriado sob as mesmas condições em toda sua extensão.

Deste modo, num primeiro momento é simulado o resfriamento de um tubo capilar sem nenhum tipo de recobrimento, gerando-se assim valores de referência para posterior comparação com tubos recobertos.

4.2.2. Tubo Capilar com Recobrimento Cilíndrico

Como comentado no item anterior, adicionando-se algum tipo de recobrimento para expansão da superfície externa do tubo capilar, espera-se que a taxa de troca de calor seja incrementada a um nível que viabilize a utilização de ar como fluido externo de resfriamento. Como o material de recobrimento precisa ser dielétrico, propõe-se a utilização de pasta térmica que, na pior das hipóteses, possui condutividade térmica igual a 2,0 W/mK, valor este utilizado nas simulações. A pasta térmica é contida num tubo de borracha e envolvendo o tubo capilar, como ilustrado na figura seguinte.

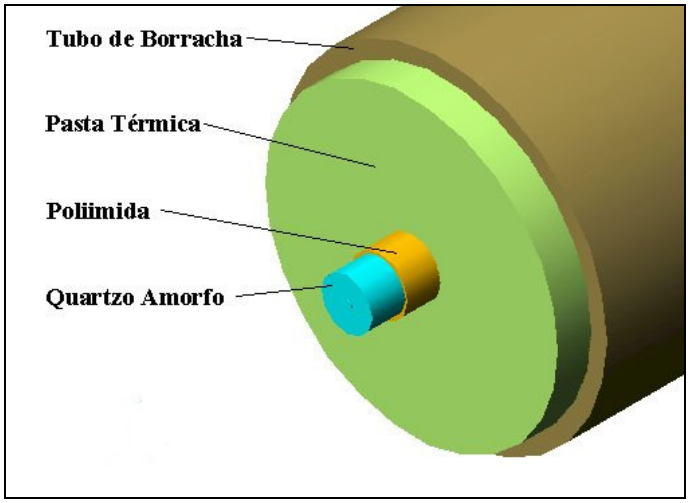


Figura 4.2 – Tubo capilar com recobrimento de pasta térmica contida num tubo de borracha.

Um aspecto positivo da utilização de pasta térmica é justamente sua consistência pastosa, fazendo com que ela se acomode sobre as superfícies vizinhas, atenuando as resistências térmicas de contato. A borracha (material do tubo externo) possui condutividade térmica de 0,13 W/mK. Ao invés do tubo de borracha, poderia ser utilizado um tubo delgado de teflon que possui condutividade térmica maior (0,35 W/mK), mas que normalmente é mais rígido. Como em alguns casos o tubo capilar (e o revestimento) precisam ser móveis com relação ao equipamento de Eletroforese Capilar, o tubo de borracha torna-se mais viável devido à sua flexibilidade.

4.2.3. Tubo Capilar Excêntrico ao Recobrimento Cilíndrico

Um problema que pode surgir na confecção do recobrimento de um tubo capilar é não poder garantir que ele permaneça exatamente concêntrico a este recobrimento. Isso se deve às pequenas dimensões do dispositivo e à consistência pastosa da pasta térmica. Assim, é simulado também o caso do tubo capilar estar praticamente encostado à superfície interna do tubo de borracha, como mostrado na figura seguinte.

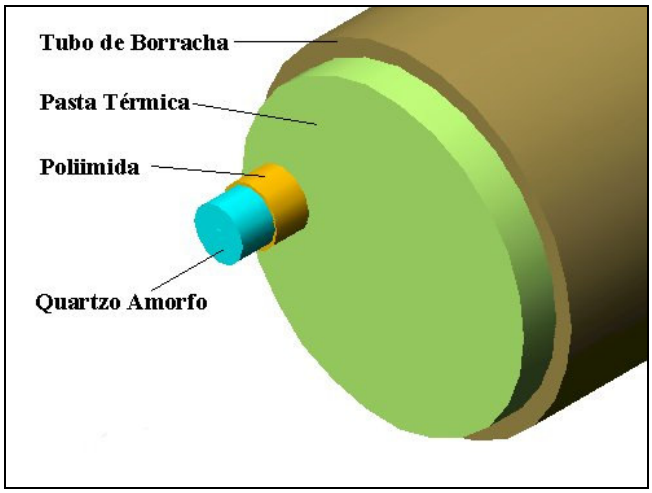


Figura 4.3 – Tubo capilar posicionado excentricamente ao recobrimento

Pretende-se observar se a assimetria no perfil de temperatura no interior da solução tampão é significativa neste caso.

4.2.4. Tubo Capilar com Recobrimento em Forma de Sanduíche

Outra alternativa a ser simulada é um recobrimento em forma de "sanduíche". Esta configuração é formada por duas placas de vidro de 1 mm de espessura envolvendo tubos capilares a uma distância entre si de também 1 mm. O espaço entre os tubos pode ser preenchido por pasta térmica ou cola epoxi (que também é um material dielétrico), como ilustra a figura que segue.

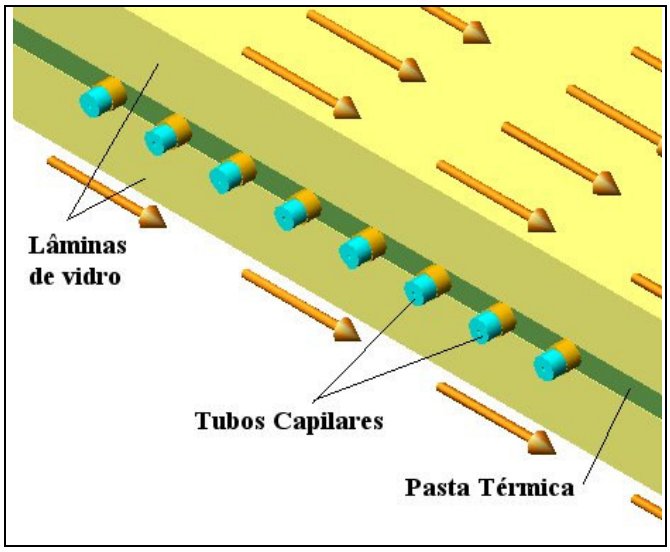


Figura 4.4 – Recobrimento em sanduíche para sistemas multicapilares.

Um escoamento externo de um fluido, transversal à direção dos tubos capilares, é responsável pelo resfriamento do conjunto. A vantagem fundamental deste tipo de recobrimento é a possibilidade de confecção de sistemas multicapilares, além de uma maior facilidade de construção quando comparado ao recobrimento cilíndrico. Quanto à utilização de cola epoxi alternativamente à pasta térmica para preencher o espaço entre os tubos capilares, tem-se a segurança de que eles permanecerão alojados a uma distância fixa entre si após a secagem da cola. Basta verificar também por simulação se, por possuir um coeficiente de condutividade térmica menor que a pasta térmica, a diferença de temperatura nos dois casos (pasta térmica e cola epoxi) é relevante.

A tabela que segue mostra a condutividade térmica de todos os materiais utilizados nos casos:

Tabela 4.1 – Condutividade térmica dos materiais envolvidos nos estudos

Material	K [W/(mK)]
Água (T=300 K)	0,613
Ar	0,0261
Borracha	0,13
Cola epoxi	0,44
Pasta térmica	2,0
Quartzo amorfo	1,5

Poliimida	0,1549
Vidro	1,4

4.3. Hipóteses Para a Modelagem Física

Nesta seção são expostas as hipóteses consideradas para as simulações. São divididas em hipóteses gerais, que dizem respeito a todos os domínios em estudo, e em hipóteses para a solução tampão, tratando de maneira especial a solução tampão, uma vez que nela ocorre escoamento eletroosmótico e os fenômenos decorrentes dele.

4.3.1. Hipóteses gerais

a) Nos casos estudados, consideram-se válidos os fundamentos da mecânica do contínuo, pois sabe-se (Kist, 1993) que os efeitos da natureza discreta da matéria começam a aparecer apenas na escala de nanometros;

b) As propriedades físicas dos materiais envolvidos são constantes e isotrópicas, tais como: condutividade térmica, viscosidade e massa específica;

c) Os resultados são obtidos em regime permanente pois, para análises na técnica de Eletroforese Capilar, é necessário que todas as variáveis do conjunto (temperatura, corrente elétrica, etc.) estejam estabilizadas, não sendo relevante o estudo do regime transiente;

d) Considera-se desprezível a resistência de contato na interface entre os diferentes materiais. Tal hipótese é justificada pelos seguintes aspectos: a solução tampão é um fluido, podendo acomodar-se sobre a superfície interna do tubo capilar de quartzo amorfo; a poliimida é polimerizada a partir da superfície externa do quartzo amorfo, estando a ela associada; tanto a pasta térmica quanto a cola epoxi têm consistência pastosa, podendo acomodar-se sobre as superfícies com as quais podem vir a estar em contato (poliimida, borracha ou vidro).

4.3.2. Hipóteses Para a Solução Tampão

a) Considera-se que as propriedades de transporte da solução tampão sejam aquelas da água, uma vez que os aditivos incorporados a ela (sais e mais um para àcido-base) possuem uma concentração baixa;

b) Considera-se que, na solução tampão, o aquecimento por efeito Joule é similar a uma fonte de geração de calor distribuída, pois como são consideradas constantes as

propriedades físicas dos materiais envolvidos, a corrente elétrica (provocada pela diferença de potencial elétrico) que percorre a solução tampão é uniforme em toda a seção transversal do tubo capilar. Além disso, está apresentado na literatura (Maynes et al., 2003) que os efeitos da dissipação viscosa na solução tampão são desprezíveis em tubos capilares normalmente utilizados. A dissipação viscosa passa a ser importante em tubos capilares cujo diâmetro interno é da mesma ordem do comprimento de Debye, ou seja, da ordem de nanometros.

c) Supõe-se que a transferência de calor na solução tampão, e dela para as paredes internas do tubo capilar, ocorra somente por difusão. Do ponto de vista térmico, isso significa considerar que não existe escoamento da solução tampão. Apresenta-se a seguir pelo menos três indícios de que o erro relativo cometido ao considerar tal hipótese pode ser considerado desprezível:

c1) Em Vinther et al. (1991), é considerada, na solução tampão, transferência de calor somente por difusão devido às características intrínsecas ao escoamento eletroosmótico (perfil plano de velocidade).

c2) Em Maynes et al. (2002), ao serem estudadas as relações de transferência de calor na solução tampão, é apresentada a relação que segue para o número de Nusselt.

$$Nu = \frac{\overline{U}_{max}^{2}}{A(Z) + S\left(\frac{D_h}{4a}\right)B(Z)} \tag{4.1}$$

onde $\overline{U}_{max}$ é a velocidade adimensional do escoamento eletroosmótico (variando de 0 a 1), Z é dado pela relação

$$Z = \frac{a}{\lambda} \tag{4.2}$$

ou seja, a relação entre o raio do tubo capilar e o comprimento de Debye, A e B são funções que dependem somente de Z, D_h é o diâmetro hidráulico (no caso de um duto cilíndrico, é o próprio diâmetro) e a é o raio do tubo capilar (ou meia distância, para o caso de microcanais formados por placas planas paralelas). Para grandes valores de Z (tubos

capilares com diâmetro interno da ordem de micrometros), a literatura (Maynes et al., 2002) mostra que $\overline{U}_{max}$ tende a 1, a função *A(Z)* tende ao valor de 1/8 e a função *B(Z)* tende a zero. Isso significa que, para uma situação de escoamento termicamente desenvolvido em tubos capilares normalmente utilizados na grande maioria das aplicações práticas, o número de Nusselt tende a 8. Este valor é idêntico ao resultado obtido no tratamento do escoamento clássico denominado "slug flow" (Burmeister, 1983).

Não é difícil de verificar este valor para o número de Nusselt partindo da equação da energia aplicada ao tubo capilar com geração interna e distribuída de calor, como segue:

$$\rho c_p \left(u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial r} \right) = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right) + \dot{q} \tag{4.3}$$

onde ρ é a massa específica (kg/m^3), C_P é o calor específico da solução tampão (kJ/kgK) e k é a condutividade térmica (W/mK).

