

4

Teoria de pequenas deformações

Emulsões de altas razões de viscosidades são freqüentes em diversos processos industriais, entre eles a extração de petróleo em águas profundas, fabricação de preparos farmacológicos, fluidos industriais, alimentos industrializados entre outros. Na maior parte das vezes, emulsões de água e óleo são de altas razões de viscosidade e sendo esse tipo de mistura comuns na prática de laboratório. Uma outra aplicação relevante de emulsões de altas razões de viscosidade é a modelação do escoamento de sangue em microvasos.

Neste capítulo será estudado o problema de se determinar a forma de uma gota em um escoamento cisalhante, em regimes de pequenas deformações (Oliveira *et. al.*, 2007^a). Serão utilizados métodos assintóticos que consideram pequenas variações em relação à forma esférica, sendo de especial interesse o limite de altas razões de viscosidade. Utilizando a teoria apresentada na seção 2.9 somada à resultados disponíveis na literatura (Frankel & Acrivos, 1970), a geometria da gota será usada para avaliar o tensor de tensões de uma emulsão diluída de altas razão de viscosidade. O comportamento reológico desse material será caracterizado por funções materiais em escoamentos viscométricos típicos, como o cisalhamento simples e oscilatório. O regime viscoelástico não-linear é explorado e um teoria *quasi*-linear é proposta para prever efeito de módulos elásticos e viscosos generalizados, associados à viscosidade e diferenças de tensões normais. O escoamento unidirecional de uma emulsão diluída de alta razão de viscosidades em um tubo liso será considerado, chegando-se à expressões para a viscosidade aparente e o fator de atrito.

4.1

Teoria assintótica de primeira ordem

Considera-se, neste trabalho, que a primeira ordem de deformação de uma gota devido à ação do escoamento é aquela calculada quando as condições de contorno são aplicadas sobre a gota não-deformada (esfera). No entanto, apenas para o cálculo da curvatura média considera-se um pequeno desvio

da forma esférica (Schowalter *et. al.*, 1968). No cálculo do tensor de tensões médio para emulsão de altas razões de viscosidade, também são considerados termos $\mathcal{O}(1/\lambda)$ provenientes da aplicação das condições de contorno sobre a gota deformada.

4.1.1 Equação evolutiva para a forma da gota

Considere um fluido newtoniano de viscosidade μ e massa específica ρ que constitui a fase contínua da emulsão. Imersa na fase contínua, há uma gota, também de fluido newtoniano, de viscosidade $\lambda\mu$ e massa específica ρ , conforme a ilustração mostrada na figura 4.1. O coeficiente de tensão superficial da superfície S é representado por σ . Levando-se em consideração as dimensões típicas de gotas em emulsões e as escalas características já discutidas no capítulo 2, considera-se que o escoamento na escala das gotas é livre de inércia ($Re \ll 1$) e as gotas são não-brownianas ($Pe_a \gg 1$).

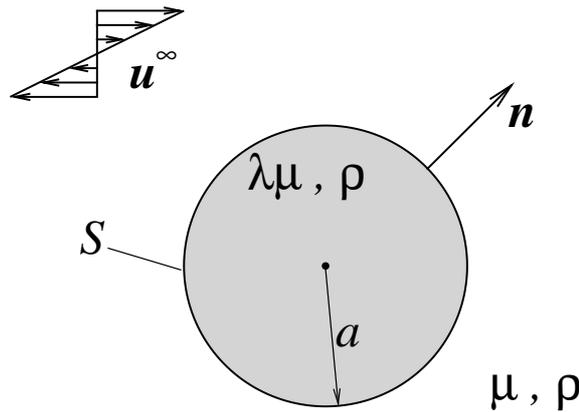


Figura 4.1: Nomenclatura do escoamento na escala da gota. Considere-se que as fases contínua e dispersa têm mesma massa específica.

Uma série de Taylor nas vizinhanças da gota aproxima o escoamento não-perturbado \mathbf{u}_∞ por

$$\mathbf{u}_\infty(\mathbf{x}) = \mathbf{u}(\mathbf{0}) + \nabla \mathbf{u}(\mathbf{0}) \cdot \mathbf{x} + \frac{1}{2} \nabla \nabla \mathbf{u}(\mathbf{0}) : \mathbf{x} \mathbf{x} + \dots \quad (4-1)$$

Seja uma adimensionalização de (4-1) feita de acordo com (4-2), abaixo,

$$\tilde{\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{x}}{a}, \quad \tilde{t} = \dot{\gamma}_c t, \quad \tilde{\mathbf{u}} = \frac{\mathbf{u}}{a \dot{\gamma}_c}, \quad \text{e} \quad \tilde{\nabla} \tilde{\mathbf{u}} = \frac{\nabla \mathbf{u}}{\dot{\gamma}_c}. \quad (4-2)$$

Considere ainda que, nesse contexto, a taxa de cisalhamento característica é definida como $\dot{\gamma}_c = U_\ell/\ell$, em que U_ℓ e ℓ são escalas de velocidade e comprimento do escoamento local. Dessa forma, é possível mostrar que

$$\tilde{\mathbf{u}}_\infty(\tilde{\mathbf{x}}) = \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{0}) + \left(\frac{a}{l}\right) \tilde{\nabla} \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{0}) \cdot \tilde{\mathbf{x}} + \frac{1}{2} \left(\frac{a}{l}\right)^2 \tilde{\nabla} \tilde{\nabla} \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{0}) : \tilde{\mathbf{x}} \tilde{\mathbf{x}} + \dots \quad (4-3)$$

Desde que $a/l \ll 1$, desprezando-se termos $\mathcal{O}(a^2/l^2)$ segue que

$$\mathbf{u}_\infty(\mathbf{x}) \sim \mathbf{u}(\mathbf{0}) + \nabla \mathbf{u}(\mathbf{0}) \cdot \mathbf{x}. \quad (4-4)$$

Na ausência de forças de campo e inércia agindo sobre a partícula, pode-se concluir, pelo postulado da segunda lei Newton, que também a força hidrodinâmica é nula nesse escoamento. Como já observado na seção 2.2, em escoamentos de Stokes, a força hidrodinâmica é proporcional à velocidade relativa entre a partícula e o fluido. Dessa forma, $\mathbf{F} \propto \mathbf{U} - \mathbf{u}(\mathbf{0})$, em que \mathbf{U} e $\mathbf{u}(\mathbf{0})$ são as velocidades da gota e do escoamento na posição ocupada pela gota, respectivamente. Como $\mathbf{F} \approx 0$, então $\mathbf{U} \approx \mathbf{u}(\mathbf{0})$, indicando que a gota é convectada pelo escoamento do fluido ambiente. Considerando que um sistema de referência que translada com a partícula é o mais apropriado para se descrever o problema em questão e que, nesse sistema, $\mathbf{U} = \mathbf{0}$, então $\mathbf{u}(\mathbf{0}) \approx \mathbf{0}$ e o campo de velocidade do escoamento não-perturbado fica escrito na forma (Stone, 1994)

$$\mathbf{u}_\infty(\mathbf{x}) = \nabla \mathbf{u} \cdot \mathbf{x},$$

ou ainda,

$$\mathbf{u}_\infty = (\mathbf{E} + \mathbf{W}) \cdot \mathbf{x}, \quad (4-5)$$

em que \mathbf{E} e \mathbf{W} são as partes simétrica e anti-simétrica do tensor gradiente de velocidade, respectivamente.

Desejamos examinar a distorção de primeira ordem causada pelo escoamento \mathbf{u}^∞ , em um gota viscosa livre de inércia. Para isso é importante obter uma equação para descrever a superfície da gota. Em um contexto de pequenas deformações temos que $r(t) = a + \delta r(t)$, em que $\delta r(t)$ é variação da forma da gota em relação a esfera. Da Mecânica dos Meios Contínuos $\delta r(t)$ temos que $\delta r(t) = e a$, em que e é a *elongação normal*, definida como sendo

$$e = \frac{ds - ds_o}{ds_o}, \quad (4-6)$$

em que ds_o e ds são comprimentos de arcos materiais diferenciais antes e depois da deformação, respectivamente (Lai *et. al.*, 1974). Fisicamente, e significa a elongação normal por unidade de comprimento, sofrida por um arco material em um processo de deformação. Dessa forma, um arco inicialmente com comprimento a sofre uma variação de comprimento $e a$. Para calcular e partimos da lei de deformação de um arco material qualquer segundo a qual

