

1 Introdução

1.1 Motivação para o estudo proposto

Uma emulsão é uma mistura bifásica de dois líquidos viscosos e imiscíveis em que um encontra-se disperso no outro na forma de gotas. Emulsões provêm de um processo de geração e ruptura de gotas em um par de fluidos, definindo uma fase dispersa e outra contínua. Em grande parte das aplicações, as pequenas dimensões das gotas e sua quantidade permitem que a mistura seja tratada como um fluido contínuo equivalente, cujo comportamento mecânico médio está intrinsecamente ligado à dinâmica da escala das gotas. Tipicamente, emulsões são fluidos não-newtonianos. De fato, ainda que ambas as fases sejam constituídas de materiais simples, como água e óleo, os fenômenos físicos complexos que ocorrem na escala das gotas fazem com que o fluido equivalente contínuo apresente comportamento não-linear em diversos casos. A importância do estudo da reologia de emulsões reflete-se na grande variedade e abrangência de suas aplicações. Informações detalhadas sobre o comportamento mecânico desse tipo de suspensão são relevantes em diversos setores das indústrias do petróleo, como no transporte de misturas de água e óleo por tubulações e no próprio processo de extração. Também as indústrias farmacêutica, de cosméticos e alimentícia manipulam emulsões com muita frequência. Estudos sobre a mecânica da microcirculação sanguínea e, mais recentemente, o desenvolvimento de técnicas de monitoramento e transporte de fármacos injetados no organismo com o uso de emulsões magneto-reológicas em cápsulas biocompatíveis são aplicações peculiares nas ciências biomédicas. A caracterização de emulsões magnéticas também é de grande interesse tecnológico em processos de separação industrial e remoção de óleo do meio ambiente.

Recentemente, uma vasta literatura dedicada ao estudo da reologia de emulsões¹ está disponível, demonstrando o crescente interesse que existe pelo

¹Uma revisão bibliográfica pormenorizada é feita na seção 1.3.

assunto, motivado por aplicações como as citadas anteriormente. Ainda assim, verifica-se uma grande demanda por estudos que identifiquem as bases teóricas para o entendimento e previsão do comportamento reológico de emulsões. No caso de emulsões concentradas, essa deficiência torna-se ainda mais evidente, sendo a maior parte dos estudos nessa área baseados em correlações empíricas e modelos *ad hoc*. Tão difícil quanto os estudos teóricos são as investigações experimentais nessa área. Além da determinação das propriedades termofísicas dos fluidos que compõem a emulsão, é necessária uma caracterização mais meticulosa das quantidades microestruturais do material, como a polidispersidade associada tanto com a diferença de massa específica bem como com o tamanho e a distribuição espacial de gotas. Nos testes experimentais, fenômenos como movimento relativo de gotas sobre superfícies sólidas, estratificação pela ação líquida da gravidade, coalescência e rompimento de gotas dificultam a análise dos resultados. Também a ocorrência de fenômenos de longo tempo, como migração e autodifusão hidrodinâmica de gotas, induzida por cisalhamento, são aspectos difíceis de controlar do ponto de vista prático.

O diâmetro de uma gota em uma emulsão varia normalmente entre $1\mu m$ e $100\mu m$. Considerando as propriedades termofísicas de fluidos típicos em emulsões e velocidades usuais em escoamentos de interesse prático, pode-se argumentar que, na escala das gotas, o escoamento é livre de efeitos de inércia, quer seja referentes à partícula (gota) quanto ao fluido ambiente. Nessas situações, análises teóricas microestruturais podem fornecer informações precisas sobre a deformação, orientação e distribuição das gotas no escoamento. Para emulsões estatisticamente homogêneas e em regimes diluídos, em que interações gota-gota são efeitos de segunda ordem, estudos analíticos podem ser desenvolvidos para os regimes de pequenas deformações. Nesse sentido, a condição de emulsão diluída pode ser estendida até concentrações de aproximadamente 30%. Tomando como referência emulsões monodispersas, sabe-se que o limite de máximo empacotamento das gotas pode variar de 50% a 75%, como mostra a tabela (1.1) (Barnes, 1989).

Tabela 1.1: Máximo fator de empacotamento de partículas esféricas de mesmo raio em função da estrutura do material.