Pelo fato do comprimento do tubo capilar ser muito maior que seu raio e devido à geração distribuída e uniforme de calor em seu interior, tem-se transferência de calor somente na direção do raio, restando:

$$\frac{k}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) + \dot{q} = 0 \tag{4.4}$$

cuja solução é:

$$T(r) = \frac{\dot{q}\, r_0^{\,2}}{4k} \left(1 - \frac{r^2}{r_0^{\,2}} \right) + T_{TS} \tag{4.5}$$

onde T_{TS} é a temperatura na junção entre a solução tampão e a parede de quartzo amorfo e r_0 é o raio neste mesmo local.

Por outro lado, tem-se o fluxo de calor para a parede de quartzo amorfo dada por

$$q''_{TS} = -k\left[\frac{\partial T}{\partial r}\right]_{r_0} = -k\frac{\dot{q}\,r_0^{\,2}}{4k}\left(-\frac{2r_0}{r_0^{\,2}}\right) = \frac{\dot{q}\,r_0}{2} \tag{4.6}$$

O mesmo fluxo também pode ser dado pela lei de resfriamento de Newton, ou seja:

$$q''_{TS} = h\left[T_M - T_{TS}\right] \tag{4.7}$$

sendo que T_M é a temperatura de mistura na solução tampão e é expressa por:

$$T_M = \frac{1}{A}\int_0^{r_0} T\left(r\right)2\pi r dr = \frac{1}{\pi r_0^{\,2}}\frac{\dot{q}\,r_0^{\,2}}{4k}2\pi\int_0^{r_0}\left(1-\frac{r^2}{r_0^{\,2}}\right)r dr + T_{TS} \tag{4.8}$$

Aplicando-se (4.8) e (4.7), resulta:

$$q''_{TS} = h\frac{\dot{q}}{2k}\left(\frac{1}{2}r_0^{\,2} - \frac{1}{4}r_0^{\,2}\right) = h\frac{\dot{q}}{2k}\frac{1}{4}r_0^{\,2} = h\frac{\dot{q}\,r_0^{\,2}}{8k} \tag{4.9}$$

E juntando-se (4.6) com (4.9), tem-se:

$$h\frac{\dot{q}\,r_0^{\,2}}{8k} = \frac{\dot{q}\,r_0}{2} \rightarrow h = \frac{4k}{r_0} = \frac{8k}{D} \tag{4.10}$$

onde D é o diâmetro interno do tubo capilar.

Finalmente, aplicando o valor obtido para h na relação do número de Nusselt, tem-se:

$$Nu = \frac{hD}{k} \rightarrow Nu = 8 \tag{4.11}$$

Ao aplicar-se este número de Nusselt na relação para obtenção de h e às demais variáveis valores comumente utilizados nas aplicações práticas com tubos capilares, tem-se:

$$h = \frac{Nu \cdot k}{D} = \frac{8 \times 0.628}{50 \times 10^{-6}} = 100480 \frac{W}{m^2 K} \tag{4.12}$$

Nota-se que o coeficiente de transferência de calor por convecção no interior do tubo capilar é bastante elevado nessas condições, promovendo praticamente um curto-circuito térmico entre a solução tampão e a parede interna do tubo capilar.

c3) Outra evidência que torna possível considerar a hipótese de transferência de calor puramente difusiva na solução tampão é notada ao observar um pico de um eletroferograma típico como o que aparece na figura que segue.

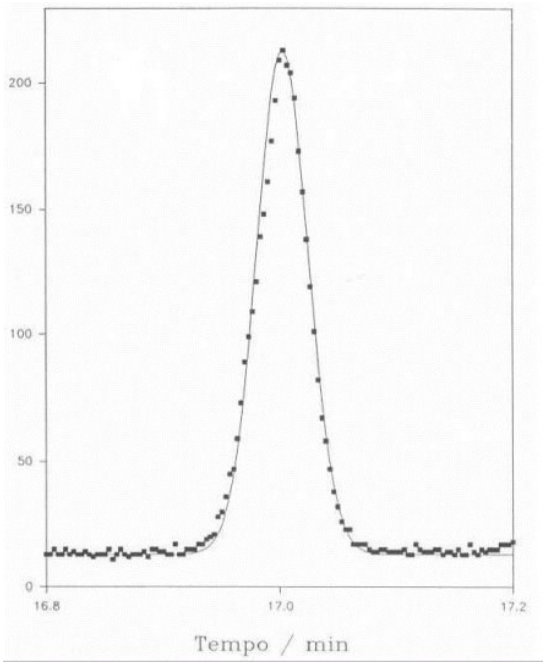


Figura 4.5 - Ampliação de um pico de um eletroferograma típico, onde o eixo das abscissas é o tempo [min] e das ordenadas é a florescência [V] (Kist, 1993).

Um pico como este surge quando um grupo de moléculas passa diante do detector. Este grupo de moléculas, para chegar até a detecção, percorre toda a extensão do tubo capilar, difundindo-se na solução tampão. Nota-se que a curva formada tem uma distribuição gaussiana, ou seja, algo bastante típico de um processo puramente difusivo. Sendo que as leis que descrevem a difusão de massa têm a mesma natureza das leis que descrevem a difusão de calor, na ausência de fenômenos convectivos importantes, tudo indica que ocorre um processo puramente difusivo também para o calor.

4.4. Modelo Matemático

Os casos são resolvidos utilizando o software de simulação numérica ANSYS CFX®. Para a solução do problema, são resolvidas a equação da conservação da massa, a equação da conservação da quantidade de movimento e a equação da energia. Para a aplicação do esquema numérico, é conveniente escrever as equações acima cintadas na forma de uma equação genérica. A forma generalizada da equação de conservação de uma variável genérica ϕ, em regime permanente, é:

$$\vec{\nabla}\cdot\left(\rho\overline{\phi}\overline{\vec{V}}\right)=\vec{\nabla}\cdot\left(\Gamma\vec{\nabla}\overline{\phi}\right)+\overline{S^{\phi}} \tag{4.13}$$

onde ϕ representa um campo de variáveis (conservação, velocidade, entalpia). O termo Γ é o coeficiente difusivo, que assume valores específicos em cada caso.

Para a equação da conservação da massa, tem-se $\Gamma=0$, $\phi=1$ e $S^{\phi}=0$, pois não há criação nem dissipação de massa.

Para a equação da quantidade de movimento, tem-se $\Gamma=\mu$ (viscosidade dinâmica, N.s/m^2), e $\phi=V$ (velocidade, m/s) $S^{\phi}=0$, pois o problema não assume convecção natural, somente convecção forçada.

Para a equação da energia, tem-se $\Gamma=k$ (condutividade térmica, W/mK), $\phi=h$ e $S^{\phi}=0$, pois o calor gerado na solução tampão é uma constante.

Busca-se também uma solução analítica de um caso simples (tubo capilar centrado no recobrimento) para a verificação do modelo para a simulação, sobretudo no que diz respeito ao parâmetro de independência de malha. Para tanto, a solução tampão do tubo capilar é considerada como possuindo uma fonte distribuída de geração de energia, sendo temperatura em qualquer posição no raio dada pela equação que segue.

$$T_T=\frac{q}{4\pi kL}\left(1-\frac{r^2}{R^2}\right)+T_{TS} \tag{4.14}$$

onde T_T é a temperatura em qualquer posição do raio [K], q é o calor transferido [W], k é a condutividade térmica do material [W/(mK)], L é o comprimento do tubo capilar [m], r é a posição ao longo do raio [m], R é o raio do cilíndrico formado pela solução tampão [m] e T_{TS} é a temperatura na interface solução tampão-parede de quartzo amorfo.

A dissipação de calor é considerada como sendo governada pela Lei de Ohm, ou seja,

$$q = V \cdot I \tag{4.15}$$

onde V é a tensão aplicada entre as extremidades do tubo capilar [V] e I é a corrente gerada na solução tampão [A].

Para as paredes cilíndricas do próprio tubo capilar e dos possíveis recobrimentos, o calor transferido é dado por

$$q = \frac{2\pi k L \Delta T}{ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)} \tag{4.16}$$

onde R_i e R_e são os raios das faces interna e externa (m) e ΔT é a diferença de temperatura entre estas faces, respectivamente.

Na face externa do tubo capilar (ou do recobrimento) tem-se como condição de contorno um valor para o coeficiente de transferência de calor por convecção (h) e o calor transferido para o exterior é dado pela Lei de Resfriamento de Newton, ou seja,

$$q = 2\pi R_e h L (T_e - T_\infty) \tag{4.17}$$

onde h é o coeficiente de transferência de calor por convecção [W/m^{2}K], T_e é a temperatura da superfície externa do tubo (ou do recobrimento) e T_∞ é a temperatura de um fluído externo de resfriamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Introdução

Os casos em estudo foram apresentados no capítulo anterior. Para a solução de uma configuração onde o tubo capilar se encontra posicionado concentricamente ao recobrimento cilíndrico (descrito no item 4.2.2), fez-se uso de ferramentas analíticas para validar os resultados de simulações numéricas e sobretudo para verificar sua independência de malha. Inicialmente, utilizando um algoritmo implementando o Método de Volumes Finitos (MVF) (Patankar, 1980) e escrito em FORTRAN, simula-se um caso onde o tubo capilar é posicionado excentricamente ao recobrimento. Como condição de contorno externa, é atribuído um valor para o coeficiente externo de transferência de calor por convecção (h). Em seguida, o mesmo caso é simulado utilizando o software de simulação numérica ANSYS CFX®. Além disso, utilizando tal software, simula-se também um escoamento de ar a diferentes velocidades em direção transversal aos tubos capilares. Este escoamento é responsável pelo resfriamento dos tubos nas situações em que se encontram sem recobrimento, com recobrimento cilíndrico e com recobrimento em forma de sanduíche. Para todos os casos, as dimensões do tubo capilar utilizado são de 350 μm de diâmetro externo, 50 μm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento. Obtêm-se os resultados em forma de gráficos e figuras com isotermas. As propriedades termofísicas dos materiais envolvidos na simulação encontram-se listadas em anexo, no final deste trabalho.

5.2. Resultado Analítico versus ANSYS CFX®

Neste item, utilizando as equações descritas no capítulo anterior e o software de simulação numérica ANSYS CFX®, resolve-se a distribuição de temperatura na seção transversal de um tubo capilar dotado de um recobrimento de pasta térmica. O objetivo é fazer uma comparação entre o resultado obtido analiticamente (exato) e aquele obtido por simulação. Pode-se analisar assim não apenas o resultado em si, mas também verificar a qualidade da malha utilizada no domínio simulado. A malha utilizada pelo software é do tipo não estruturada. A simulação foi realizada com os parâmetros mais comumente utilizados numa separação de moléculas:

- diâmetro do recobrimento: 2 mm;

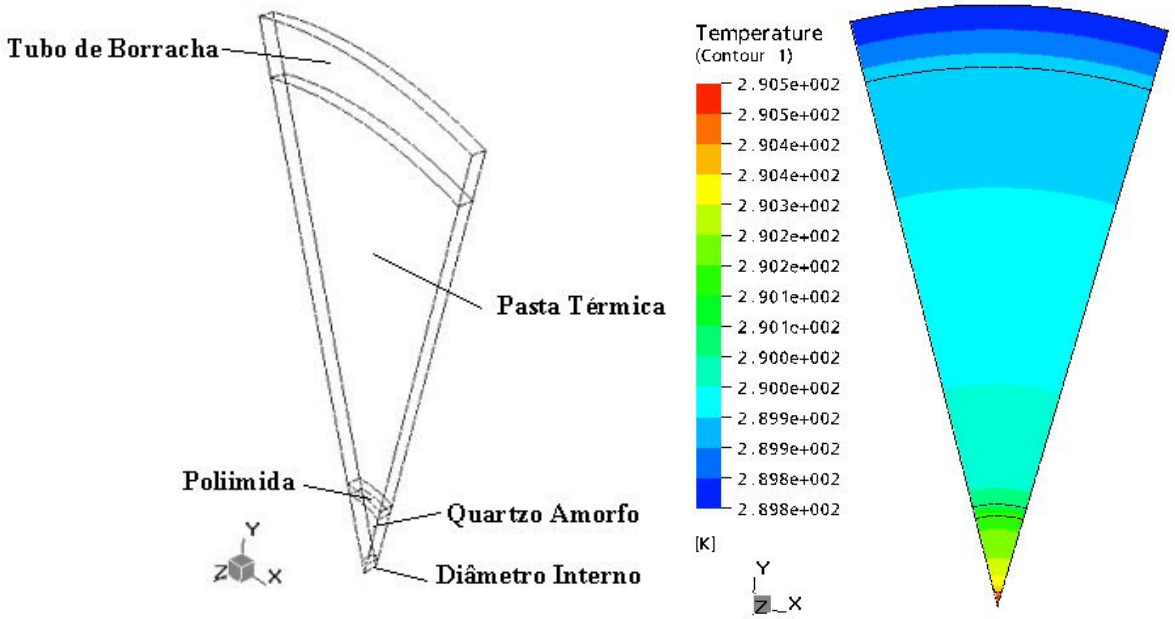
- coeficiente externo de transferência de calor por convecção (h): 100 W/(m^{2}K);
- potência dissipada na solução tampão: 0.5 W;
- temperatura externa de resfriamento: 15°C;

Os parâmetros relativos ao software são:

- tamanho das arestas dos tetraedros da malha: 2 a 100 μm;
- critério de convergência: 10^{-6}.