$d\mathbf{x} = \mathcal{F} \cdot d\mathbf{x}_o$, em que $d\mathbf{x}$ e $d\mathbf{x}_o$ são arcos materiais de comprimento ds e ds_o , respectivamente, e \mathcal{F} é o tensor *gradiente de deformação* cujas componentes são $F_{ij} = \partial x_i / \partial x_{oj}$. Sendo $r = \sqrt{\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}}$ e $r_o = \sqrt{\mathbf{x}_o \cdot \mathbf{x}_o}$, podemos escrever

$$\frac{\mathbf{x}}{r} ds = \mathcal{F} \cdot \frac{\mathbf{x}_o}{r_o} ds_o \Rightarrow \frac{\mathbf{x}}{r} \eta = \mathcal{F} \cdot \frac{\mathbf{x}_o}{r_o},$$

ou ainda,

$$\frac{\mathbf{x}_o}{r_o} = \mathcal{F}^{-1} \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} \eta, \quad (4-7)$$

em que $\eta = ds/ds_o$ é a alongação. Sabendo que $\mathbf{x}_o \cdot \mathbf{x}_o/r_o^2 = 1$, e usado a equação (4-7), é possível mostrar que

$$\eta = \left(\frac{\mathbf{x}}{r} \cdot \mathbf{B}^{-1} \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} \right)^{-1/2}, \quad (4-8)$$

em que $\mathbf{B} = \mathcal{F} \cdot \mathcal{F}^T$ e \mathcal{F}^T é a transposta de \mathcal{F} . Por conveniência, definindo $\mathbf{A} = (1/2)(\mathbf{I} - \mathbf{B}^{-1})$, a equação (4-8) pode ser escrita na forma

$$\eta = \left(1 - 2 \frac{\mathbf{x}}{r} \cdot \mathbf{A} \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} \right)^{-1/2}, \quad (4-9)$$

tal que uma série binomial¹ pode ser usada para expandir η (já que estamos admitindo um regime de pequenas deformações e $\|\mathbf{A}\| \ll 1$). Procedendo dessa maneira, obtemos

$$\eta = 1 + \frac{\mathbf{x}}{r} \cdot \mathbf{A} \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} + \frac{3}{2} \frac{\mathbf{x}\mathbf{x} : \mathbf{A}\mathbf{A} : \mathbf{x}\mathbf{x}}{r^4} + \dots \quad (4-10)$$

A relação entre η e e pode ser estabelecida a partir da definição (4-6), tal que $\eta = e + 1$. Sendo $r(t) = a + \delta r(t) = a + a e = a(e + 1) = a\eta$, podemos definir a equação da superfície da gota como $S(t) = r(t) - a\eta$, de forma que

$$S(t) = r(t) - a \left(1 + \frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x}}{r^2} + \frac{3}{2} \frac{\mathbf{x}\mathbf{x} : \mathbf{A}\mathbf{A} : \mathbf{x}\mathbf{x}}{r^4} + \dots \right). \quad (4-11)$$

É possível mostrar que \mathbf{A} é positivo definido e simétrico. Podemos ainda escrever, no contexto de pequenas deformações, que $\mathbf{A} = \varepsilon \mathcal{H}$, em que $\|\mathcal{H}\| \sim 1$. O parâmetro ε tem diferentes definições dependendo do limite assintótico em que se trabalha. No caso de escoamentos fracos (taxas de cisalhamento pequena em relação à tensão superficial) pode ser identificado como sendo o número de capilaridade, por exemplo. No limite de altas razões de viscosidade, tal que $\lambda \gg 1$, temos que $\varepsilon = \lambda^{-1}$. Nesse caso, $\|\mathbf{A}\| \sim \lambda^{-1} \ll 1$, de sorte que a deformação causada pelo escoamento na gota esférica é pequena. À medida que avançamos no limite de $\lambda \gg 1$ a gota tende a mover-se como um corpo rígido imerso no escoamento (2.7.2). Portanto, essa passa a girar rapidamente com vorticidade próxima do escoamento \mathbf{u}^∞ . Dessa maneira,

¹ $(1 - x)^{-1/2} = 1 + \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 + \dots$

antes que as deformações sofridas pela gota no quadrante extensional do cisalhamento tornem-se significativas, a partícula gira e passa para o quadrante compressional. Em outras palavras, o tempo para a gota deformar $\tau_d = (1 + \lambda)/\dot{\gamma}_c$ é muito maior do que o tempo de rotação $\tau_\omega = \dot{\gamma}_c^{-1}$. De fato, a razão entre esses dois tempos característicos $\tau_d/\tau_\omega = (1 + \lambda)$, ou, no caso de $\lambda \gg 1$, simplesmente $\tau_d/\tau_\omega \sim \lambda$. A figura (4.2) mostra de forma esquemática o mecanismo responsável pelo comportamento dinâmico de gotas de altos λ e número de capilaridade arbitrário que restringe a gota à pequenas deformações. Esse processo dá origem a um mecanismo de restauração da forma da gota que

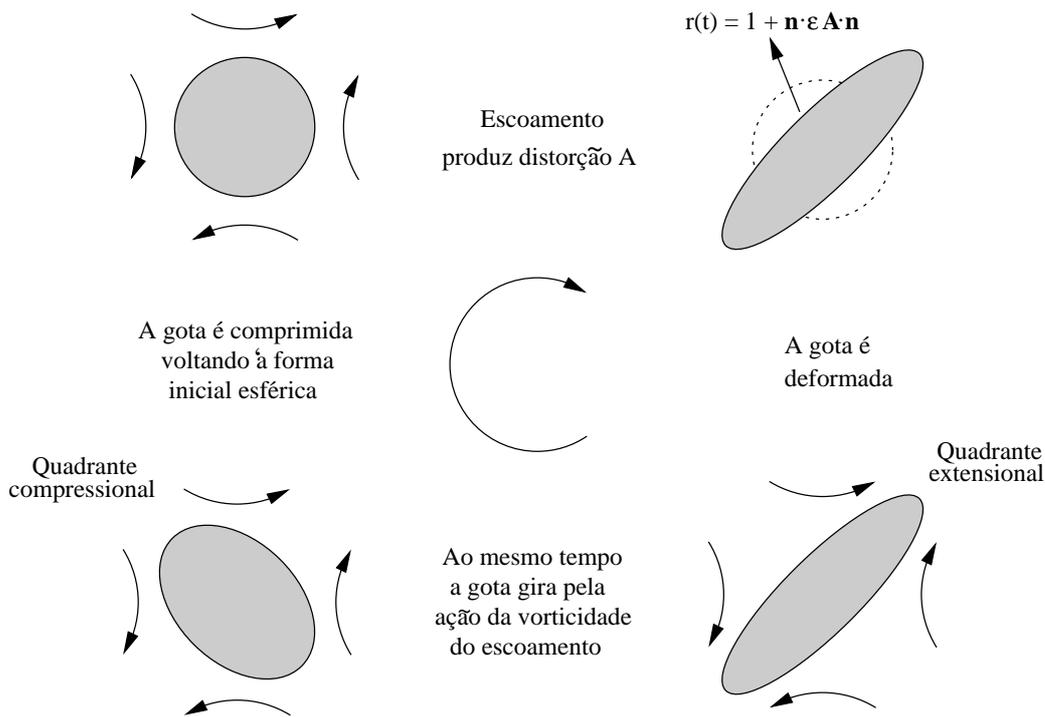


Figura 4.2: Representação esquemática do mecanismo de deformação de gotas em uma emulsão de alta razão de viscosidade.

evita que as deformações cresçam em escoamentos cisalhantes, mesmo em altos número de capilaridade (Rallison, 1980). Esse mecanismo só está presente em escoamento rotacionais, já que baseia-se na rotação da gota com velocidade angular próxima à do escoamento.

O tensor distorção \mathbf{A} define a geometria da gota. Sendo assim, para determinar a evolução temporal da distorção, utiliza-se a condição de contorno cinemática na superfície da partícula, tal que $DS(t)/Dt = 0$. Esse condição deriva diretamente da hipótese do contínuo, tal que uma superfície material é sempre constituída das mesmas partículas durante todas as fases do movimento. Assim, considerando apenas os termos $\mathcal{O}(1)$ e $\mathcal{O}(\varepsilon)$ da equação (4-11) temos que

$$\frac{Dr}{Dt} - a \frac{D}{Dt} \left(\frac{\mathbf{x}}{r} \cdot \mathbf{A} \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} \right) = 0, \quad (4-12)$$

em que $D/Dt = \partial/\partial t + \mathbf{u} \cdot \nabla$ é o operador derivada material. Temos que $Dr/Dt = D(\sqrt{\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}})/Dt = (\mathbf{x}/r) \cdot D\mathbf{x}/Dt = (\mathbf{x}/r) \cdot \mathbf{u}^s$, em que \mathbf{u}^s é a velocidade avaliada na superfície da gota. Considerando que \mathbf{x}/r é um vetor unitário, sua derivada temporal é calculada por (Goldstein *et. al.*, 2002)

$$\frac{D}{Dt} \left(\frac{\mathbf{x}}{r} \right) = \boldsymbol{\omega}_x \times \frac{\mathbf{x}}{r}, \quad (4-13)$$

em que $\boldsymbol{\omega}_x$ é a velocidade angular a que está submetido o vetor \mathbf{x}/r . Para gotas de altas razões de viscosidade sua velocidade de angular é aproximadamente igual à do escoamento não-perturbado. Nesse caso, $\boldsymbol{\omega}_x \times \mathbf{x}/r \approx \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{x}/r = \mathbf{W} \cdot \mathbf{x}/r$, em que $\boldsymbol{\omega}$ representa a velocidade angular de \mathbf{u}^∞ . Substituindo esses resultados em (4-12) e observando-se a regra do produto para derivação de funções vetoriais, segue que

$$a \left[\mathbf{W} \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} \cdot \mathbf{A} \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} + \frac{\mathbf{x}}{r} \cdot \frac{D\mathbf{A}}{Dt} \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} + \frac{\mathbf{x}}{r} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{W} \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} \right] = \frac{\mathbf{x}}{r} \cdot \mathbf{u}^s.$$