Empacotamento cúbico simples	52,0%
Empacotamento de folhas hexagonais	60,5%
Empacotamento aleatório	63,7%
Empacotamento cúbico de corpo centrado	68,0%
Empacotamento cúbico de face centrada	74,0%

Sendo assim, considerando que na natureza espera-se a ocorrência de

empacotamento aleatório, as gotas em emulsões a 30% de fase dispersa estão distantes da condição em que as partículas se tocam. Além disso, experimentos realizados por Mason & Weitz (1995) mostram que emulsões de óleo em água, com concentrações de 62%, sujeitas a cisalhamento oscilatório, podem ser descritas por um modelo de Maxwell de apenas um tempo de relaxação. Isso sugere que modelos baseados em estudos sobre emulsões infinitamente diluídas podem ser empregados para descrever o comportamento reológico de emulsões com concentrações entre 20% e 30%, eventualmente com o ajuste de constantes materiais do modelo. Dessa forma, sustenta-se que para emulsões com até 30% de fase dispersa os efeitos associados às interações entre as partículas são pequenos quando comparados àqueles relacionados à ação da tensão superficial. No caso mais geral, de emulsões concentradas em regimes de grandes deformações de gotas, métodos numéricos, como o Método Integral de Contorno, podem ser utilizados para a determinação da evolução microestrutural de uma emulsão levando em conta os efeitos de interação de vários corpos e deformações arbitrárias. Propriedades de membrana e fenômenos relacionados à presença de gradientes de tensão superficial devido à distribuição de tensoativos (surfactantes) ou temperatura, na superfície das gotas, também podem ser incluídos em análises numéricas. A investigação do comportamento de emulsões magneto-reológicas, caracterizadas pela inclusão de gotas polarizadas, é uma possibilidade promissora no caso de análises numéricas. Esforços adicionais nesse sentido se justificam pelo atual interesse tecnológico em emulsões e suspensões de cápsulas magnéticas.

Por meio de um processo estatístico espacial é possível contabilizar a contribuição de cada gota no comportamento macroscópico médio da emulsão, vista como um meio contínuo equivalente. As informações obtidas da análise microestrutural, realizada na escala da gota podem ser utilizadas, diretamente, na constituição do tensor de tensões equivalente da emulsão. Esse tensor entra convencionalmente na análise hidrodinâmica de problemas escoamentos multifásicos envolvendo emulsões como uma das fases. Em geral, na caracterização de emulsões são previstos efeitos não-newtonianos de líquidos elásticos como a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento (efeito pseudo-plástico), presença de diferenças de tensões normais e módulos elástico e viscoso em escoamentos cisalhantes oscilatórios. Além disso, conforme mencionado anteriormente, fenômenos de longo tempo, como migração de gotas na reologia da emulsão podem ser previstos.

Inserido nesse contexto, o principal objetivo da presente tese é a caracterização reológica de emulsões por meio de uma análise microhidrodinâmica seguida da representação contínua do material utilizando métodos estatísticos

baseados em uma média espacial sobre um volume representativo da emulsão. Pretende-se desenvolver estudos microhidrodinâmicos na escala das gotas, onde é possível realizar uma análise em regimes livres de inércia de partícula. Os resultados das análises microhidrodinâmicas fornecem informações que podem ser levadas para a escala macroscópica do material. Esse estudo será desenvolvido com ferramentas de análise assintótica para emulsões diluídas e em regimes de pequenas deformações das gotas. Métodos numéricos serão aplicados para os casos mais gerais. Comparações com dados de observações experimentais disponíveis na literatura e com soluções assintóticas são realizadas para validar o código numérico desenvolvido. O comportamento mecânico de emulsões será estudado em diversos escoamentos reológicos tais como cisalhamento simples, oscilatório, escoamento de pura extensão e escoamento através de tubos.

1.2

Objetivos específicos

Os objetivos específicos da presente tese são:

- Revisão bibliográfica atualizada de artigos na área;
- Desenvolver de análises assintóticas de primeira e segunda ordem para o estudo de emulsões diluídas em regimes de pequenas deformações de gotas. Em particular, serão investigadas emulsões de altas razões de viscosidade fluido ambiente/gota. Nesse estudo, a deformação da gota é prevista considerando-se um pequeno desvio da forma esférica. A tensão adicional no escoamento, induzida pela presença das gotas, é calculada em termos da tensão produzida pela deformação e orientação de cada gota isolada no fluido ambiente. O tensor de tensões médio, representativo do comportamento macroscópico do material equivalente, é determinado por meio de uma média volumétrica das tensões induzidas por cada gota em um volume estatisticamente representativo da emulsão. No regime diluído examinado, a teoria de campo médio resultante é baseada no comportamento mecânico isolado das gotas. Procedimento esse que fornece resultados para emulsões com até 30% de fração volumétrica de gotas;
- Implementar o Método Integral de Contorno em três dimensões para o estudo da microhidrodinâmica de gotas sujeitas a escoamento cisalhantes em geral. O código será desenvolvido para a simulação de gotas com qualquer razão de viscosidade e deverá utilizar malha auto-adaptativa, de