Com relação ao critério de convergência, o software ANSYS CFX® considera o erro relativo na conservação da massa nos volumes da malha entre iterações sucessivas. O valor de 10^{-6} é amplamente utilizado nos trabalhos científicos e simulações em geral.

A figura a seguir ilustra a geometria e os resultados da simulação na forma de isotermas.



(a) (b)

Figura 5.1 – Geometria do caso simulado (a) e distribuição de temperatura (b).

Como pode-se ver na figura acima, com a utilização de planos de simetria, foi simulada somente uma fatia do tubo capilar e do recobrimento. O ângulo empregado é de 30º, já que valores inferiores apresentaram problemas na geração da malha junto à linha de centro do tubo capilar, pois nesta região alguns volumes não foram construídos pelo gerador de malha. No diâmetro interno do tubo capilar (solução tampão) existe dissipação

de calor por efeito Joule, configurando uma fonte distribuída de geração, ao passo que na superfície externa do tubo de borracha é atribuído um valor para *h*, indicado nos parâmetros descritos acima.

Na figura seguinte, as curvas indicam o perfil e o nível da temperatura na espessura do tubo capilar e do recobrimento, para ambos os casos (simulado e calculado analiticamente). No gráfico também estão indicadas as regiões do tubo capilar e do recobrimento às quais pertence cada segmento das curvas de temperatura.

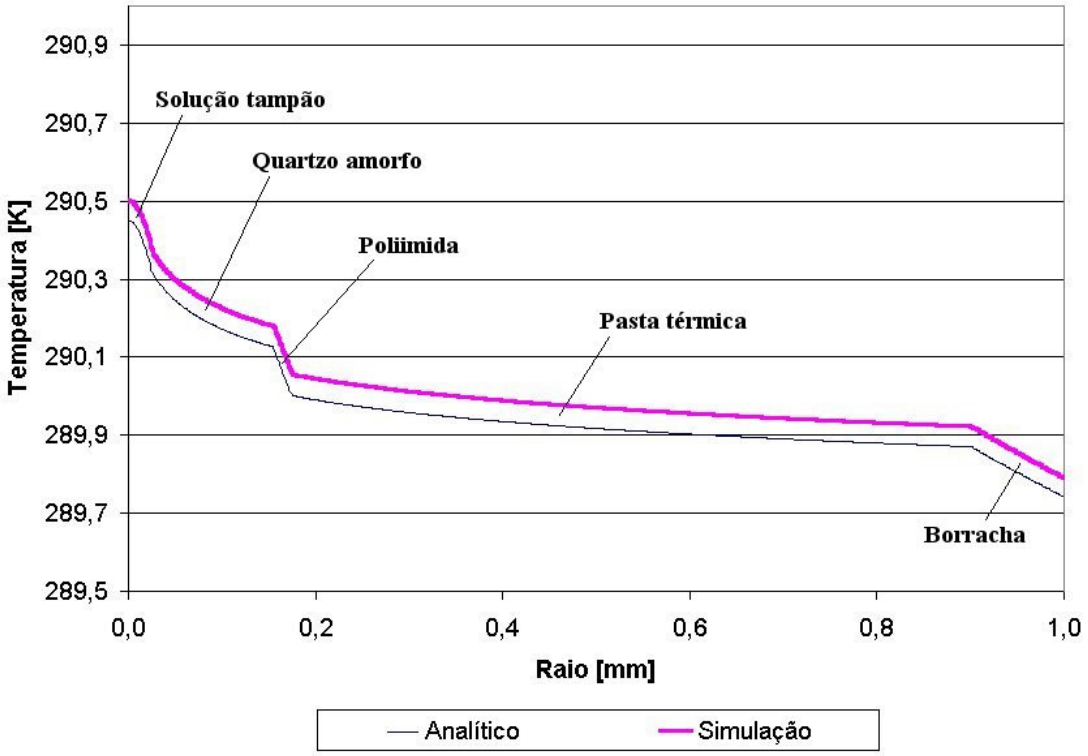


Figura 5.2 – Perfil de temperatura calculado analiticamente e simulado para as camadas do tubo capilar em estudo.

Nota-se, na figura acima, que o perfil de temperatura obtido analiticamente é muito próximo daquele obtido por simulação, exceto por um pequeno desvio que, em termos percentuais, é da ordem de 0,02%. Assim, como a solução por simulação está bem representando a solução analítica, verifica-se que a malha escolhida apresenta boa qualidade, podendo ser utilizada nas demais simulações.

Aproveitando o enfoque analítico da solução, pode-se verificar o valor do raio crítico para o recobrimento utilizando os parâmetros descritos no início deste item. O raio crítico, neste caso, é o valor do raio do recobrimento em que ocorre a otimização da transferência de calor da solução tampão para o exterior do tubo capilar. Variando o raio do recobrimento, chega-se ao resultado ilustrado no gráfico da figura seguinte.

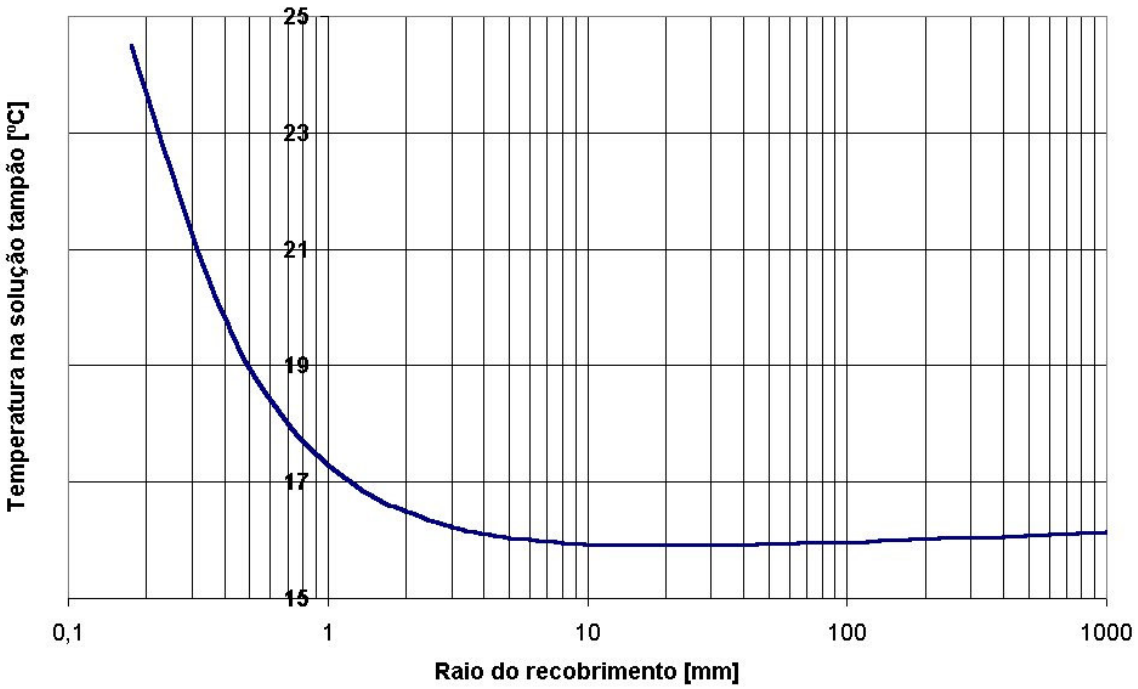


Figura 5.3 – Curva ilustrando o valor do raio crítico para recobrimentos cilíndricos

Nota-se, então, que para um raio do recobrimento de aproximadamente 10 mm, a temperatura na solução tampão alcança um mínimo. Para raios acima deste valor, a espessura do recobrimento passa a funcionar como um isolante térmico, não fazendo sentido sua utilização.

5.3. Tubo Capilar Excêntrico ao Recobrimento

No item anterior, a distribuição de temperatura foi obtida considerando o tubo capilar estivesse concêntrico ao recobrimento cilíndrico. Contudo, esta condição não pode ser assegurada na construção do conjunto, podendo o tubo capilar eventualmente ficar posicionado de forma excêntrica. Nesta configuração, o resfriamento não se dá de forma simétrica no tubo capilar. A assimetria no resfriamento pode provocar assimetria no perfil

de temperatura da solução tampão, provocando gradientes térmicos indesejáveis e que podem comprometer a qualidade no resultado da separação de moléculas, isso devido à possíveis variações na viscosidade e na massa específica da solução. Desta forma, é interessante verificar o quanto é significativa esta assimetria. Para tanto, implementou-se um aplicativo em FORTRAN utilizando o Método dos Volumes Finitos (MVF). Foi simulada somente a metade da seção transversal do conjunto tubo capilar-recobrimento, pois verificou-se a presença de uma linha de simetria, como ilustra a figura que segue.

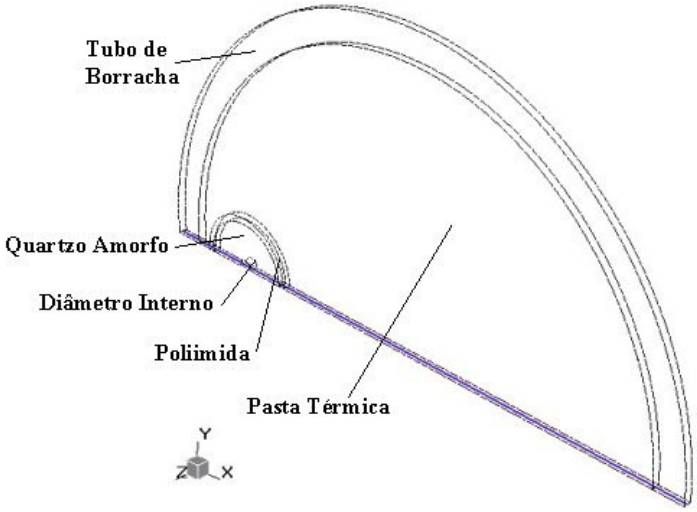
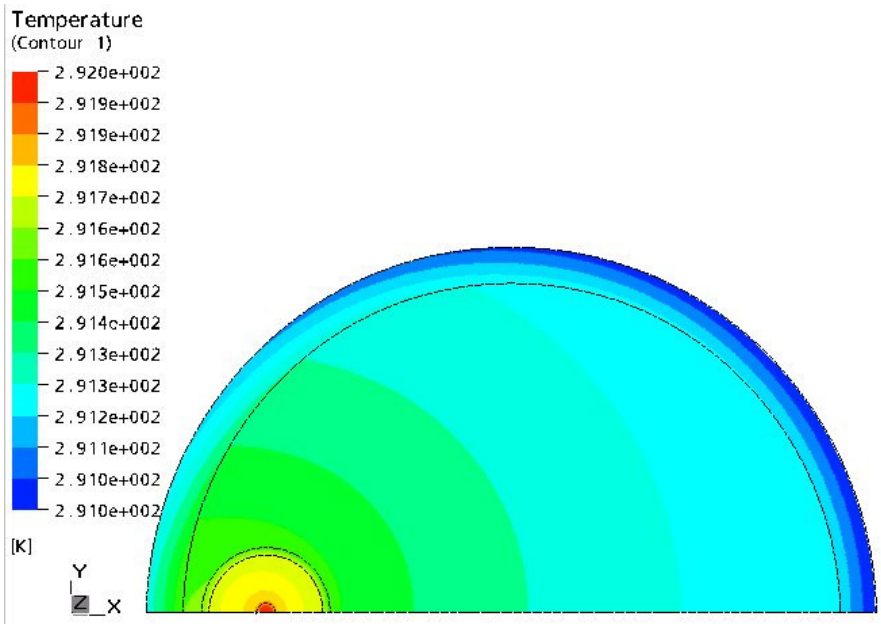


Figura 5.4 – Geometria simulada para um tubo capilar excêntrico a seu recobrimento cilíndrico. A linha da base é a linha de simetria.