Desde que $\mathbf{W} \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} = -\frac{\mathbf{x}}{r} \cdot \mathbf{W}$, já que \mathbf{W} é anti-simétrico, é possível mostrar que

$$a \frac{\mathbf{x}}{r} \cdot \left(\frac{D\mathbf{A}}{Dt} - \mathbf{W} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{W} \right) \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} = \frac{\mathbf{x}}{r} \cdot \mathbf{u}^s. \quad (4-14)$$

Na equação (4-14) podemos identificar a derivada co-rotativa de Jaumman de \mathbf{A} (Bird *et.al.*, 1987),

$$\frac{\mathfrak{D}\mathbf{A}}{\mathfrak{D}t} = \frac{D\mathbf{A}}{Dt} - \mathbf{W} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{W}, \quad (4-15)$$

que pode ser interpretada como a taxa de variação de \mathbf{A} observada de um referencial que translada e gira com a partícula. Considerando que em gotas de altas razões de viscosidade, sujeitas à escoamentos rotacionais, $a/r \approx 1$, podemos escrever a equação para a condição cinemática da superfície de forma mais compacta

$$\mathbf{x} \cdot \frac{\mathfrak{D}\mathbf{A}}{\mathfrak{D}t} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{x} \cdot \mathbf{u}^s. \quad (4-16)$$

A equação (4-16) é uma equação evolutiva para \mathbf{A} em função da velocidade na superfície da gota. Assim sendo, é necessário encontrar uma expressão para \mathbf{u}^s . Para isso, constrói-se uma solução para o campo de velocidade sobre a superfície da gota pela superposição de funções harmônicas esféricas (Lamb (1932) & Leal (1992)) de maneira que

$$\begin{aligned} \mathbf{u} = & \mathbf{E} \cdot \mathbf{x} + \mathbf{W} \cdot \mathbf{x} + \frac{a^3}{r^3} \mathbf{d} \times \mathbf{x} + \frac{a^3}{r^5} (\mathbf{x} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{x}) \mathbf{x} \\ & + \frac{2a^5}{r^5} \mathbf{C} \cdot \mathbf{x} - \frac{5a^5}{r^7} (\mathbf{x} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{x}) \mathbf{x}, \end{aligned} \quad (4-17)$$

tal que

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n})|_{r=a} = & -p_1 \mathbf{n} + 2\mu \{ \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} + [\mathbf{B} \cdot \mathbf{n} - 4(\mathbf{n} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n}] \\ & + [-8\mathbf{C} \cdot \mathbf{n} + 20(\mathbf{n} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} - 3\mathbf{D} \times \mathbf{n}] \}, \end{aligned} \quad (4-18)$$

se $\mathbf{x} \notin V$, ou seja, para o escoamento externo à gota, e

$$\mathbf{u} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{x} + \mathbf{G} \cdot \mathbf{x} + \frac{5r^2}{a^2} \mathbf{F} \cdot \mathbf{x} - \frac{2}{a^2} (\mathbf{x} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{x}) \mathbf{x}, \quad (4-19)$$

tal que

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n})|_{r=a} = -p_2 \mathbf{n} + 2\lambda\mu \{ \mathbf{G} \cdot \mathbf{n} + [8\mathbf{F} \cdot \mathbf{n} - (19/2)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n}] \} \quad (4-20)$$

se $\mathbf{x} \in V$, ou seja, para o escoamento interno à gota. Nas equações (4-17) a (4-20), \mathbf{E} é o tensor taxa de deformação do escoamento não-perturbado e V é o volume da gota. Os tensores \mathbf{B} , \mathbf{C} , \mathbf{F} e \mathbf{G} e os vetores \mathbf{d} e $\boldsymbol{\omega}$ devem ser determinados em função das condições de contorno. Assim sendo, consideremos as seguintes condições de contorno na superfície da gota não-deformada:

- (i) Continuidade de velocidades: $[\mathbf{u}]^s = \mathbf{0}$, em que a notação $[\]^s$ indica salto de propriedades através da superfície;
- (ii) Continuidade de tensões tangenciais: $[(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n})]^s = \Delta \mathbf{f}$, em que $\Delta \mathbf{f}$ representa o salto de tensões através da superfície. No presente trabalho o salto de tensões tangenciais é tal que $\Delta \mathbf{f} \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{n}\mathbf{n}) = \mathbf{0}$. Essa hipótese está ligada à ausência de gradiente de concentração de tensoativos ou de diferenças de temperatura na superfície da gota. Em outras palavras, podemos nos referir a essa condição como aquela em que mesmo na presença de tensoativos existe um rápido equilíbrio das partículas surfactantes sobre a superfície, em comparação com uma escala de tempo do escoamento. De outra forma, se $\tau_{u\infty} \sim \dot{\gamma}_c^{-1}$ é um tempo característico do escoamento e $\tau_s \sim \mu a / \Delta\sigma$ é uma escala de tempo associada à redistribuição do surfactante sobre a superfície da gota, então

$Ma = \tau_s/\tau_{u\infty} \ll 1$, em que $Ma = \mu a \dot{\gamma}/\Delta\sigma$ é um grupo adimensional conhecido na literatura como número de Marangoni.

(iii) Salto de tensões normais devido à tensão superficial: $[\mathbf{n} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n})]^s = \Delta \mathbf{f} \cdot \mathbf{n}$. Para gotas isotérmicas com concentração uniforme de surfactantes é válida a equação $\Delta \mathbf{f} = \sigma(\nabla^s \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}$, em que ∇^s é o gradiente projetado na superfície, definido por $\nabla^s = (\mathbf{I} - \mathbf{n}\mathbf{n}) \cdot \nabla$, e σ é o coeficiente de tensão superficial. Uma descrição detalhada do cálculo da equação constitutiva para $\Delta \mathbf{f}$, levando-se em consideração o efeito de membrana co tensão superficial, é apresentada na apêndice A.4.

Em uma análise de pequenas deformações de primeira ordem, os termos envolvidos no cálculo das condições de contorno são todos avaliados sobre a superfície da gota esférica. Dessa forma, $\mathbf{x} = a\mathbf{n}$ e $r = a$, em geral. A única exceção é o termo $\Delta \mathbf{f} \cdot \mathbf{n}$, em efeitos de primeira ordem da deformação da gota são incluídos. Nesse caso, para o cálculo da curvatura média dada por $\bar{\kappa} = (1/2)\nabla^s \cdot \mathbf{n}$, considera-se a gota deformada segundo a equação (4-11) obtendo

$$\bar{\kappa} \sim \frac{1}{a} + \frac{2}{a^3} \mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x}. \quad (4-21)$$

Finalmente, após a aplicação das condições de contorno (i), (ii) e (iii) obtemos

$$\mathbf{u}^s = \mathbf{W} \cdot \mathbf{x} + \frac{5}{2\lambda + 3} \mathbf{E} \cdot \mathbf{x} - \frac{\sigma}{\mu a} \frac{40(\lambda + 1)}{(19\lambda + 16)(2\lambda + 3)} \mathbf{A} \cdot \mathbf{x}. \quad (4-22)$$

Visando o limite assintótico de altas razões de viscosidade, as funções racionais de λ são expandidas usando-se séries de potência de $1/\lambda$. Truncando essas séries nos termos de primeira ordem obtém-se $5/(2\lambda + 3) \sim 5/(2\lambda)$ e $40(\lambda + 1)/[(19\lambda + 16)(2\lambda + 3)] \sim 20/(19\lambda)$ e a equação (4-22) pode ser reescrita como

$$\mathbf{u}^s = \left(\mathbf{W} + \frac{5}{2\lambda} \mathbf{E} - \frac{\sigma}{\lambda\mu a} c\mathbf{A} \right) \cdot \mathbf{x}. \quad (4-23)$$

em que $c = 20/19$. Sabendo que $\mathbf{x} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{W} : \mathbf{x}\mathbf{x} = 0$, já que $\mathbf{x}\mathbf{x}$ é um tensor simétrico e \mathbf{W} é anti-simétrico, e fazendo $\mathbf{x} = a\mathbf{n}$, mostra-se que

$$\frac{\mathfrak{D}\mathbf{A}}{\mathfrak{D}t} = \frac{5}{2\lambda} \mathbf{E} - \frac{\sigma}{\lambda\mu a} c\mathbf{A}. \quad (4-24)$$

Vale lembrar que \mathbf{A} é homogêneo sobre a superfície da gota. Sendo assim, $\nabla \mathbf{A} = \mathbf{0}$ e a derivada convectiva do tensor distorção $D\mathbf{A}/Dt$ recupera a sua derivada ordinária $d\mathbf{A}/dt$. A equação evolutiva para a forma da superfície da gota pode ser então escrita como

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \mathbf{W} \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \mathbf{W} + \frac{5}{2\lambda} \mathbf{E} - \frac{\sigma}{\lambda\mu a} c\mathbf{A}. \quad (4-25)$$

Para adimensionalizar a equação (4-25), utilizamos o tempo característico de relaxação da gota $\tau_\sigma = a\mu_c/\sigma$, em que $\mu_c = \lambda\mu$. Sendo a escala característica do gradiente de velocidade $\dot{\gamma}_c$, a forma adimensional de (4-25) fica