forma a privilegiar regiões de maior curvatura com uma maior densidade de pontos. O cálculo da contribuição da fase dispersa no tensor de tensões da emulsão deve ser realizado, de maneira que as grandezas reológicas (viscosidade aparente e diferenças de tensões normais) provenientes do cálculo numérico sejam disponíveis;

- Estudar a reologia da emulsão em escoamentos reológicos tais como cisalhamento simples, oscilatório, escoamento de pura extensão e através de tubos. Tais estudos serão realizados utilizando as teorias assintóticas desenvolvidas para pequenas deformações das gotas em regimes de alta razão de viscosidade. Para os regimes em que a hipótese de pequenas deformações não é mais válida os estudos serão realizados utilizando o Método Integral de Contorno. Serão investigados regimes de viscoelasticidade não-linear em cisalhamento oscilatório. A viscosidade aparente de emulsões diluídas de altas razões de viscosidade escoando através de tubos será determinada.

1.3

Revisão bibliográfica

O estudo do comportamento mecânico de emulsões começa com a análise de suspensões diluídas. Dentre os trabalhos pioneiros nesta área destaca-se o cálculo da viscosidade efetiva de uma suspensão diluída de partículas esféricas rígidas realizado por Einstein (1906). Taylor (1932) estendeu o resultados de Einstein para o caso de emulsões diluídas de gotas esféricas de alta tensão superficial. Estudos sobre a deformação de gotas em escoamentos cisalhantes simples e extensionais foram também realizados por Taylor (1934). Nesse trabalho, o autor definiu uma medida escalar de deformação de gotas com forma elipsoidal. Trabalhos teóricos subsequentes, em que pequenos desvios da forma esférica da partícula são considerados, foram também realizados. Schowalter *et. al.* (1968) consideraram uma primeira ordem de correção da deformação da gota, capturando efeitos não-lineares como diferença de tensões normais. Utilizando um método de perturbação regular com um parâmetro físico pequeno genérico pequeno, Frankel & Acrivos (1970) estudaram o comportamento de emulsões em cisalhamento oscilatório, mostrando efeitos de memória de uma emulsão diluída em regimes de pequenos números de capilaridade e moderadas razões de viscosidade ou regimes de moderados números de capilaridade e altas razões de viscosidade. Nesse trabalho os autores optaram por aplicar as condições de contorno sobre a superfície deformada da gota, dando assim um maior alcance à teoria de pequena deformação. Na mesma linha seguiu

o trabalho de Barthès-Biesel & Acrivos (1973) desenvolvendo uma análise de segunda ordem para estimar a deformação de gotas. Rallison (1984) apresenta um sumário de grande parte da teoria de pequenas deformações de gotas em escoamentos cisalhantes. No contexto de emulsões concentradas a literatura disponível concentra-se quase que exclusivamente em trabalhos experimentais e numéricos. Um primeiro passo no sentido de se incluírem efeitos de concentração mais elevada, ainda para suspensões de partículas sólidas, deve-se a Batchelor & Green (1972), em que interações de dois corpos são levadas em conta, prevendo contribuições de segunda ordem da concentração no comportamento mecânico da suspensão. Nota-se, no entanto, que o coeficiente associado à segunda ordem da fração volumétrica do cálculo de Batchelor & Green (1972) da viscosidade efetiva não é universal, dependendo do tipo de escoamento externo aplicado. Esse comportamento não-newtoniano é consequência direta da dependência do material em função da configuração das partículas que não ocorre em suspensões infinitamente diluídas. Os trabalhos de Barthès-Biesel & Acrivos (1973), Frankel & Acrivos (1970) e, mais recentemente, de Maffettone & Minale (1998) trazem estudos teóricos sobre a geometria da gota e a reologia da emulsão em regimes de pequenas deformações em geral. No entanto, trabalhos que explorem o limite de altas razões de viscosidade são raros na literatura. A condição de gotas de alta razão de viscosidade é muito freqüente na indústria em que emulsões de óleo em água são muito freqüentes. Em escoamentos cisalhantes, as gotas desse tipo de emulsão, mesmo em altas taxas de cisalhamento, não se rompem (Rallison, 1980). Ao invés disso, elas se deformam e alinham na direção do campo de velocidade, produzindo efeitos não-lineares típicos de fluidos não-newtonianos. A condição de pequenas deformações permite que estudos analíticos sejam realizados de maneira a se produzir modelos constitutivos baseados na dinâmica da microestrutura do fluido. Esses modelos são potencialmente mais robustos do que aqueles construídos sobre a hipótese de que o material é contínuo e homogêneo em todas as suas escalas.