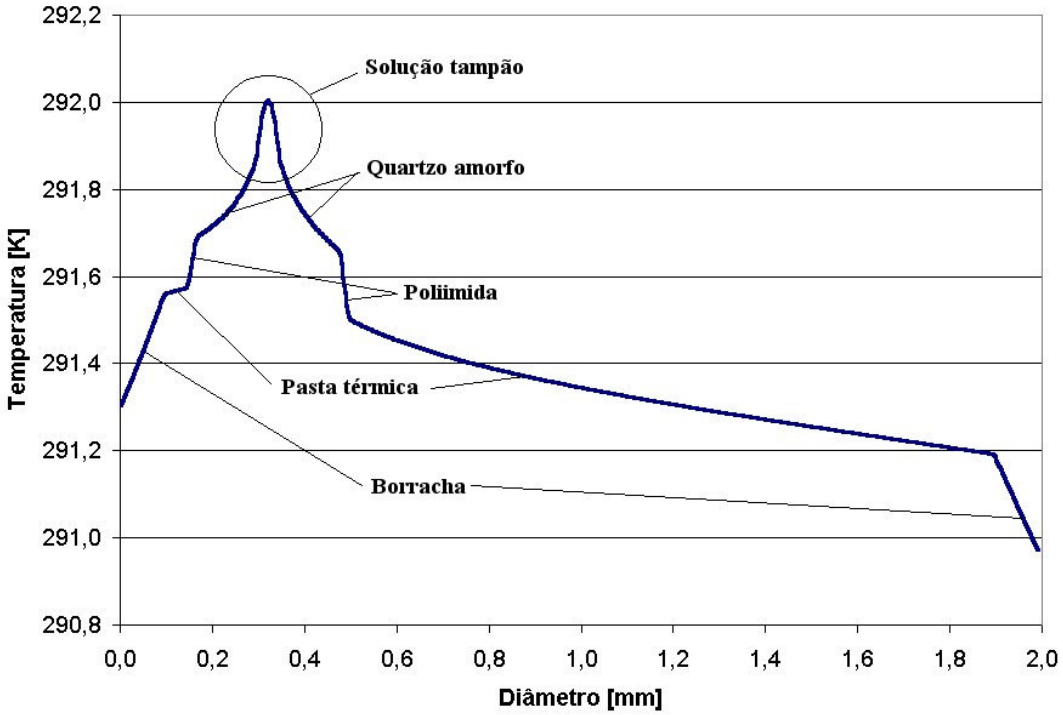
Embora a geometria semicircular sugerisse a utilização de uma malha polar, optou-se pela utilização de uma malha em coordenadas cartesianas para facilitar a colocação do tubo capilar em posição excêntrica. Embora as interfaces entre os diferentes materiais não ficassem suavizadas devido à utilização de malha cartesiana, este aspecto não apresenta problemas significativos pelo fato de, neste caso, ser resolvida somente a difusão de calor. A malha utilizada é de 250×500 e o critério de convergência é 10^{-6}.

Posteriormente, o mesmo problema foi resolvido utilizando o software ANSYS CFX®. Foram utilizados planos de simetria para possibilitar a simulação bidimensional. Os parâmetros para ambas as simulações são idênticos àqueles utilizados no caso do item anterior. O desvio percentual entre os resultados obtidos pelas duas formas de solução foi de 0.14%. Na figura a seguir, são ilustradas as isotermas no domínio simulado e o perfil de

temperatura sobre a linha de simetria, com indicação das regiões do conjunto às quais pertencem os segmentos da curva.



(a)



(b)

Figura 5.5 – Campo de temperaturas (a) e perfil de temperatura sobre a linha de simetria para o caso do tubo capilar excêntrico ao recobrimento cilíndrico.

É possível notar que, mesmo com o tubo capilar praticamente encostado à parede interna do tubo de borracha do recobrimento, o perfil de temperatura da solução tampão é praticamente simétrico. Contudo, o nível de temperatura é um pouco mais elevado na solução tampão (cerca de 1,5 K) quando comparado com aquele do item anterior (tubo capilar concêntrico). Este fato provavelmente se deve a uma diminuição na eficiência de dissipação do calor provocada pela assimetria no resfriamento.

5.4. Simulações com Escoamento Externo e Recobrimentos Cilíndricos

Nesta seção são apresentados os mais importantes resultados obtidos neste trabalho. Procurou-se simular algumas das situações mais típicas de uma análise por Eletroforese Capilar para conhecer os níveis de temperatura no interior do tubo capilar, sobretudo na solução tampão, com base no estabelecimento de condições externas de resfriamento. A tensão elétrica típica aplicada entre as extremidades do tubo capilar é de 20 kV, provocando o surgimento de uma corrente elétrica cujo valor típico é de 25 μA na solução tampão (Kist, 1993). Como comentado anteriormente, estes dois fatores são responsáveis pela dissipação de calor por Efeito Joule, que no caso tem o valor de 0,5 W para um tubo capilar de 50 cm de comprimento e 50 μm de diâmetro interno. O valor do calor dissipado pode variar de acordo com a tensão elétrica aplicada e a composição da solução tampão. Assim simulou-se também para mais dois níveis de dissipação de calor: 0,25 W e 1W para o mesmo tubo capilar.

Para cada um dos três valores de calor dissipado, simulou-se o tubo capilar em três situações: num primeiro caso, sem recobrimento; num segundo caso, com um recobrimento cilíndrico composto por pasta térmica e por um tubo de borracha de 2mm de diâmetro e, num terceiro caso, o recobrimento possui 3mm de diâmetro. Como verificado no item que trata da posição do tubo capilar no recobrimento, uma posição excêntrica não compromete significativamente o gradiente de temperatura, sendo possível considerá-lo concêntrico ao recobrimento. Para todas as simulações, é utilizado ar como fluido de resfriamento a uma temperatura de 15°C.

Os casos foram simulados com o software ANSYS CFX®. O tubo capilar é disposto transversalmente ao escoamento de ar, tendo-se assim a garantia de que o ar que chega a

qualquer região ao longo de seu comprimento possua a mesma temperatura. A figura a seguir ilustra a geometria utilizada para a simulação de um tubo capilar sem recobrimento.

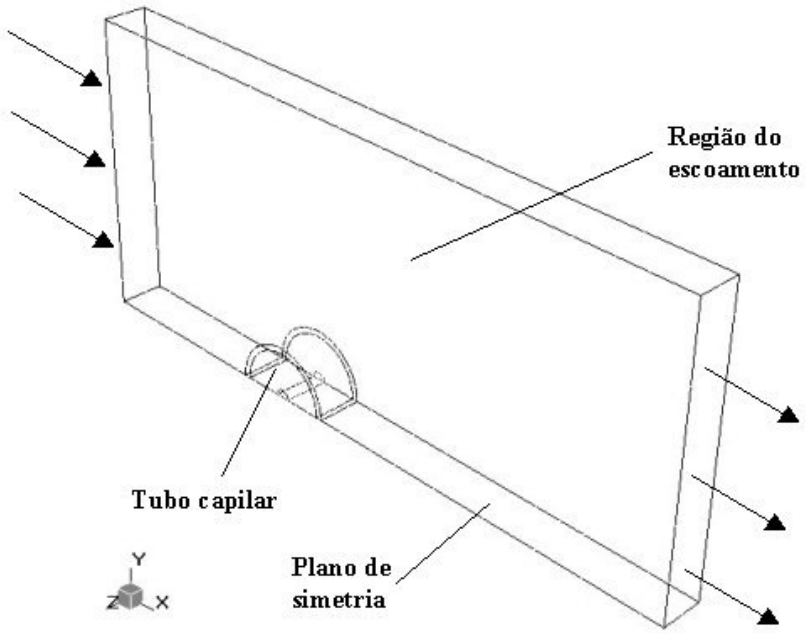


Figura 5.6 – Geometria para a simulação de um tubo capilar sem recobrimento exposto a um escoamento transversal de ar de resfriamento.

Na figura acima, os planos laterais são de simetria, fazendo com que o problema possa ser tratado bidimensionalmente. O plano de simetria do fundo divide o tubo capilar ao meio. As setas indicam a direção e sentido do escoamento (entrando e saindo do domínio simulado). Para simular a turbulência em todos os casos deste ponto até o final do trabalho, foi escolhido o modelo k-ε, por ser o mais utilizado na literatura e que resolve bem escoamentos como o descrito aqui. A figura seguinte ilustra a malha utilizada para este caso mais simples.

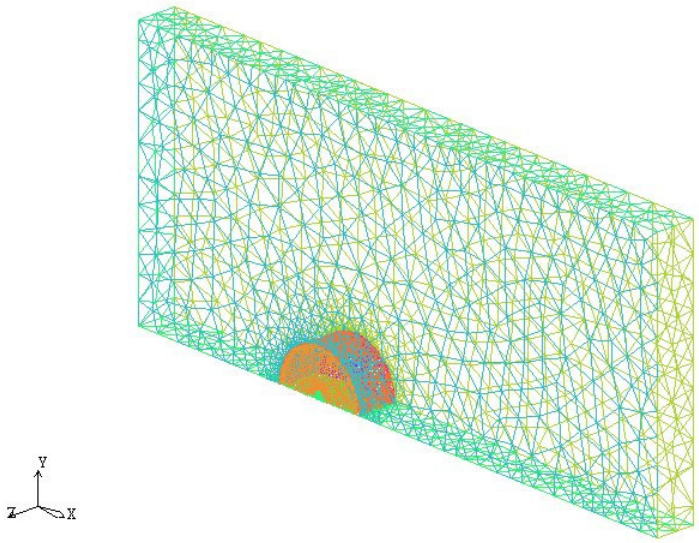


Figura 5.7 – Malha utilizada para a simulação de um tubo capilar sem recobrimento exposto a um escoamento transversal.

Como comentado anteriormente, a malha é não estruturada e os volumes possuem a forma de tetraedros. Junto à superfície externa do tubo capilar, há um refinamento desta malha tetraédrica e, além disso, pode-se optar pela implementação de camadas ainda mais finas formadas por prismas, como mostra a figura a seguir.

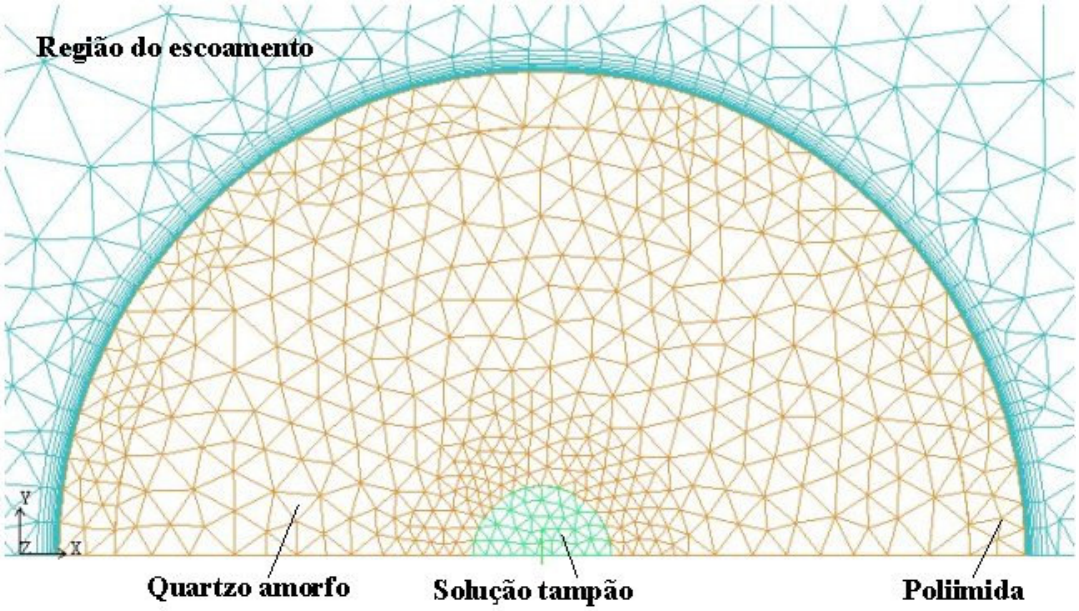


Figura 5.8 – Detalhe da malha ilustrando o refinamento e a malha prismática.