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = Ca_\lambda \widetilde{\mathbf{W}} \cdot \mathbf{A} - Ca_\lambda \mathbf{A} \cdot \widetilde{\mathbf{W}} + \frac{5}{2\lambda} Ca_\lambda \widetilde{\mathbf{E}} - c\mathbf{A}, \quad (4-26)$$

em que $Ca_\lambda = \dot{\gamma}_c/(\lambda\mu a\sigma)$ é o número de capilaridade, $\tilde{t} = t/\tau_\sigma$, $\widetilde{\mathbf{W}} = \mathbf{W}/\dot{\gamma}_c$ e $\widetilde{\mathbf{E}} = \mathbf{E}/\dot{\gamma}_c$. Do ponto de vista matemático (4-26) é um sistema equações diferenciais ordinárias linear. A presença dos termos $Ca_\lambda \widetilde{\mathbf{W}} \cdot \mathbf{A}$ e $Ca_\lambda \mathbf{A} \cdot \widetilde{\mathbf{W}}$ faz com que esse sistema seja, em geral, acoplado. Dessa forma, técnicas de diagonalização são necessária para se chegar à sua solução. Fisicamente, os termos da equação (4-26) podem ser interpretados da seguinte maneira:

- $Ca_\lambda \widetilde{\mathbf{W}} \cdot \mathbf{A}$ e $Ca_\lambda \mathbf{A} \cdot \widetilde{\mathbf{W}}$: termos associados à rotação da gota devido à ação da vorticidade do escoamento. Dessa forma, as deformações ficam restritas a pequenos desvios em relação à esfera, ainda que em altas taxas de cisalhamento;
- $\frac{5}{2\lambda} Ca_\lambda \widetilde{\mathbf{E}}$: Termo de deformação da gota pela ação do escoamento não-perturbado;
- $c\mathbf{A}$: Termo de relaxação da forma da gota pela ação da tensão superficial.

Mais uma vez, vale comentar que o número de capilaridade é um grupo adimensional que pode ser definido como a razão entre um tempo característico de relaxação devido à tensão superficial $\tau_\sigma \sim \lambda\mu a/\sigma$ e um tempo característico do escoamento não-perturbado $\tau_e \sim 1/\dot{\gamma}_c$. Nota-se que Ca_λ é um parâmetro equivalente ao número de *Deborah*, De , que representa justamente a razão entre um tempo característico de relaxação do material e um tempo representativo do escoamento. De outra forma, o número de capilaridade pode ser visto como a taxa de cisalhamento adimensionalizada por τ_σ .

4.1.2

Tensão induzida pela fase dispersa

Considera-se nesta seção o problema de se determinar a tensão induzida pelas partículas da fase dispersa em uma emulsão vista como um fluido contínuo homogêneo equivalente. Para isso seja a representação integral da equação para a tensão induzida por uma gota no fluido ambiente dada pela equação (2-113), repetida a seguir por conveniência

$$\mathbf{S}_\alpha = \int_{S_\alpha} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}\mathbf{x} - \mu(\mathbf{u}\mathbf{n} + \mathbf{n}\mathbf{u}) dS.$$

A tensão induzida por uma gota pode ser calculada pela integral em (2-113) sobre S^α ou qualquer outra superfície que englobe a gota e que não contenha outras partículas (Batchelor, 1970). Isso vale inclusive para emulsões concentradas. No caso de emulsões diluídas, temos que o espaçamento médio entre as gotas, δ , é tal que $\delta \sim a\phi^{-1/3}$. Dessa forma, se $\phi \ll 1$, temos que o distúrbio de velocidade provocado por uma gota não altera o escoamento nas vizinhanças de outras gotas. Em outras palavras, o escoamento próximo a uma partícula é independente das demais, conforme ilustra a figura (4.3).

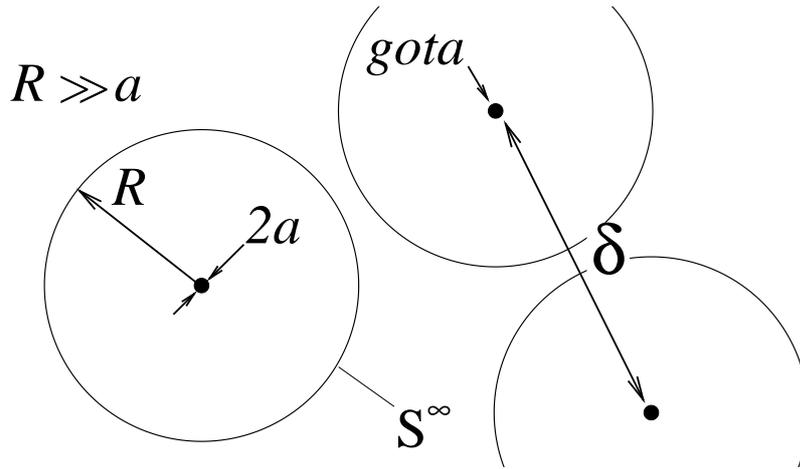


Figura 4.3: Representação de uma emulsão diluída. Nesse caso, é possível definir S^∞ tal que os distúrbios de velocidade provocados pelas demais gotas não sejam percebidos.

Escolhendo uma superfície esférica de raio R , temos que $\mathbf{un} = \mathbf{nu}$, de forma que $\int_{S^\alpha} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{nx} - \mu(\mathbf{un} + \mathbf{nu}) dS = \int_{S^\infty} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{nx} - 2\mu\mathbf{nu} dS$. Para determinar os termos do integrando utilizamos mais uma vez a solução de Lamb, escrita em termos de funções vetoriais harmônicas, dada por (4-17) e (4-18), de maneira que

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{nx} = 2\mu\mathbf{B} \cdot \mathbf{nx} \left(\frac{a^3}{R^3}\right) - 8\mu(\mathbf{B} : \mathbf{xx})\mathbf{nx} \left(\frac{a^3}{R^5}\right) + \dots \quad (4-27)$$

$$\begin{aligned} 2\mu\mathbf{un} &= 2\mu(\mathbf{B} : \mathbf{xx})\mathbf{xn} \left(\frac{a^3}{R^5}\right) + 4\mu\mathbf{C} \cdot \mathbf{xn} \left(\frac{a^5}{R^5}\right) \\ &- 10\mu(\mathbf{C} : \mathbf{xx})\mathbf{xn} \left(\frac{a^3}{R^7}\right) + \dots \end{aligned} \quad (4-28)$$

Desde que a superfície S^∞ é esférica, temos que $\mathbf{x} = R\mathbf{n}$, em que R é o raio da esfera cuja superfície é S^∞ . Assim, como os tensores \mathbf{B} e \mathbf{C} são constantes, as integrais podem ser calculadas utilizando-se das relações de ortogonalidade

$$\begin{aligned} \int_{S^\infty} n_i n_j dS &= \frac{4\pi R^2}{3} \delta_{ij}, \\ \int_{S^\infty} n_i n_j n_k n_l dS &= \frac{4\pi R^2}{15} (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}), \end{aligned} \quad (4-29)$$

em que δ_{ij} é o delta de Kronecker. A diluição da emulsão deve ser tal que a superfície S^∞ possa ser definida de tal forma que os termos $\mathcal{O}(R^{-1})$ possam ser desprezados. Seguindo esse procedimento, mostra-se que

$$\mathbf{S}_\alpha = -2\mu \left(\frac{4}{3} \pi a^3 \right) \mathbf{B}, \quad (4-30)$$

em que \mathbf{B} é um tensor de forma que aparece na solução de Lamb do escoamento de Stokes com simetria esférica. O tensor de forma \mathbf{B} foi determinado por Frankel & Acrivos (1970) como sendo

$$\mathbf{B} = -\frac{5(\lambda-1)}{(2\lambda+3)} \mathbf{E} - \frac{4}{(2\lambda+3)} \frac{\sigma}{\mu a} \mathbf{A} - \frac{30(\lambda-1)^2}{7(2\lambda+3)^2} \mathcal{F}[\mathbf{A}, \mathbf{E}], \quad (4-31)$$

em que $\mathcal{F}[\mathbf{A}, \mathbf{E}] = \mathbf{A} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{A} - \frac{2}{3} (\mathbf{A} : \mathbf{E}) \mathbf{I}$. Vale a pena ressaltar que a expressão de Frankel & Acrivos para \mathbf{B} leva em consideração condições de contorno de gota deformada e não apenas sobre $r = a$. Além disso, sua definição é tal que o volume da gota é preservado e a invariância em relação a uma mudança de referencial é observada, obedecendo assim o princípio da objetividade (Slattery, 1972). No contexto da teoria de pequenas deformações no limite de alta razão de viscosidade, as funções radicais de λ devem ser expandidas em séries de $1/\lambda$, como já se fez em (4-22). Assim sendo, temos que $5(\lambda-1)/(2\lambda+3) \sim 5/2 - 25/(4\lambda)$, $4/(2\lambda+3) \sim 2/\lambda$ e $30(\lambda-1)^2/7(2\lambda+3)^2 \sim 15/14$. Vale comentar que no caso do coeficiente da terceira parcela do segundo membro da equação (4-31), a série de potência é truncada no termo $\mathcal{O}(\lambda^{-1})$ uma vez que $\mathcal{F}[\mathbf{A}, \mathbf{E}]$ já é $\mathcal{O}(\lambda^{-1})$. O mesmo não acontece com a segunda parcela em virtude da definição do número de capilaridade. A expressão para \mathbf{B} reduz-se

$$\mathbf{B} = -\left(\frac{5}{2} - \frac{25}{4\lambda} \right) \mathbf{E} - 2 \frac{\sigma}{\lambda \mu a} \mathbf{A} - \frac{15}{14} \mathcal{F}[\mathbf{A}, \mathbf{E}]. \quad (4-32)$$

Sabemos da equação (2-112) que $\boldsymbol{\sigma}^d = n(1/N) \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{S}_\alpha$. Para uma emulsão monodispersa, tal que $(1/N) \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{S}_\alpha = \mathbf{S}_\alpha$, lembrando que nesse caso $n = 3\phi/(4\pi a^3)$ e considerando a equação (4-30), segue que a tensão extra, induzida pela fase dispersa da emulsão é dada por

$$\boldsymbol{\sigma}^d = \phi \mu \left[\left(5 - \frac{25}{2\lambda} \right) \mathbf{E} + 4 \frac{\sigma}{\lambda \mu a} \mathbf{A} + \frac{15}{7} \mathcal{F}[\mathbf{A}, \mathbf{E}] \right], \quad (4-33)$$

ou, na forma adimensional,

$$\frac{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^d}{\phi} = \left(5 - \frac{25}{2\lambda}\right) \tilde{\mathbf{E}} + 4Ca_\lambda^{-1} \mathbf{A} + \frac{15}{7} \mathcal{F}[\mathbf{A}, \tilde{\mathbf{E}}], \quad (4-34)$$

em que $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^d = \boldsymbol{\sigma}^d / (\mu \dot{\gamma}_c)$.