Muitos trabalhos experimentais sobre o comportamento de emulsões podem ser encontrados na literatura. No entanto, entre os pioneiros, poucos resultados são confiáveis (Princen & Kiss, 1989) em decorrência da caracterização insuficiente da emulsão e da interpretação equivocada de resultados devido a desconsideração de efeitos como deslizamento sobre superfícies sólidas, migração de gotas e difusão hidrodinâmica, sobretudo em emulsões concentradas. Princen & Kiss (1989) desenvolveram procedimentos específicos para garantir a validade de resultados experimentais. Esses autores sustentam que o Couette é o melhor escoamento viscométrico para testes reológicos com emulsões. Den-

tre as recomendações dos autores, podem ser listadas: utilização de cilindros de vidro para garantir que não ocorra coalescência; fases contínua e dispersa com mesma massa específica para prevenir estratificação pela ação líquida da gravidade; caracterização termofísica completa da mistura; caracterização estrutural da emulsão e o preenchimento do fundo do viscosímetro com mercúrio para, supostamente, prevenir a migração hidrodinâmica de gotas por gradiente de taxa de cisalhamento. Considerando o caso de emulsões diluídas, Hakimi & Schowalter (1980) realizaram comparações entre resultados da teoria de pequenas deformações e dados experimentais, obtendo boa concordância para números de capilaridades de até 0,4. Os mesmos autores também investigaram os efeitos da taxa de cisalhamento e da vorticidade na deformação de uma gota isolada utilizando um reômetro de discos excêntricos. Outros trabalhos merecem destaque como o estudo do comportamento de cápsulas submetidas a escoamentos cisalhantes e extensionais (Chang & Olbricht (1993^a) e Chang & Olbricht (1993^b)). Mason & Weitz (1995) e Mason *et. al.* (1995) verificaram efeitos elásticos em emulsões concentradas por meio de técnicas experimentais, utilizando um aparato de cilindros concêntricos. Um processo de geração de emulsões monodispersas e uma proposta de modelo para previsão do tamanho das gotas como função da taxa de cisalhamento foram apresentados por Mason & Bibette (1996). Guido & Simeone (1998) trabalharam na investigação de interações entre duas gotas idênticas utilizando técnicas de visualização, baseadas em microscopia ótica. Mason *et. al.* (1997) desenvolveram estudos de geração de emulsões altamente concentradas, pela aplicação de gradientes de pressão osmótica, chegando a frações volumétricas de 96%, isto é, muito além da configuração aleatória de máximo fator de empacotamento esférico.

Estratégias numéricas para o estudo de emulsões são disponíveis em um número considerável de artigos encontrados na área. Grande parte deles utiliza a formulação integral de contorno para escoamentos de Stokes, descrita por Ladyzheskaya (1969). A formulação integral de contorno tem a vantagem de transformar o problema tridimensional do escoamento ao redor de uma gota em um problema de superfície em duas dimensões, o que reduz o esforço computacional necessário. Uma implementação pioneira desse método foi devida a Youngren & Acrivos (1975), que examinaram o problema de determinar o escoamento de Stokes ao redor de uma partícula rígida de forma arbitrária. Posteriormente, Rallison & Acrivos (1978) utilizaram a mesma metodologia para estudar a deformação e as condições de ruptura de uma gota em escoamentos cisalhantes, comparando seus resultados com trabalhos teóricos disponíveis na literatura (Barthès-Biesel & Acrivos, 1973). Rallison (1981) também aborda o problema de deformação e ruptura de gotas dando ênfase a escoamentos bidi-