Na figura acima são indicadas as diferentes regiões da malha. Nota-se, junto à superfície externa da camada de poliimida, a presença da malha prismática. Ela é composta por volumes em forma de prismas triangulares cuja altura é a distância entre as linhas consecutivas do contorno, como pode ser visto na figura. Sua utilização é recomendada em interfaces líquido-sólido para melhor resolver a camada limite do escoamento junto à superfície sólida. No caso específico da figura acima, a camada prismática possui uma altura total de 8 μm e é composta por 12 camadas de prismas. A razão de refinamento é de 1,3, ou seja, a partir da primeira, cada camada possui altura igual a 1,3 vezes a altura da camada anterior.

Como comentado acima, fez-se uma série de simulações experimentado variações na velocidade do escoamento, no diâmetro do recobrimento e na magnitude do calor dissipado na solução tampão. Como a colocação do recobrimento cilíndrico aumenta o espaço utilizado pela parte sólida no domínio simulado, a região do escoamento também foi aumentada proporcionalmente mas mantendo os parâmetros de malha. Com a variação desses parâmetros, observou-se o comportamento da temperatura no centro do tubo capilar, ou seja, na solução tampão, sendo ela a região de maior interesse neste estudo. Os gráficos das figuras a seguir trazem os resultados desta série de simulações.

Na figura seguinte estão ilustrados os resultados de simulações buscando o valor da temperatura no centro do tubo capilar quando a taxa de dissipação de calor é de 0,25 W.

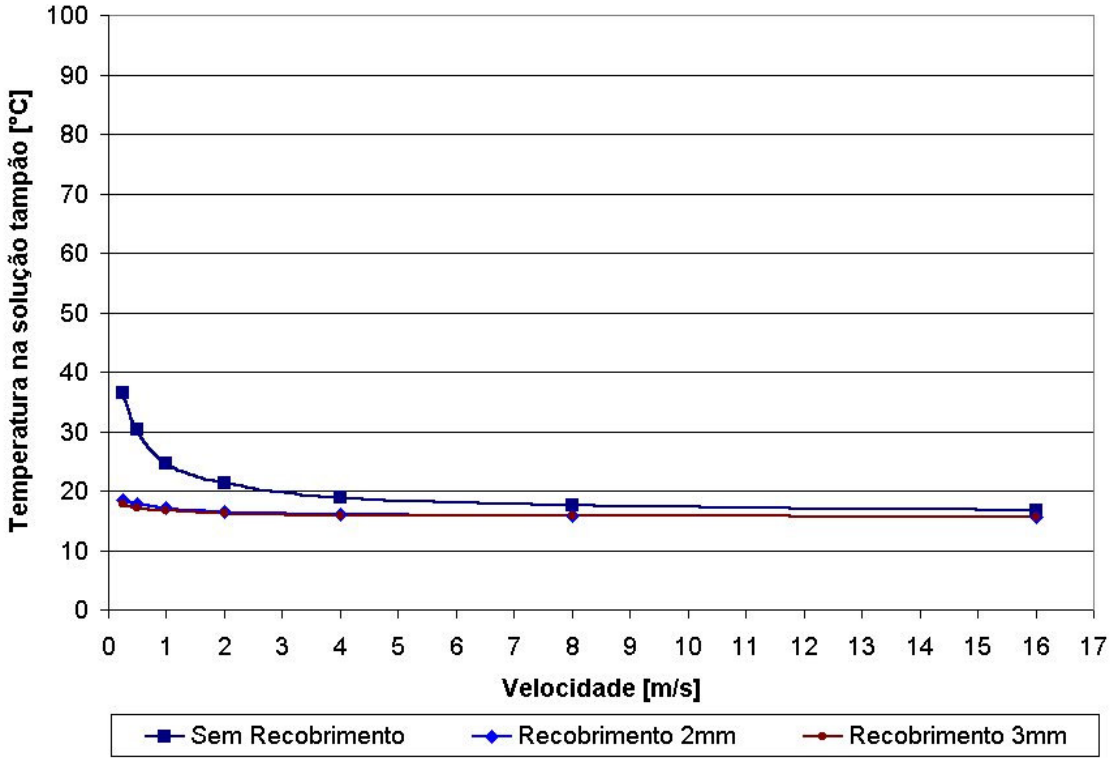


Figura 5.9 – Temperatura na solução tampão com a variação da velocidade de escoamento do ar de resfriamento e da espessura do recobrimento para uma taxa de dissipação de calor de 0,25 W.

As curvas da figura acima representam as três diferentes condições de recobrimento do tubo capilar (sem recobrimento, com recobrimento de 2 e 3mm de diâmetro), graficadas ao longo de uma variação da velocidade do ar de resfriamento de 0,25 a 16 m/s. Nota-se que, para baixas velocidades (0,25 m/s), a temperatura na solução tampão do tubo capilar sem recobrimento aumenta bastante com relação à temperatura do ar de resfriamento (15°C). Como discutido no capítulo 2, a resolução de uma separação de moléculas é prejudicada com este aumento de temperatura, mas ainda é factível operar nessas condições. Com recobrimento, devido ao aumento da superfície de transferência de calor, os níveis de temperatura são bastante menores, tornando melhor a resolução da separação de moléculas. Para velocidades mais elevadas, a temperatura no centro do tubo capilar tende ao mesmo valor para as diferentes situações de recobrimento. Contudo, para atingir

velocidades maiores no escoamento de ar de resfriamento, é necessária a utilização de equipamentos mais potentes do que, por exemplo, pequenos ventiladores.

Trata-se agora, na figura seguinte, das simulações considerando uma dissipação de calor na solução tampão de 0,5 W.

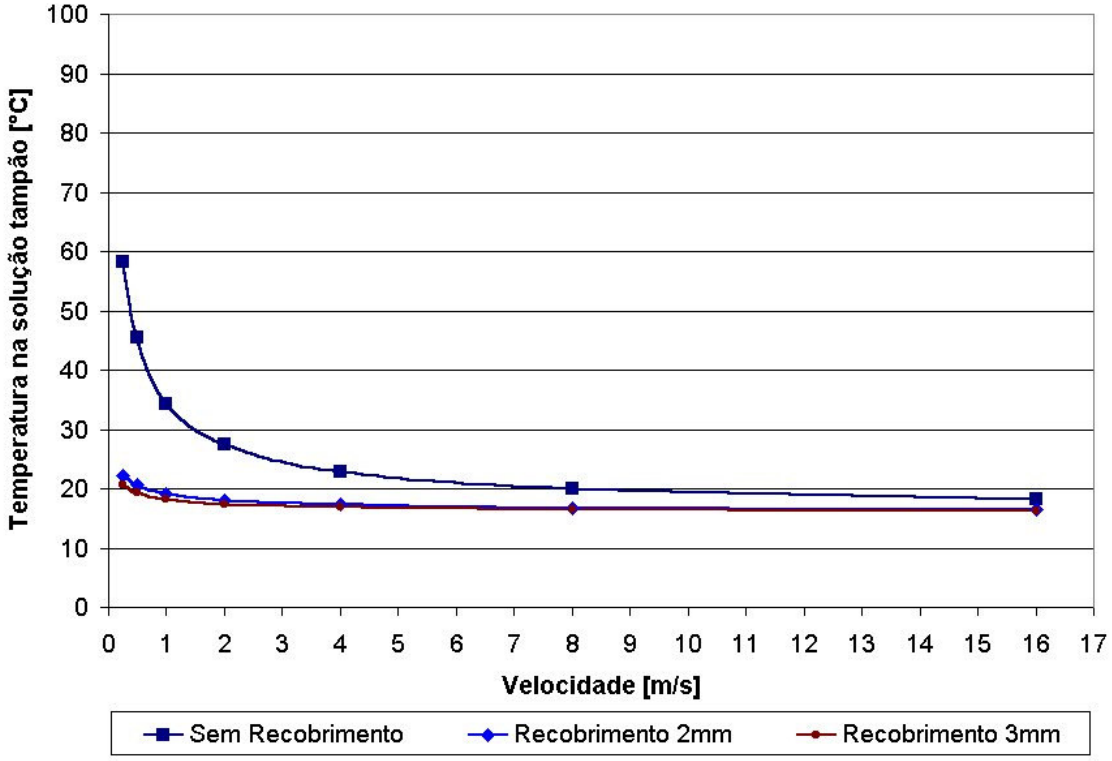


Figura 5.10 – Temperatura na solução tampão com a variação da velocidade de escoamento do ar de resfriamento e da espessura do recobrimento para uma taxa de dissipação de calor de 0,5W.

Nota-se agora uma temperatura ainda maior para o tubo capilar sem recobrimento exposto a baixas velocidades do ar de resfriamento. Neste caso, para a separação de alguns tipos de moléculas, já é impraticável operar nessas condições.

É feita agora outra série de simulações considerando uma dissipação de calor ainda maior: 1 W.

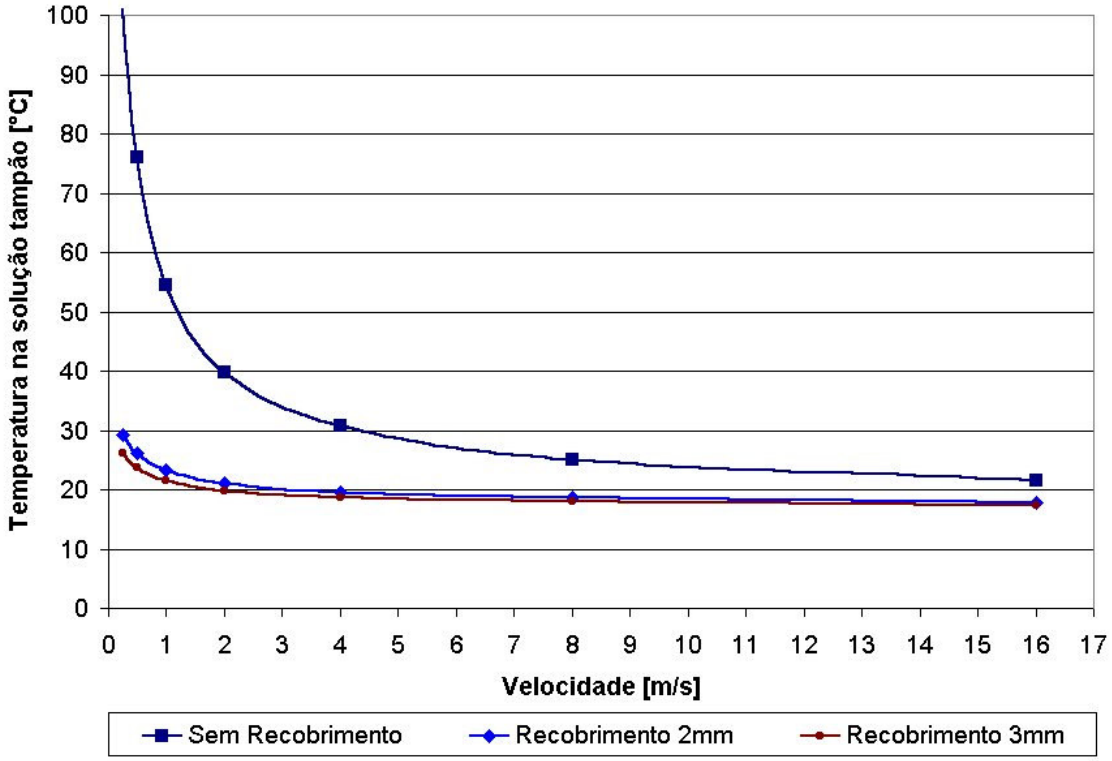


Figura 5.11 – Temperatura na solução tampão com a variação da velocidade de escoamento do ar de resfriamento e da espessura do recobrimento para uma taxa de dissipação de calor de 1 W.

A solução tampão é composta basicamente por água e, no interior do tubo capilar, a pressão é praticamente a atmosférica. Assim, nota-se na figura acima que, para o tubo capilar sem recobrimento e exposto ao escoamento com velocidades da ordem de 0,25 m/s, ocorre troca de fase. Quando isso acontece, surgem bolhas de vapor no interior do tubo capilar, interrompendo a corrente elétrica e destruindo a organização do escoamento eletroosmótico, o que inviabiliza completamente a separação de moléculas e, além disso, pode degradar a amostra em análise.