O modelo constitutivo completo de uma emulsão utilizado neste trabalho é, portanto, um modelo de duas equações, respectivamente, (4-26) e (4-34). Para se ter uma visão geral do mesmo, essas equações são repetidas a seguir.

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{A}}{dt} = Ca_\lambda \tilde{\mathbf{W}} \cdot \mathbf{A} - Ca_\lambda \mathbf{A} \cdot \tilde{\mathbf{W}} + \frac{5}{2\lambda} Ca_\lambda \tilde{\mathbf{E}} - c\mathbf{A}, \\ \frac{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^d}{\phi} = \left(5 - \frac{25}{2\lambda}\right) \tilde{\mathbf{E}} + 4Ca_\lambda^{-1} \mathbf{A} + \frac{15}{7} \mathcal{F}[\mathbf{A}, \tilde{\mathbf{E}}]. \end{cases} \quad (4-35)$$

A equação (4-26) está vinculada ao escoamento na microestrutura da emulsão. É essa equação que computa as informações da escala interna do material, onde o escoamento é visto como bi-fásico. No presente caso, tais informações são traduzidas no tensor distorção \mathbf{A} . A equação (4-34) provê uma representação média dos efeitos microhidrodinâmicos no escoamento da emulsão, fazendo a ligação entre a micro e a macroescala. Nessa concepção, a emulsão é vista como um fluido contínuo equivalente. Aqui é possível estabelecer um paralelo bastante claro entre a teoria assintótica e o Método Integral de Contorno, desenvolvido nos capítulos 2 e 3. Nesse caso, a solução numérica do escoamento sobre a superfície da gota faz o papel da equação (4-26). A integração numérica do tensor de tensões da fase dispersa, dada por (2-130) e (2-135), faz o papel da equação (4-34). Em geral, a aplicação do modelo (4-35) inicia-se com a solução da equação de forma da superfície e determinação das componentes de \mathbf{A} como função de $\nabla \mathbf{u}$, λ e Ca_λ . Essa solução é então utilizada como parâmetro de entrada para o cálculo da tensão induzida pela fase dispersa. No entanto, há situações em que soluções simultâneas são necessárias (escoamento de Poiseuille, por exemplo). Ambas as situações são abordadas nos tópicos seguintes.

4.2

Emulsão diluída em baixos números de capilaridade

Para aliviar a notação do texto, deste ponto em diante a indicação de variável adimensional pelo til será suprimida. Fica então sub-entendido que todas as grandezas são adimensionais, a menos que seja indicado explicitamente

o contrário.

No caso de emulsões escoando em regimes de baixas taxas de cisalhamento, o modelo (4-35) fica modificado em alguns aspectos. O parâmetro pequeno da análise é o número de capilaridade, Ca , e não mais o inverso da razão de viscosidade, $1/\lambda$. Dessa forma, as expansões em séries dos coeficientes racionais (funções de λ) nas equações da forma da gota e da tensão induzida pela fase dispersa não devem ser feitas, uma vez que λ é arbitrário nessa teoria. O tempo de relaxação da gota é calculado usando a viscosidade da fase dispersa, de forma que o número de capilaridade representativo desse escoamento é Ca e não $Ca_\lambda = \lambda Ca$. Como agora $\|\mathbf{A}\| \sim Ca$, na equação da forma da gota os termos $Ca\mathbf{W} \cdot \mathbf{A}$ e $Ca\mathbf{A} \cdot \mathbf{W}$ são $\mathcal{O}(Ca^2)$ e devem ser desprezados. Na equação da tensão induzida pela fase dispersa, o termo $\mathcal{F}[\mathbf{A}, \mathbf{E}]$ é proveniente da aplicação de condições de contorno sobre a superfície da gota já deformada (Frankel & Acrivos, 1970), devendo também ser desprezado. De outra forma, se a tensão for adimensionalizada por σ/a teríamos $\boldsymbol{\sigma}_a^* = Ca \boldsymbol{\sigma}^d$. Nesse caso, temos que $Ca \mathcal{F}[\mathbf{A}, \mathbf{E}] \sim \mathcal{O}(Ca^2)$. Levando em conta as considerações anteriores, um modelo constitutivo de emulsões diluídas, em regimes de baixos números de capilaridade, pode ser escrito como

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = f_1 Ca \mathbf{E} - f_2 \mathbf{A}, \quad (4-36)$$

$$\frac{\boldsymbol{\sigma}^d}{\phi} = g_1 \mathbf{E} + g_2 Ca^{-1} \mathbf{A}, \quad (4-37)$$

em que o tempo é adimensionalizado por $\tau_\sigma = \mu a / \sigma$, $f_1 = 5/(2\lambda + 3)$, $f_2 = 40(\lambda + 1)/[(19\lambda + 16)(2\lambda + 3)]$, $g_1 = 10(\lambda - 1)/(2\lambda + 3)$, $g_2 = 8/(2\lambda + 3)$ e $\boldsymbol{\sigma}^d$ e \mathbf{E} são definidos como na seção anterior. Vale lembrar que nesse regime de escoamento o modelo é válido também para emulsões polidispersas como discutido na seção 2.10. A equação (4-36) define um sistema de equações diferenciais para as componentes do tensor \mathbf{A} . Trata-se de um problema linear e desacoplado, cuja solução pode ser determinada por métodos convencionais de solução de sistemas de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem (Boice & DiPrima, 1997). Considerando uma gota inicialmente esférica, tal que $\mathbf{A}(0) = \mathbf{0}$, é possível mostrar que

$$\mathbf{A} = f_3 Ca \mathbf{E} \left(1 - e^{-f_2 t}\right), \quad (4-38)$$

em que $f_3 = f_1/f_2 = (19\lambda + 16)/[8(\lambda + 1)]$. Tomando apenas a resposta permanente, tal que $t \rightarrow \infty$, obtemos $\mathbf{A} = f_3 Ca \mathbf{E}$. Esse resultado também pode ser diretamente verificado fazendo $d\mathbf{A}/dt = 0$ em (4-36). A partir dos autovalores e autovetores, $\{\alpha_i, \mathbf{v}_i\}$, do tensor \mathbf{A} é possível determinar a

deformação e a orientação da gota em relação ao escoamento. Sabemos da equação da superfície, adimensionalizada pelo raio da gota não-deformada, que $r = 1 + \mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x}$. Sendo $\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}_i = \alpha_i \mathbf{v}_i$, em $\mathbf{x} = \mathbf{v}_i$ temos que $r = 1 + \alpha_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i$. Desde que $\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i = 1$ (já que $\mathbf{x} \cdot \mathbf{x} = 1$), temos que na direção dos autovetores de \mathbf{A} , $r = 1 + \alpha_i$. Em um escoamento cisalhante simples, por exemplo, em que $\mathbf{E} = (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_1)/2$, após os transientes iniciais temos que

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 1/2 f_3 Ca, & \mathbf{v}_1 &= \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2, \\ \alpha_2 &= -1/2 f_3 Ca, & \mathbf{v}_2 &= -\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2. \end{aligned} \quad (4-39)$$

O ângulo θ entre a gota e a direção do escoamento é $\theta = \cos^{-1}(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{e}_1 / \|\mathbf{v}_1\|) = \pi/4$, recuperando o resultado de Taylor (1934). Note que a inclinação da gota em relação ao escoamento não depende do tempo. Considerando os autovalores de α_1 e α_2 podemos concluir que o semi-eixo maior da gota é $L = 1 + \alpha_1$ e o semi-eixo menor, $B = 1 + \alpha_2$. Dessa forma, observando a definição de D_T feita em (3-13), temos que $D_T = 1/2 f_3 Ca$, ou ainda

$$D_T = \frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16} Ca, \quad (4-40)$$

mais uma vez recuperando o resultado de Taylor (1934).