mensionais arbitrários. Trabalhos numéricos sobre emulsões concentradas surgem inicialmente com o intuito de fornecer informações qualitativas, utilizando gotas esféricas (Zhou & Pozrikidis, 1993). Pozrikidis (1993) estudou emulsões tridimensionais considerando uma látice periódica com gotas deformáveis sujeitas a escoamentos cisalhantes. A previsão do comportamento reológico de emulsões concentradas (mas de concentrações menores do que a de máximo fator de empacotamento) utilizando simulações numéricas foi apresentada por Loewenberg & Hinch (1996) & Oliveira *et. al.* (2007^b). Nesse trabalho, efeitos não-newtonianos como diferenças de tensões normais acentuadas e dependência da viscosidade efetiva com a taxa de cisalhamento são capturados. Estudos sobre a geração de emulsões concentradas utilizando esquemas numéricos com malhas adaptativas foram realizados por Cunha & Loewenberg (2003^a). Em adição, a aplicação da formulação de integrais de contorno tem sido aplicada para escoamentos de Stokes compressíveis por Cunha *et. al.* (2003^b). Mais recentemente, uma formulação tridimensional de integral de contorno para a análise da deformação de gotas magnéticas sob a ação de um campo magnético e cisalhamento foi desenvolvida por (Cunha *et. al.*, 2007). Apesar de existirem trabalhos que empreguem o Método Integral de Contorno para determinar a reologia de emulsões em escoamentos cuja cinemática é pré-determinada, é difícil encontrar na literatura estudos em que este método é empregado em situações em que o campo de velocidade faz parte da solução do problema. Considerando uma situação genérica em que o campo de velocidade varie temporal e, principalmente, espacialmente, a simulação tornaria-se inviável já que, em tese, seria necessário realizar a evolução da forma de uma gota para cada posição diferente do domínio. Essa situação provavelmente pode ser contornada empregando-se o Método Integral de Contorno para gerar tabelas do tensor de tensão contra a taxa de deformação que possam ser empregadas em simulações de escoamentos em geral. Certamente, esse tipo de estratégia tem restrições quando a universalidade, associadas à dependência da estrutura da gota em relação a forma do escoamento.

Como pode ser constatado na literatura citada, o comportamento mecânico de emulsões é muito complexo, apresentando efeitos não-lineares de fluidos não-newtonianos típicos. Além disso, fenômenos presentes na escala das gotas, como migração ou autodifusão hidrodinâmica (Cunha, 1995), são fatores que devem ser considerados nos modelos teóricos e na interpretação de resultados experimentais. A origem da autodifusão hidrodinâmica em suspensões e emulsões, induzida por cisalhamento ou sedimentação diferencial, decorre de efeitos intrínsecos à escala interna da suspensão (Davis, 1996). Considerando suspensões de partículas sólidas, a quebra de simetria do escoamento de Sto-

kes pela presença de rugosidade na superfície das partículas ou partículas anisotrópicas geram migração de partículas (Leighton & Acrivos (1987^a); Leighton & Acrivos (1987^b); Cunha & Hinch (1996) & Abade & Cunha (2007)). Trabalhos com emulsões semidiluídas consideram interação de pares de partículas Cunha *et. al.* (2003^c) & Loewenberg & Hinch (1996^b). Esse tipo de interação induzida por cisalhamento simples ou sedimentação diferencial, para o caso de partículas esféricas, lisas e não-deformáveis, gera um escoamento simétrico, reversível e de trajetórias relativas fechadas. A reversibilidade no tempo pode ser quebrada pela deformação das partículas (no caso de gotas) e também se mais de dois corpos forem considerados no estudo (Loewenberg & Hinch, 1996). Migração de gotas induzida por gradientes de concentração de taxa de cisalhamento são fenômenos freqüentemente observados em regiões próximas a paredes (Karnis & Mason (1967)). Em baixos números de Reynolds as gotas migram de regiões de alta taxa de cisalhamento (região de parede) para o centro do tubo ou canal. Gradientes de tensão superficial causados por distribuição de surfactantes (Stone & Leal, 1990) ou temperatura, nas superfícies das gotas, são muito comuns em emulsões fora das condições de laboratório (Lavrenteva & Nir, 2003); ruptura (Stone, 1994) e coalescência (Yiantsios & Davis, 1991) de gotas produzem efeitos na escala macroscópica como deslizamento sobre superfícies sólidas e heterogeneidade do material. Por outro lado, a possibilidade de análise microestrutural para a posterior previsão do comportamento macroscópico médio da emulsão motiva a construção de modelos constitutivos que, em muitos casos, apresentam maior robustez que modelos heurísticos clássicos utilizados em reologia (Bird *et.al.*, 1987). Assim sendo, propõe-se o estudo de emulsões por meio de análises microestruturais, baseadas em métodos analíticos e/ou numéricos, para a caracterização do comportamento reológico de emulsões diluídas.