Para os tubos capilares com recobrimento, observa-se que a temperatura se mantém relativamente baixa, mesmo em baixas velocidades do escoamento de ar. Nota-se ainda que não faz sentido operar em velocidades elevadas (acima de 3 ou 4 m/s), pois isso não reverte numa taxa significativa de diminuição de temperatura.

A tabela abaixo traz os valores numéricos que formam os gráficos das três figuras acima. É importante ilustrar os resultados também desta forma para que o leitor tenha uma informação mais precisa caso deseje comparar com possíveis resultados de outros estudos os de seus próprios.

Tabela 5.1 – Resultados utilizados nos gráficos das figuras 5.9, 5.10 e 5.11

a) Potência dissipada: 0,25 W

	Temperaturas na solução tampão (°C)		
Velocidade (m/s)	Sem recobrimento	Recobrimento 2mm	Recobrimento 3mm
0,25	36,56	18,57	17,81
0,5	30,26	17,81	17,16
1	24,63	17,09	16,62
2	21,21	16,5	16,19
4	18,96	16,14	15,93
8	17,53	15,9	15,74
16	16,64	15,7	15,59

b) Potência dissipada: 0,5 W

	Temperaturas na solução tampão (°C)		
Velocidade (m/s)	Sem recobrimento	Recobrimento 2mm	Recobrimento 3mm
0,25	58,15	22,15	20,63
0,5	45,54	20,63	19,33
1	34,28	19,17	18,24
2	27,43	18,1	17,38
4	22,92	17,28	16,87
8	20,08	16,8	16,49
16	18,28	16,41	16,19

c) Potência dissipada: 1 W

	Temperaturas na solução tampão (°C)		
Velocidade (m/s)	Sem recobrimento	Recobrimento 2mm	Recobrimento 3mm
0,25	101,33	29,3	26,26
0,5	76,11	26,26	23,67
1	54,59	23,35	21,47
2	39,85	20,99	19,76
4	30,85	19,57	18,75
8	25,15	18,6	17,98
16	21,57	17,82	17,38

Os resultados expressos acima são, em última análise, provindos de uma configuração já conhecida e estudada, ou seja, de um escoamento transversal e externo a um tubo. A diferença é que, neste caso, o tubo tem dimensões menores do que normalmente se encontra. A fim de comparação e de, mais uma vez, verificação da qualidade da malha, pode-se obter o valor do coeficiente de transferência de calor por convecção do lado externo do tubo utilizando os parâmetros e resultados das simulações e também fazendo uso de correlações, para essa geometria, encontradas na literatura (Incropera et al, 1998). Toma-se, aleatoriamente, os valores de uma das simulações realizadas, como por exemplo, o caso onde a potência dissipada é de 0,5 W, a velocidade do escoamento é de 4 m/s e o capilar encontra-se com um recobrimento de 3 mm de diâmetro. Como pode ser verificado nas tabelas acima, a temperatura na solução tampão para esta situação é de 16,87°C. A figura que segue ilustra o perfil de temperatura na seção transversal do caso mencionado.

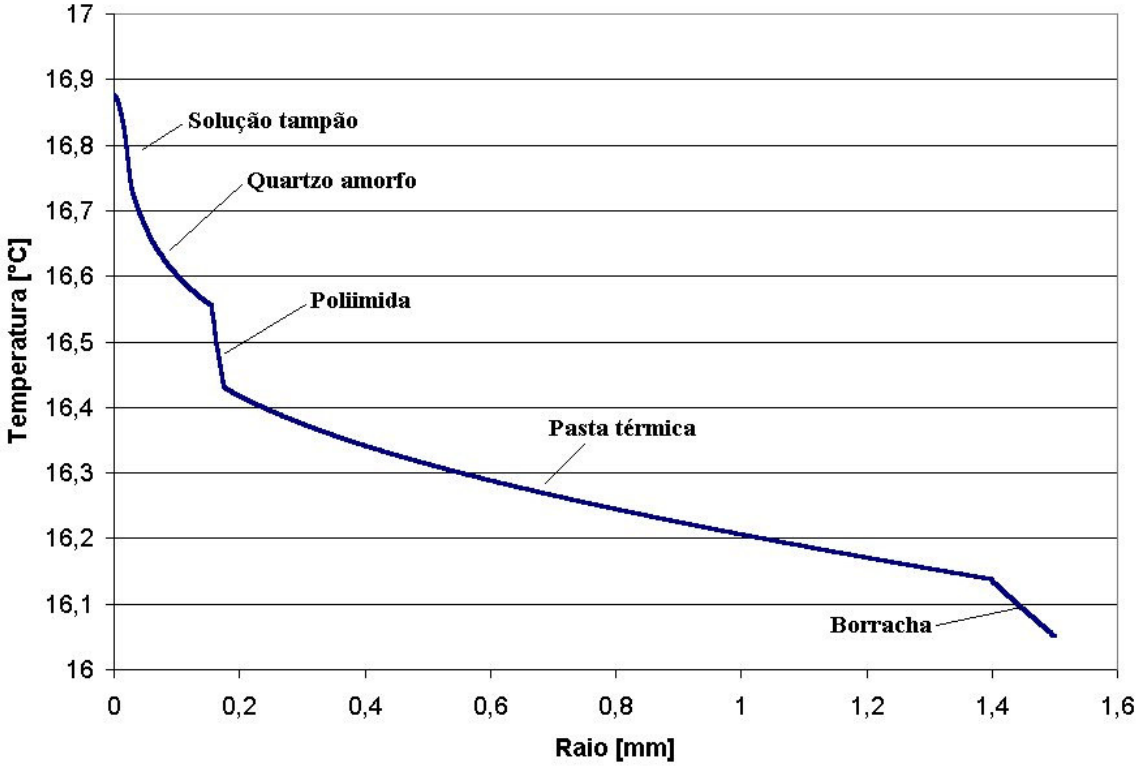


Figura 5.12 – Perfil de temperatura ao longo do raio de um tubo capilar com recobrimento de diâmetro de 3 mm submetido a um escoamento transversal de 4 m/s de velocidade e com taxa de dissipação de calor de 0,5 W.

Como pode ser visto na figura acima, a temperatura na superfície externa do tubo capilar (superfície do tubo de borracha) é de aproximadamente 16,05°C. Assim, utilizando a lei de resfriamento de Newton, temos todos os dados para estimar um coeficiente médio de transferência de calor por convecção.

$$\overline{h} = \frac{q}{\pi DL\left(T_{\sup} - T_{\infty}\right)} = \frac{0,5}{0,003 \times 0,5 \times \pi \times (16,05 - 15)} = 101,05 \frac{W}{m^2 K} \qquad (5.1)$$

Com a velocidade do escoamento (4 m/s) e o diâmetro característico (3 mm), avalia-se o número de Reynolds com a viscosidade cinemática (ν) obtida em T_{∞}.

$$\mathrm{Re} = \frac{vD}{\nu} = \frac{4 \times 0,003}{14,82 \times 10^{-6}} = 809,7 \tag{5.2}$$

Aplicando-se a correlação de Zhaukauskas com as constantes C=0,51, m=0,5 e n=0,37 obtidas através de tabelas na literatura (Incropera et al, 1998) com base no número de Reynolds.

$$\overline{Nu} = \ddot{C}\,\mathrm{Re}_D^m\,\mathrm{Pr}^n \left(\frac{\mathrm{Pr}}{\mathrm{Pr}_{\sup}}\right)^{1/4} \tag{5.3}$$

$$\overline{Nu} = = 0,51 \times (809,7)^{0,5} \times (0,7101)^{0,37} \times \left(\frac{0,7101}{0,709}\right)^{1/4} = 12,78 \tag{5.4}$$

Todas as propriedades são avaliadas na temperatura T_∞, exceto Pr_{sup}, avaliada na temperatura da superfície. Com o número de Nusselt obtido, tem-se condições de avaliar o coeficiente médio de transferência de calor por convecção segundo a correlação em questão.

$$\overline{h} = \frac{\overline{Nu} \times k}{D} = \frac{12,78 \times 25,34 \times 10^{-3}}{0,003} = 107,9 \frac{W}{m^2 K} \tag{5.5}$$

Obtêm-se um desvio de 6,3% com relação ao resultado dado pela lei de resfriamento de Newton.

Foi testada também a correlação de Churchill (Bejan, 1995) para o mesmo caso com as propriedades avaliadas na temperatura de filme ($(T_\infty + T_{\sup})/2$).

$$\overline{Nu} = 0,3 + \frac{0,62\,\mathrm{Re}_D^{1/2}\,\mathrm{Pr}^{1/3}}{\left[1 + (0,4/\mathrm{Pr})^{2/3}\right]1/4} \left[1 + \left(\frac{\mathrm{Re}_D}{282000}\right)^{5/8}\right]^{4/5} \tag{5.6}$$

$$\overline{Nu} = 0,3 + \frac{0,62 \times (809,7)^{1/2}\,(0,707)^{1/3}}{\left[1 + (0,4/0,707)^{2/3}\right]1/4} \left[1 + \left(\frac{809,7}{282000}\right)^{5/8}\right]^{4/5} = 14,4 \tag{5.7}$$

Da mesma forma que anteriormente, tem-se:

$$\overline{h} = \frac{\overline{Nu} \times k}{D} = \frac{14,4 \times 25,34 \times 10^{-3}}{0,003} = 121,6 \frac{W}{m^2 K} \tag{5.8}$$

Com esta correlação, o desvio foi de 16,9% com relação ao resultado dado pela lei de resfriamento de Newton.

Uma terceira correlação ainda foi testada (Hilpert) com as constantes C=0,683 e m=0,466 obtidas em tabelas na literatura (Incropera et al, 1998) com base no número de Reynolds e as propriedades avaliadas na temperatura de filme.

$$\overline{Nu} = C \operatorname{Re}_D^m \operatorname{Pr}^{1/3} = 0,683 \times (809,7)^{0,466} \times \left(0,707\right)^{1/3} = 13,8 \tag{5.9}$$

obtendo-se:

$$\overline{h} = \frac{\overline{Nu} \times k}{D} = \frac{13,8 \times 25,34 \times 10^{-3}}{0,003} = 116,6 \frac{W}{m^2 K} \tag{5.10}$$

e um desvio de 13,3% com relação relação ao resultado dado pela lei de resfriamento de Newton.

Considerando-se que nas correlações apresentadas na literatura (Incropera et al, 1998 e Bejan, 1995) não se pode esperar uma incerteza melhor que 20%, vê-se que o desvio do resultado obtido no caso simulado é inferior a esta margem para qualquer uma das três correlações testadas. Esse fato indica que a malha escolhida tem uma relativamente boa qualidade para descrever o fenômeno.

5.5. Sistema Multicapilar

Dependendo da aplicação, às vezes é preferível utilizar vários tubos capilares em paralelo numa máquina de Eletroforese Capilar. Como cada tubo é capaz de analisar uma amostra, um arranjo de, por exemplo, 8 tubos capilares pode analisar 8 amostras de uma só vez. Assim, como exposto no capítulo anterior, busca-se simular os níveis de temperatura

quando vários tubos capilares são dispostos entre duas placas de material dielétrico (vidro, por exemplo) numa configuração de sanduíche. Para o resfriamento, este arranjo é exposto a um escoamento de ar externo às placas e transversal à direção dos tubos. Neste caso, as placas aumentam a superfície de troca de calor, facilitando o resfriamento.

Como no caso do recobrimento cilíndrico, realizam-se as simulações utilizando tubos capilares de 350 μm de diâmetro externo e 50 μm de diâmetro interno. São dispostos a uma distância de 1 mm entre si, correspondendo a situação de máxima densidade de montagem na prática. Este espaço é preenchido por pasta térmica ou cola epoxi. As placas possuem 1 mm de espessura.

Como os tubos capilares são idênticos, na geometria simulada faz-se uso de planos de simetria considerando somente um tubo, ou melhor, metade dele, como ilustrado na figura seguinte. Planos paralelos verticais de simetria são postos a meio distância entre tubos vizinhos, assim como um plano horizontal divide o tubo capilar ao meio, uma vez que a metade inferior é idêntica. Na parte de cima, é simulado um pequeno "túnel de vento" que extrai calor da superfície da placa de vidro. As condições de turbulência, camada limite completamente desenvolvidada e velocidade são dadas na entrada deste túnel.