A tensão induzida pela fase dispersa da emulsão é determinada substituindo-se a solução de \mathbf{A} em (4-37). Considerando apenas a resposta permanente, obtemos

$$\boldsymbol{\sigma}^d = 2\phi \left(\frac{5/2\lambda + 1}{\lambda + 1} \right) \mathbf{E}, \quad (4-41)$$

ou ainda, para o tensor de tensões completo da emulsão,

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + 2 \left[1 + \phi \left(\frac{5/2\lambda + 1}{\lambda + 1} \right) \right] \mathbf{E}. \quad (4-42)$$

Na equação (4-42) identificamos entre colchetes a viscosidade de Taylor, μ_T , (Taylor, 1932) adimensionalizada pela viscosidade da fase contínua, de maneira que

$$\mu_T = 1 + \phi \left(\frac{5/2\lambda + 1}{\lambda + 1} \right). \quad (4-43)$$

Podemos concluir de (4-42) que a única contribuição da fase dispersa da emulsão em regimes de baixos capilaridades é um aumento em sua viscosidade efetiva. Efeitos não-lineares como dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento e diferenças de tensões normais não são previstos pelo modelo. Vale comentar que se tomarmos o limite de $\lambda \rightarrow \infty$ em (4-43), obtemos o famoso resultado de Einstein (1906) para a viscosidade de suspensões diluídas de esferas rígidas que em termos dimensionais é dada por

$$\mu_E = \mu \left(1 + \frac{5}{2} \phi \right), \quad (4-44)$$

em que μ_E é conhecida na literatura como *viscosidade de Einstein*. Em adição, quando $\lambda \rightarrow 0$, segue que $\mu_T = 1 + \phi$, que corresponde a um regime de suspensão diluída de bolhas invíscidas.

4.3

Emulsão diluída de altas razões de viscosidade em cisalhamento permanente

A partir desse ponto retornamos a um contexto de emulsões de altas razões de viscosidade no qual aplica-se o modelo (4-35). Nesta seção, será estudado o comportamento de uma emulsão diluída sujeita a um escoamento cisalhante simples. Definindo o vetor unitário na direção do escoamento como sendo \mathbf{e}_1 e o vetor unitário na direção do gradiente de velocidade como \mathbf{e}_2 , temos que os tensores taxa de deformação e vorticidade são dados, respectivamente, por $\mathbf{E} = 1/2(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2\mathbf{e}_1)$ e $\mathbf{W} = 1/2(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_2\mathbf{e}_1)$. Usando esses tensores na equação da forma da gota (4-26), obtemos o sistema de equações diferenciais ordinárias para as componentes de \mathbf{A} dado por (4-45).

$$\begin{cases} \frac{dA_{11}}{dt} = -cA_{11} + Ca_\lambda A_{12} \\ \frac{dA_{12}}{dt} = -\frac{Ca_\lambda}{2}A_{11} - cA_{12} + \frac{Ca_\lambda}{2}A_{22} + \frac{5Ca_\lambda}{4\lambda} \\ \frac{dA_{22}}{dt} = -Ca_\lambda A_{12} - cA_{22} \end{cases} \quad (4-45)$$

Diferentemente do sistema de equações representado pela equação (4-36), o sistema (4-45) é acoplado. Para obtermos uma solução para esse problema diferencial convém escrevê-lo de forma compacta como

$$\dot{\mathbf{y}} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{y} + \mathbf{r}, \quad (4-46)$$

em que $\mathbf{y} = (A_{11}, A_{12}, A_{22})$, $\dot{\mathbf{y}}$ é a derivada temporal de \mathbf{y} , $\mathbf{r} = (0, 5Ca_\lambda/(4\lambda), 0)$ e

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} -c & Ca_\lambda & 0 \\ -\frac{Ca_\lambda}{2} & -c & \frac{Ca_\lambda}{2} \\ 0 & -Ca_\lambda & -c \end{bmatrix}. \quad (4-47)$$

O procedimento de desacoplamento do sistema de EDO's (4-45) é motivado pela diagonalização de \mathbf{T} . Para isso, seja \mathbf{M} uma matriz cujas colunas são os autovetores de \mathbf{T} e \mathbf{M}^{-1} sua inversa². Dessa forma, pré-multiplicando

²Para referência: $\mathbf{M} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 \\ 0 & -i & i \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$ e $\mathbf{M}^{-1} = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 2 \\ -1 & 2i & 1 \\ -1 & -2i & 1 \end{bmatrix}$

a equação (4-46) por \mathbf{M}^{-1} obtemos

$$\mathbf{M}^{-1} \cdot \dot{\mathbf{y}} = \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \underbrace{\mathbf{M} \cdot \mathbf{M}^{-1}}_{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{y} + \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{r}. \quad (4-48)$$

Definindo $\mathbf{s} = \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{y}$ e $\mathbf{z} = \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{r}$, e sabendo que $\mathbf{D} = \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{M}$ é diagonal por definição (Lima, 1996), o sistema transformado pela matriz modal fica $\dot{\mathbf{s}} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{s} + \mathbf{z}$. Na forma expandida tem-se

$$\begin{cases} \dot{s}_1 = -cs_1 \\ \dot{s}_2 = (-c + iCa_\lambda)s_2 + 5i/(8\lambda)Ca_\lambda \\ \dot{s}_3 = (-c - iCa_\lambda)s_3 - 5i/(8\lambda)Ca_\lambda, \end{cases} \quad (4-49)$$

em que $i = \sqrt{-1}$ é a unidade imaginária. No espaço recíproco (após a transformação modal) o sistema resultante torna-se desacoplado e a solução do mesmo pode ser obtida separadamente para cada equação. Sendo a condição inicial $\mathbf{y}(0) = \mathbf{0}$, tal que $\mathbf{s}(0) = \mathbf{0}$ chega-se a $s_1(t) = 0$,

$$s_2(t) = -\frac{5Ca_\lambda(ic - Ca_\lambda)}{8\lambda(c^2 + Ca_\lambda^2)} \left[-1 + e^{-(c - iCa_\lambda)t} \right] \quad (4-50)$$

e

$$s_3(t) = \frac{5Ca_\lambda(ic + Ca_\lambda)}{8\lambda(c^2 + Ca_\lambda^2)} \left[-1 + e^{-(c + iCa_\lambda)t} \right]. \quad (4-51)$$

Pela definição de \mathbf{s} sabe-se que $\mathbf{y} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{s}$, tal que $y_1 = s_1 - s_2 - s_3$, $y_2 = -is_2 + is_3$ e $y_3 = s_1 + s_2 + s_3$. Dessa forma, após alguma manipulação algébrica, e lembrando que $\mathbf{y} = (A_{11}, A_{12}, A_{22})$, é possível mostrar que

$$\begin{aligned} A_{11} &= \frac{5Ca_\lambda}{4\lambda(c^2 + Ca_\lambda^2)} \left[Ca_\lambda + ce^{-ct} \text{sen}(Ca_\lambda t) - Ca_\lambda e^{-ct} \text{cos}(Ca_\lambda t) \right] \\ A_{12} &= \frac{5Ca_\lambda}{4\lambda(c^2 + Ca_\lambda^2)} \left[c + Ca_\lambda e^{-ct} \text{sen}(Ca_\lambda t) - ce^{-ct} \text{cos}(Ca_\lambda t) \right] \end{aligned} \quad (4-52)$$

e $A_{22} = -A_{11}$. Analisado as equações (4-52) podemos concluir que os termos transientes dependem do número de capilaridade, de forma que quanto mais intenso o cisalhamento (maiores capilaridades) mais tempo é necessário para se atingir um regime estacionário de deformação. A resposta permanente é obtida tomado o limite $t \rightarrow \infty$. Nesse caso obtemos

$$\begin{aligned} A_{11} &= \frac{5Ca_\lambda^2}{4\lambda(c^2 + Ca_\lambda^2)}, \\ A_{12} &= \frac{5cCa_\lambda}{4\lambda(c^2 + Ca_\lambda^2)}, \end{aligned} \quad (4-53)$$

ou ainda, em notação matricial

$$\mathbf{A} = \frac{5}{4\lambda} \frac{Ca_\lambda}{(c^2 + Ca_\lambda^2)} \begin{bmatrix} Ca_\lambda & c \\ c & -Ca_\lambda \end{bmatrix}. \quad (4-54)$$

Os autovetores e autovalores de \mathbf{A} nesse caso são

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{5}{4\lambda} \frac{Ca_\lambda}{\sqrt{c^2 + Ca_\lambda^2}}, & \mathbf{v}_1 &= \left[(Ca_\lambda/c) + \sqrt{(Ca_\lambda/c)^2 + 1} \right] \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2, \\ \alpha_2 &= -\frac{5}{4\lambda} \frac{Ca_\lambda}{\sqrt{c^2 + Ca_\lambda^2}}, & \mathbf{v}_2 &= \left[(Ca_\lambda/c) - \sqrt{(Ca_\lambda/c)^2 + 1} \right] \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2, \end{aligned} \quad (4-55)$$

de sorte que $D_T = \frac{5}{4\lambda} \frac{Ca_\lambda}{\sqrt{c^2 + Ca_\lambda^2}}$. A partir dessa expressão para a deformação

de Taylor, podemos inferir que se $Ca_\lambda \rightarrow \infty$, então $D_T \rightarrow \frac{5}{4\lambda}$. A respeito da orientação da gota em relação ao escoamento, se $Ca_\lambda \rightarrow 0$, então $\mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2$ e $\theta \rightarrow \pi/4$. Já no limite $Ca_\lambda \rightarrow \infty$, temos que $\mathbf{v}_1 \rightarrow (2Ca_\lambda/c) \mathbf{e}_1$, tal que $\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{e}_1 / \|\mathbf{v}_1\| \rightarrow 1$. Desde que $\theta = \cos^{-1}(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{e}_1 / \|\mathbf{v}_1\|)$ segue que $\theta \rightarrow 0$ se $Ca_\lambda \rightarrow \infty$. Dessa forma, podemos concluir que gota de altas viscosidades sujeitas à cisalhamento simples orientam-se a 45° com relação a \mathbf{e}_1 em baixos números de capilaridades e, à medida que se aumenta a taxa de cisalhamento, a partícula deforma e se alinha na direção do escoamento. Além da deformação típica definida por Taylor, nesse trabalho serão utilizadas em adição duas medidas de deformação definidas como sendo

$$D_1 = A_{12} \quad \text{e} \quad D_2 = \frac{A_{11} - A_{22}}{2}. \quad (4-56)$$

Segundo a definição em (4-56), D_2 e D_T relacionam-se por $D_2 = (4\lambda/5) D_T^2$. As quantidades D_1 e D_2 ajudam a monitorar a geometria da gota e estão diretamente ligadas ao comportamento reológico da emulsão, como se verá adiante.

Considerando uma emulsão monodispersa, sua reologia será caracterizada por uma a viscosidade aparente, $\mu_{ap} = \sigma_{12}$ e as diferenças de tensões normais, $N_1 = Ca_\lambda(\sigma_{11} - \sigma_{22})$ e $N_2 = Ca_\lambda(\sigma_{22} - \sigma_{33})$. No caso das diferenças de tensões normais, a multiplicação pelo número de capilaridade equivale à uma re-escala, na qual $\boldsymbol{\sigma}$ é adimensionalizado pela tensão superficial. Dessa forma, substituindo-se a solução permanente de \mathbf{A} na equação (4-34) e lembrando que $\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + 2\mathbf{E} + \boldsymbol{\sigma}^d$ é possível mostrar que

$$\mu_{ap} = \mu_B + \frac{5\phi}{\lambda} \frac{c}{(c^2 + Ca_\lambda^2)}, \quad (4-57)$$

$$N_1 = \frac{10\phi}{\lambda} \frac{Ca_\lambda^2}{(c^2 + Ca_\lambda^2)} \quad \text{e} \quad (4-58)$$

$$N_2 = \frac{75\phi}{28\lambda} \frac{c Ca_\lambda^2}{(c^2 + Ca_\lambda^2)} - \frac{1}{2} N_1, \quad (4-59)$$

em que $\mu_B = 1 + \phi \left(\frac{5}{2} - \frac{25}{4\lambda} \right)$ corresponde a viscosidade efetiva de uma emulsão de gotas cuja relaxação ocorre em intervalos de tempo muito menores do que a escala de tempo típica do escoamento. Trata-se da viscosidade efetiva em regime newtoniano da emulsão em altas taxas de cisalhamento. Nas figuras (4.4) e (4.5) são mostrados os comportamentos da geometria da superfície da gota e das funções viscométricas em função do número de capilaridade. É possível observar em (4.4) que à medida que aumenta o número de capilaridade a gota deforma-se e tende a alinhar-se na direção do escoamento.

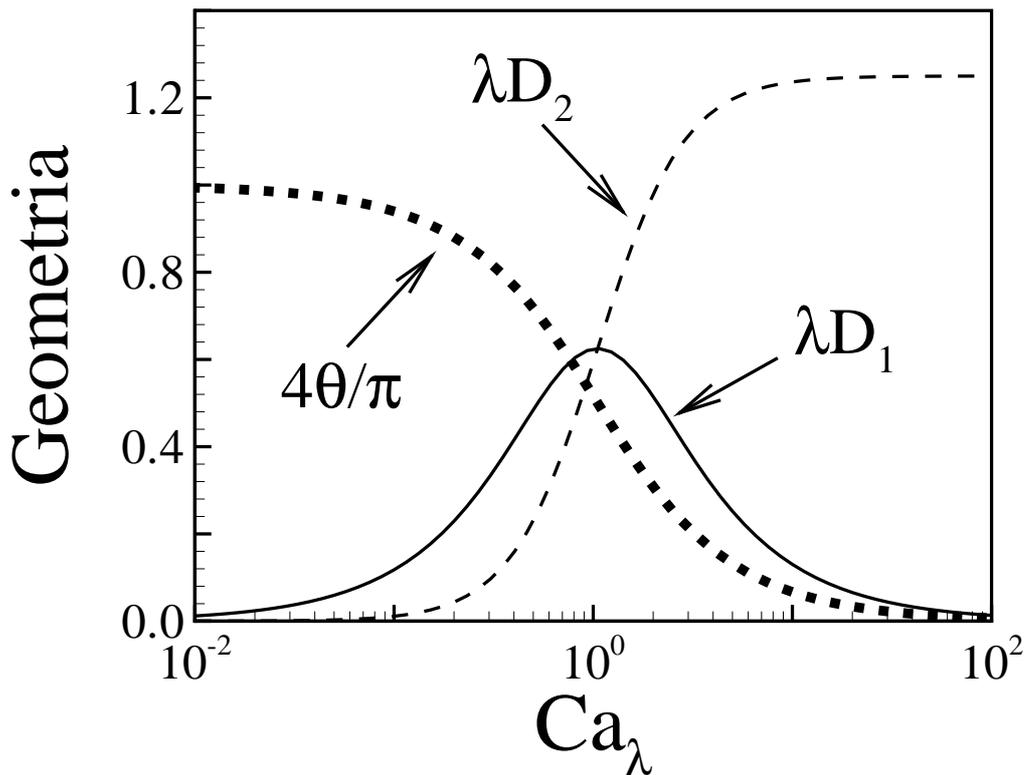


Figura 4.4: Geometria de uma gota de alta-razão de viscosidade. Linha cheia: λD_1 ; linha tracejada: λD_2 ; linha pontilhada: $4\theta/\pi$.

Os gráficos nas figuras (4.4) e (4.5) indicam que mesmo para emulsões diluídas com gotas de altas razões de viscosidade é possível observar compor-

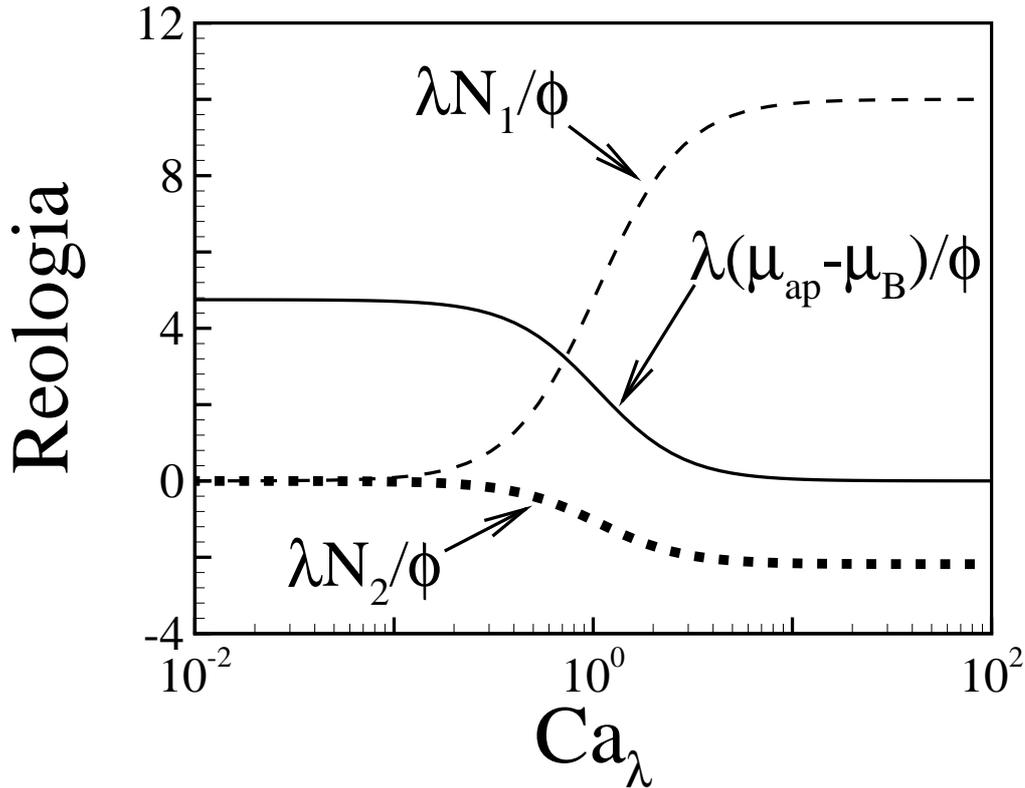


Figura 4.5: Reologia de uma emulsão monodispersa, diluída e de alta-razão de viscosidade. Linha cheia: $\lambda(\mu_{ap} - \mu_B)/\phi$; linha tracejada: $\lambda N_1/\phi$; linha pontilhada: $\lambda N_2/\phi$.

tamento pseudo-plástico³ e presença de diferenças de tensões normais. Tais propriedades são consequência direta da deformação e orientação da gota na direção do escoamento à medida que se aumenta o número de capilaridade. O fato da gota estar deformada e alinhada na microescala do escoamento induz uma anisotropia de tensões que provoca o aparecimento de efeitos elásticos como N_1 e N_2 . Por outro lado, o escoamento no interior da gota deformada tende a facilitar o fluxo do fluido ambiente nas vizinhanças da mesma, o que promove o efeito pseudo-plástico. Ao passo que a gota deforma com o aumento do número de capilaridade, o desvio das linhas de corrente do escoamento em torno da gota é menor, o que corresponde a uma menor dissipação de energia, proporcionando o efeito pseudo-plástico capturado pelas previsões teóricas.