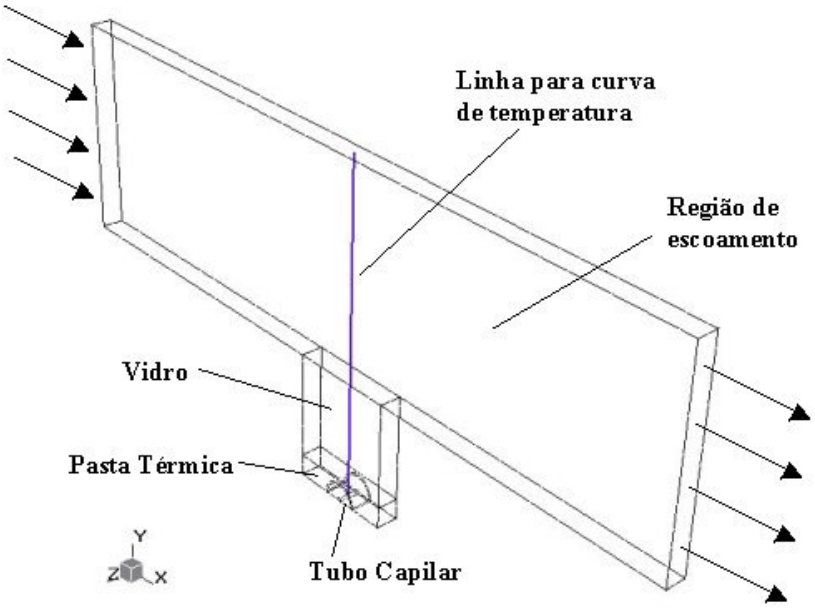


Figura 5.13 – Geometria simulada para um arranjo multicapilar exposto a um escoamento transversal de ar.

É considerada na simulação uma porção de uma das placas de vidro. Sua superfície é exposta a um escoamento transversal para a retirada do calor provindo do tubo capilar, como indicado pelas setas na figura anterior. Utilizam-se parâmetros médios para a simulação, para facilitar a comparação com os resultados do recobrimento cilíndrico, como segue:

- potência dissipada na solução tampão de cada tubo capilar: 0.5 W;
- velocidade e temperatura do escoamento de ar: 2 m/s e 15°C;

Os parâmetros relativos ao software são:

- tamanho das arestas dos tetraedros da malha: 2 a 100 μm;
- critério de convergência: 10^{-6}.

A figura que segue ilustra a distribuição de temperatura através de algumas isotermas na parte sólida do domínio simulado.

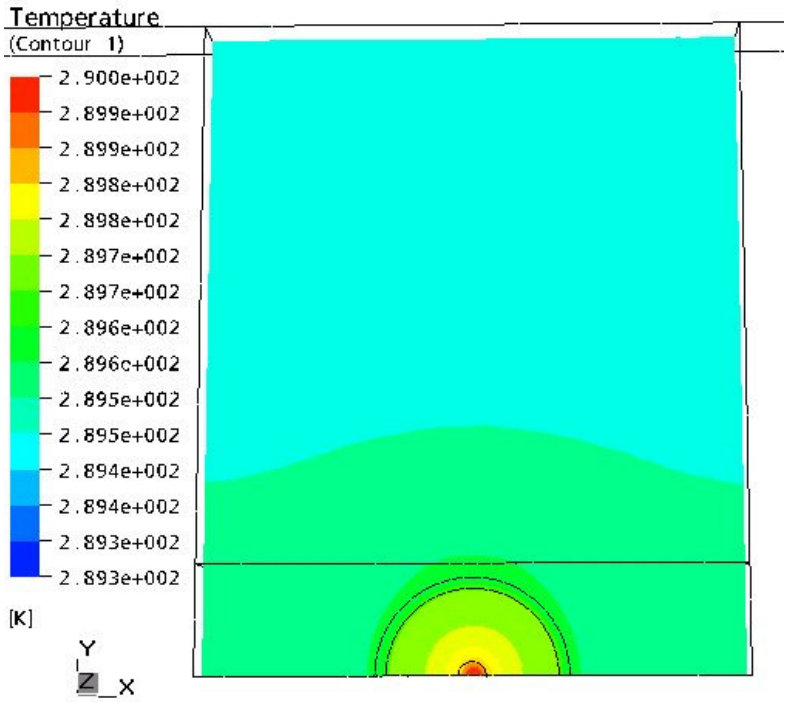


Figura 5.14 – Distribuição de temperatura na espessura do tubo capilar, da pasta térmica e da placa de vidro no arranjo multicapilar.

Os lados direito, esquerdo e inferior da figura acima são planos de simetria.

É realizada também uma simulação onde a pasta térmica de preenchimento é substituída por cola epoxi. Este material, depois de seco, possibilita uma maior rigidez no

conjunto de tubos capilares. Na figura seguinte, as curvas indicam a distribuição de temperatura ao longo da "Linha para curva de temperatura", indicada na figura 5.13. Estão representados os perfis de temperatura ao utilizar pasta térmica e cola epoxi.

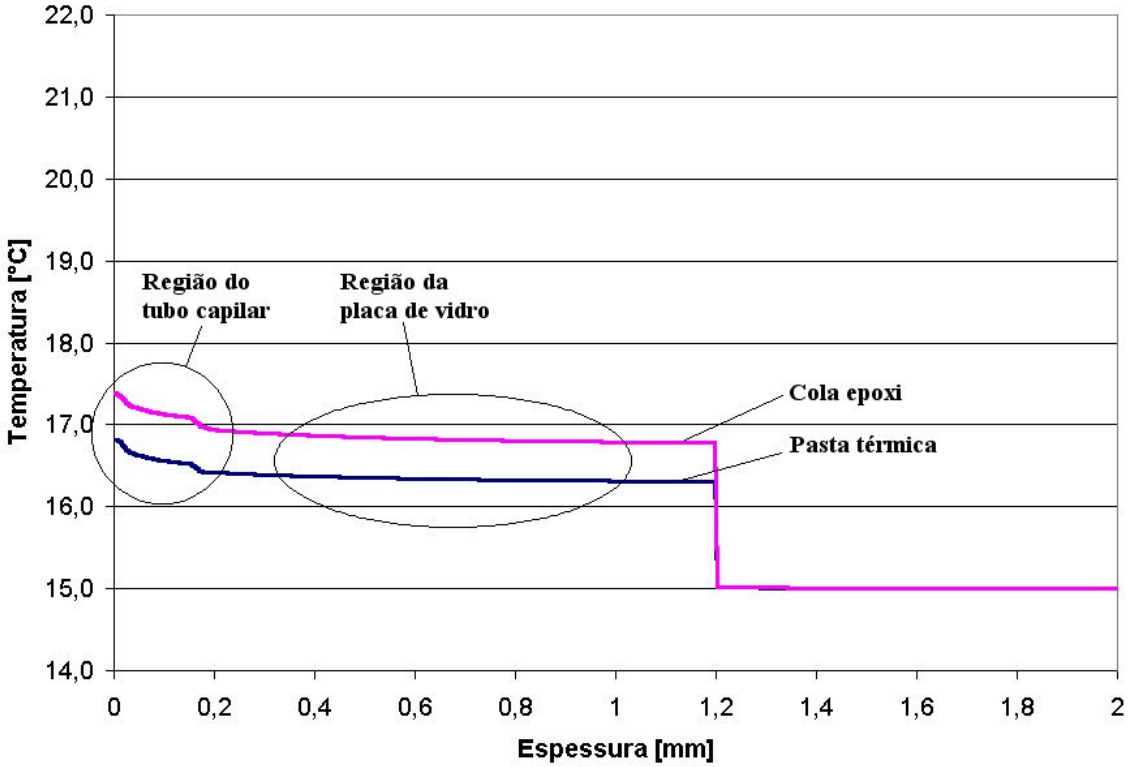
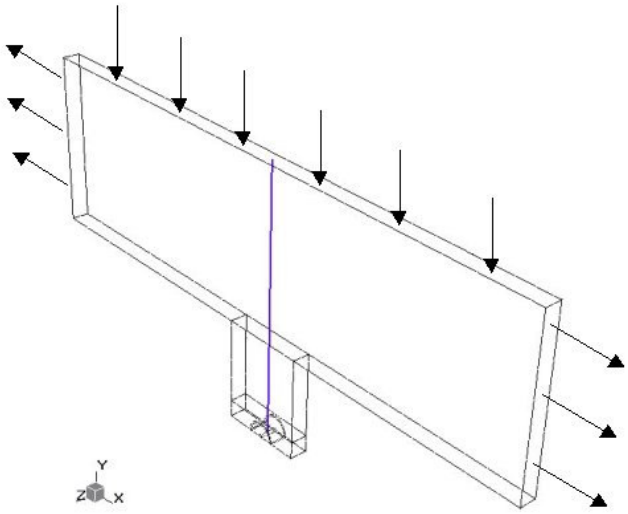


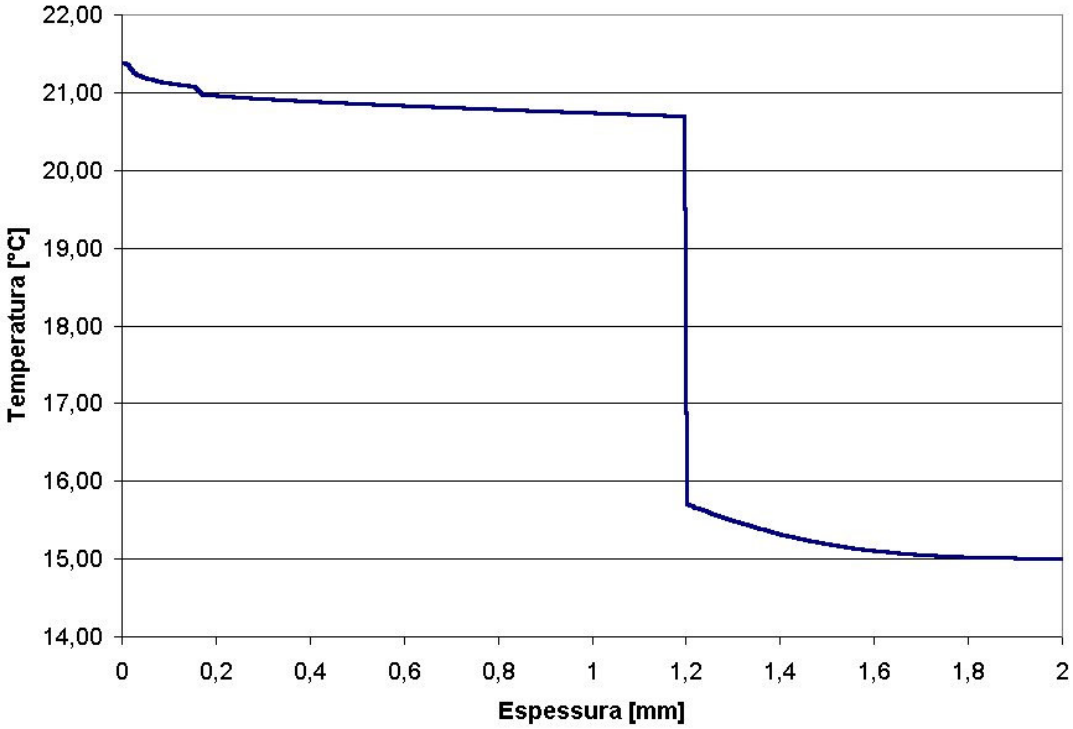
Figura 5.15 – Perfis de temperatura obtidos com a utilização de pasta térmica e cola epoxi preenchendo o espaço entre os tubos capilares no arranjo multicapilar.

Como a cola epoxi possui uma condutividade térmica inferior àquela da pasta térmica (ver anexo), a temperatura na solução tampão quando a primeira é empregada é levemente superior com relação ao emprego da segunda, porém os perfis de temperatura são idênticos.

Outra possibilidade simulada no arranjo multicapilar diz respeito à direção do escoamento externo de ar de resfriamento. No caso tratado acima, o escoamento é tangencial à superfície das placas de vidro. Experimenta-se agora um escoamento de topo para observar o comportamento da temperatura na solução tampão. Os parâmetros utilizados são os mesmos do caso anterior. A figura seguinte ilustra a mesma geometria, porém com indicação (setas) da mudança na direção do escoamento.



(a)



(b)

Figura 5.16 – Geometria simulada para um arranjo multicapilar exposto a um escoamento de ar de topo (a) e o perfil de temperatura obtido (b).

Esperava-se que, num escoamento de topo, a temperatura na solução tampão fosse menor do que aquela atingida num escoamento tangencial. Isso não ocorreu devido à

formação de uma zona de velocidades relativamente baixas quando o ar encontra a superfície da placa, como ilustrado na figura seguinte.

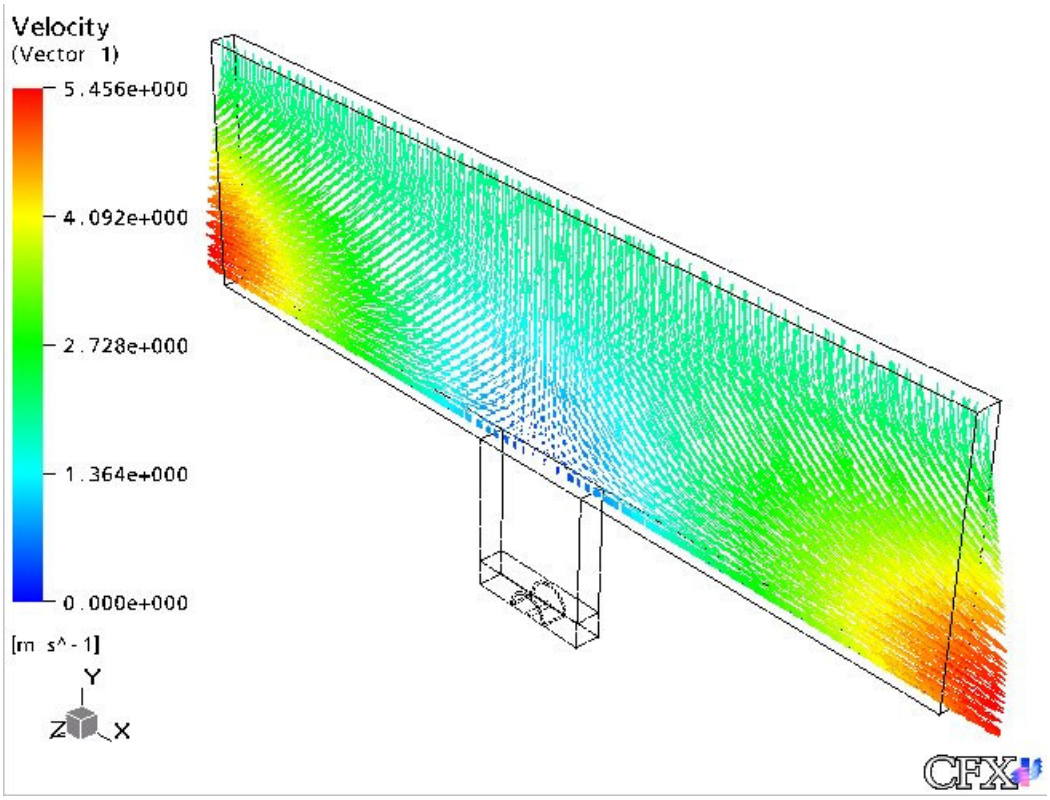


Figura 5.17 – Vetores de velocidade no caso de um escoamento de topo.

É observado que o escoamento de topo não é uma boa alternativa para o resfriamento, sendo preferível o escoamento tangencial, que oferece menores gradientes de temperatura.

Neste capítulo, apresentou-se os resultados de cálculos e/ou simulações de meios de resfriamento de um tubo capilar com dimensões comumente utilizadas quando aplicado à técnica de Eletroforese Capilar. Discutiu-se tipos de recobrimento para aumentar a superfície de transferência de calor. Obtiveram-se resultados que demonstram uma maior facilidade no resfriamento e/ou controle de temperatura nos tubos capilares com o auxílio de recobrimentos cilíndricos ou em forma de sanduíche.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

6.1. Conclusões

Os objetivos iniciais da dissertação eram estudar, por simulação numérica, a transferência de calor em tubos capilares na situação em que materiais com relativamente boa condutividade térmica são usados para o seu recobrimento externo, permitindo a expansão da sua superfície de transferência de calor. Além disto, tinha-se como objetivo estudar por simulação a influência de alguns parâmetros geométricos adicionais na eficiência da dissipação térmica.

Usou-se um algoritmo em FORTRAN, baseado no Método dos Volumes Finitos (Patankar, 1980), para calcular o campo de temperaturas na seção transversal do tubo capilar considerando um coeficiente de transferência de calor externo ao tubo. Empregou-se também o software ANSYS CFX 5.7® para obter as velocidades necessárias do fluido refrigerante para promover um resfriamento satisfatório do sistema.

Com os objetivos acima e usando as ferramentas citadas, chegou-se às seguintes conclusões principais:

1) Aumentando-se o raio do recobrimento, aumenta-se a transferência de calor, fazendo com que a temperatura no núcleo do capilar fique estacionada em valores baixos que não comprometem as separações/análises.
2) Foi constatado um raio crítico para esta situação também. Este raio tem um valor da ordem de 10 mm para a condição de operação mais típicas na área da Eletroforese Capilar. Este valor de 10 mm é experimentalmente bem factível.
3) No caso de se utilizar um recobrimento composto por pasta térmica ou outro material, não é observado uma diferença significativa de temperatura no centro do tubo capilar entre as situações de ele estar concêntrico e excêntrico ao recobrimento. Além disto, a assimetria observada no perfil de temperatura no interior do capilar foi insignificativa para as aplicações práticas, ou seja, o uso de um tubo com pasta térmica é muito vantajoso mesmo quando o tubo capilar está alojado numa posição excêntrica.
4) Observou-se que o uso de duas placas de material dielétrico com os capilares posicionados em forma de sanduíche entre elas permite uma eficiente dissipação do calor gerado na solução tampão. Os valores envolvidos são da mesma ordem daqueles

encontrados com recobrimento de pasta térmica, com a vantagem deste arranjo ser de mais fácil confecção e compatível com sistemas multicapilar.

5) As diferenças de temperatura entre o centro do tubo capilar e o fluido de controle normalmente ficam menores que 6ºC quando um eficiente sistema de troca térmica é usado. Portanto, estas são soluções muito convenientes e que seriam muito eficientes para se ter análises de boa qualidade - pois a temperatura seria mantida em níveis baixos - e para se evitar as perdas de análises por interrupção da corrente - que ocorre quando a temperatura se aproxima de 100ºC e ocasiona a formação de bolhas de vapor.
6) Conclui-se que o fenômeno da eletroosmose não afeta a fenomenologia térmica do problema se comparado com a situação do fluido em repouso, exceto pelo fato do fluxo continuamente introduzir solução tampão numa extremidade do capilar (tipicamente de 50 cm) numa velocidade que pode chegar a 1 mm/s.

É interessante frisar que a maioria dos resultados a que se chegou neste trabalho constituem contribuições novas, sobretudo no que diz respeito à utilização de recobrimentos cilíndricos e com placas de material dielétrico para resfriamento. Isso significa que, pelo menos na revisão bibliográfica aqui realizada, não foram encontrados resultados similares.

6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

1) As situações de montagens e geometrias que permitam uma eficiente transferência de calor é praticamente ilimitada. Assim, certamente existem inúmeras situações que também são muito interessantes e que podem ser estudadas como uma continuação deste trabalho. Aqui foi dado um foco naquelas situações de fácil implementação experimental, mas pode-se pensar, por exemplo, na utilização de micro-aletas cercando o tubo capilar, lembrando porém que estas precisam ser de material dielétrico.
2) A verificação experimental dos resultados encontrados por simulação numérica neste trabalho também se constitui numa interessante sugestão de trabalho futuro. Devido o tamanho e delicadeza dos tubos capilares é necessária uma infra-estrutura adequada para desenvolver medições. Esta infra-estrutura básica é: microscópio, micro-torno, uma sala limpa, fonte de 30 kV e 1 mA, câmara que capture imagens formadas a partir de emissões na faixa do infravermelho, etc.

3) As pequenas discrepâncias observadas entre os resultados fornecidos pela solução analítica e as numéricas fornecidas no aplicativo em FORTRAN e pelo software ANSYS CFX também são um tema interessante de investigação futura.
4) Investigar um número maior de possibilidades onde os conceitos e definições dos fenômenos térmicos não sejam aplicáveis na escala da ordem do micrometro (1 a 1000 micrometros). Pois é sabido que a maioria das definições e conceitos dos fenômenos físicos na escala macroscópica não são aplicáveis, por exemplo, em toda a escala do nanometro (1 a 1000 nanometros) devido à natureza discreta da matéria. Neste último caso a dimensão dos objetos (núcleos e paredes dos tubos capilares, etc) nos quais os fenômenos térmicos serão estudados possuem dimensões que se aproximam das dimensões dos objetos dos quais eles são feitos, isto é, dos átomos e moléculas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bello, M. S., Besi, P., Righetti, P. G., 1993. "Thermally-induced fluctuations of the electric current and baseline in capillary electrophoresis". **Journal of Chromatography**, vol. 652, pp. 317-327.

Bejan, A., 1995. **"Convection Heat Transfer"**. 2ª ed., Wiley and Sons, New York.

Burmeister, L. C., 1983. **"Convective Heat Transfer"**. Wiley and Sons, New York.

Chapman, D. L., 1913. **"Phil. Magnetism",** vol. 25, pp. 475.

Debye, P. and Hückel, E., 1923. **"Physik. Z."**, vol. 24, pp. 185.

Gouy, G., 1910. "**Journal Phys. Chem."**, vol. 9, pp. 457.

Gradshteyn, I. S., and Ryzhik, I. M., 1965. **"Table of Integrals, Series and Products"**. Academic Press, p. 965, New York.

Hjérten, S., 1967. "Free zone electrophoresis". **Chromatographic Reviews**, n.2, vol.19, pp. 122-219.

Hunter, R.J., 1981. **"Zeta Potential in Colloid Sciense, Principles and applications"**. Academic Press. London.

Incropera, F. P., DeWitt, D. P., 1998. **"Fundamentos da Transferência de Calor e de Massa"**, LTC Editora, Rio de Janeiro.

Issaq J. H., Chan K. C., 1995. "Separation and detection of amino acids and their enantiomers by capillary electrophoresis: a review". **Analytical Chemistry**, vol. 16, pp. 467-480.

Jorgenson, J. W., Lukacs, K., 1982. "Zone Electrophoresis in open tubular glass capillaries". **Analytical Chemistry**, vol. 53, pp. 1298-1302.

Karniadakis, G. E., Beskok, A., 2002. "**Micro Flows – Fundamentals and Simulation**". Springer, New York.

Kist, T.B.L., 1993. **"Eletroforese capilar de zona**". Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1993.

Maynes, D., Webb, B. W., 2002. "Fully developed electro-osmotic heat transfer in microchannels". **International Journal of Heat and Mass Transfer,** vol. 46, pp 1359-1369.

Maynes, D., Webb, B. W., 2003. "The effect of viscous dissipation in thermally fully-developed electro-osmotic heat transfer in microchannels**". International Journal of Heat and Mass Transfer,** vol. 47, pp 987-999.

Mikkers, F. E. P., Everaerts, F. M., Verheggen, T. E. M., 1979. "High performance zone electrophoresis". **Journal of Chromatography**, v.169, pp. 11-20.

Patankar, S.V., 1980. **"Numerical heat transfer and fluid flow"**. McGraw Hill, New York.

Schlichting, H., 1968. **"Boundary-Layer Theory"**. 6ª ed. McGraw-Hill, New York.

Tang, G. Y., Yang, C., Chai, J. C., Gong, H. Q., 2004. "Joule heating effect on electroosmotic flow and mass species transport in a microcapillary". **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 47, pp. 215-227.

Tavares, M. F. M., 1997. "Mecanismos de separação em eletroforese capilar". **Química Nova**, n° 5, vol. 20, pp. 493-511.

Tiselius, A., 1937. “A new apparatus for electrophoretic analysis of colloidal mixture”. **Trans. Faraday Soc.**, vol. 33, pp. 524-531.

Vinther, A., Soeberg, H., 1991. “Temperature elevations of the sample zone in free solution capillary electrophoresis under stacking conditions”. **Journal of Chromatography**, vol. 559, pp. 27-42.

Weinberger, R., 1993. **“Practical Capillary Electrophoreses”**. Academic Press, p. 29, San