Em baixas e altas taxas de cisalhamento (isto é $Ca_\lambda \ll 1$ e $Ca_\lambda \gg 1$, respectivamente) não se observa comportamento pseudo-plástico da emulsão, de forma que dois platôs newtonianos podem ser definidos nesse limite⁴. A presença de diferenças de tensões normais é um efeito elástico típico.

³Em inglês: *shear-thinning*

⁴No entanto, em altas taxas de cisalhamento existem grandes diferenças de tensões normais.

Observa-se que para qualquer número de capilaridade $N_1 > 0$ e $N_2 < 0$ e, independente de Ca_λ , $\|N_1/N_2\| = 133/29 \cong 5$. Além disso, em regimes de baixas taxas de cisalhamento as diferenças de tensões normais são apenas efeitos de segunda ordem. Todos esses comportamento também são observados em soluções poliméricas, ou líquidos elásticos, freqüentemente encontradas na indústria e em aplicações acadêmicas. Na tabela (4.1) são apresentados os limites assintóticos das quantidades geométricas e funções viscométricas para altos e baixos números de capilaridade. No caso da viscosidade de Taylor, μ_T , temos apenas o termo $\mathcal{O}(1/\lambda)$ da expressão original.

Tabela 4.1: Limites assintóticos para os parâmetros geométricos e funções viscométricas da emulsão em cisalhamento simples.

Propriedades da emulsão	$Ca_\lambda \rightarrow 0$	$Ca_\lambda \rightarrow \infty$
D_1 e D_2	$D_2 \sim \frac{5}{4\lambda} \frac{Ca_\lambda}{c}$	$D_1 \sim \frac{5}{4\lambda}$
θ	$\frac{\pi}{4}$	0
μ_{ap}	$\mu_T = 1 + \phi \left[\frac{5}{2} - \frac{3}{2\lambda} \right]$	$\mu_B = 1 + \phi \left[\frac{5}{2} - \frac{25}{4\lambda} \right]$
N_1	$N_1 \sim \frac{10\phi}{\lambda} \frac{Ca_\lambda^2}{c^2}$	$N_1 \sim \frac{10\phi}{\lambda}$
N_2	$N_2 \sim -\frac{29\phi}{14\lambda} \frac{Ca_\lambda^2}{c}$	$N_2 \sim \frac{5\phi}{\lambda} \left(\frac{15c}{28} - 1 \right)$

Para se estudar o efeito da polidispersidade da emulsão admitiu-se uma distribuição do tipo log-normal padrão de raios de gotas. Nesse caso, temos que o logaritmo do raio das gotas apresenta distribuição gaussiana. Em geral, considerando a variável aleatória contínua x , a função densidade de probabilidade desse tipo de distribuição é dada por

$$p(x) = \frac{e^{-\frac{(\ln x - m)^2}{2\varepsilon^2}}}{x\varepsilon\sqrt{2\pi}}, \quad x \in (0, \infty), \quad (4-60)$$

sendo $m = \langle \ln x \rangle$ e $\varepsilon^2 = var(\ln x)$ em que $var()$ representa a variância de uma variável aleatória. No caso de serem conhecidos $\langle x \rangle$ e $var(x)$, os valor de m e ε^2 podem ser determinados usando as relações

$$m = \ln(\langle x \rangle) - \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{\text{var}(x)}{\langle x \rangle^2} \right) \quad \text{e} \quad (4-61)$$

$$\varepsilon^2 = \ln \left(1 + \frac{\text{var}(x)}{\langle x \rangle^2} \right). \quad (4-62)$$

No caso da variável aleatória β definida na seção 2.10, temos que $\langle \beta \rangle = 1$, tal que as expressões (4-61) e (4-62) reduzem-se a

$$m_\beta = -\frac{1}{2} \ln(1 + \text{var}(\beta)) \quad \text{e} \quad (4-63)$$

$$\varepsilon_\beta^2 = \ln(1 + \text{var}(\beta)). \quad (4-64)$$

Dessa forma, o único parâmetro adicional devido a polidispersidade do problema é $\text{var}(\beta)$. A função densidade de probabilidade de β fica idêntica à da equação (4-60) com $x = \beta$, $m = m_\beta$ e $\varepsilon = \varepsilon_\beta$. A escolha desse tipo de distribuição em detrimento da gaussiana justifica-se entre outros aspectos pelo fato de β ser estritamente positivo. Estudos experimentais como os de Mishra *et al.* (1998) mostram que essa distribuição representa melhor a distribuição de raios de gotas de uma emulsão se comparada com a normal. Sendo assim, para o cálculo de σ^d segundo a equação (2-136) utilizou-se essa distribuição para simular o efeito da polidispersidade da emulsão.

A figura (4.6) mostra o comportamento de duas emulsões de mesma concentração de altas razões de viscosidade em que uma é monodispersa (linha cheia) e a outra polidispersa (linha tracejada). A função densidade de probabilidade utilizada na simulação é representada na figura (4.7). Para o caso polidisperso simulou-se uma emulsão com variância da razão de raios $\text{var}(\beta) = 3/4$, cuja distribuição segue um modelo log-normal. Nessa situação o número de capilaridade deve ser entendido como sendo baseado no raio médio, $Ca_{\langle a \rangle}$. Observa-se que a polidispersidade “antecipa” o aparecimento dos efeitos não-newtonianos do material. Dessa forma, para uma mesma taxa de cisalhamento a emulsão polidispersa apresenta efeitos não-lineares mais pronunciados, ou seja, menor viscosidade aparente e maiores diferenças de tensões normais. Para explicar esse comportamento o seguinte cenário pode ser utilizado: sejam duas emulsões, uma monodispersa e outra polidispersa sujeitas aos mesmo número de capilaridade médio $Ca_{\langle a \rangle}$. Mesmo que $Ca_{\langle a \rangle}$ seja tal que a emulsão monodispersa apresente comportamento linear, a polidispersa tem em sua população de gotas indivíduos com raios maiores do que $\langle a \rangle$. Assim sendo, o número de capilaridade do escoamento nas vizinhanças dessas gotas é maior, produzido maiores tensões induzidas pela fase dispersa. Assim sendo,

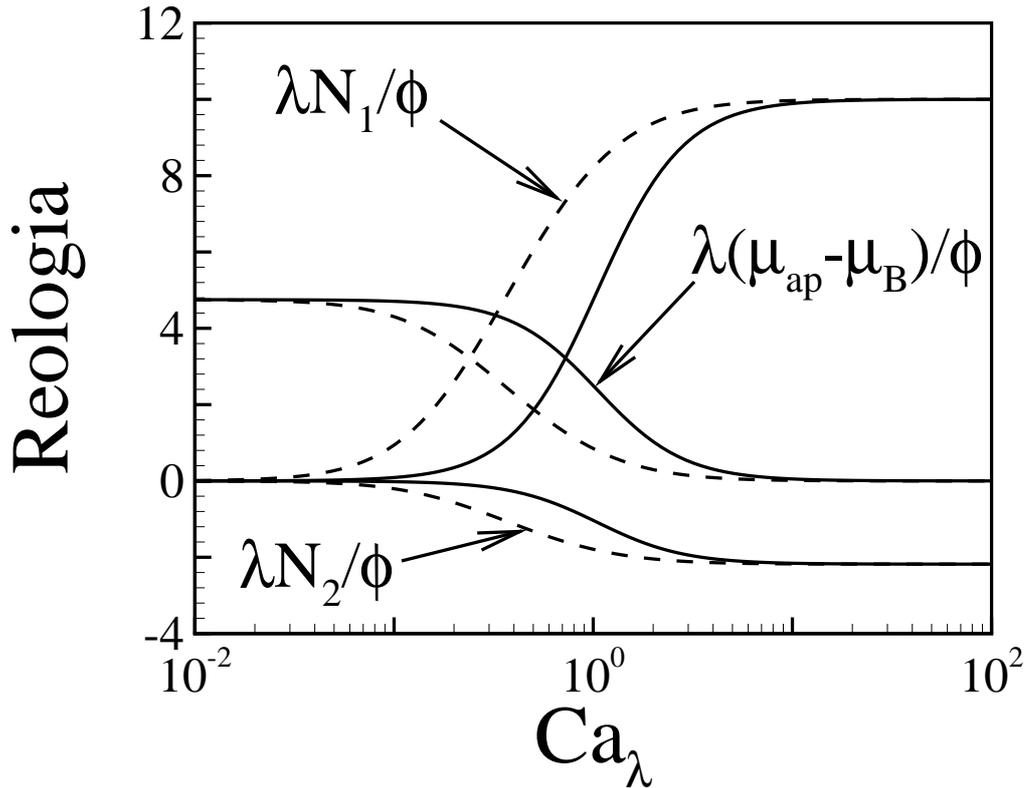


Figura 4.6: Efeito da polidispersidade na reologia de uma emulsão diluída de alta razão de viscosidade. Linhas tracejadas são referentes à uma emulsão polidispersa distribuída segundo uma log-normal: $var(\beta) = 3/4$. À esquerda detalhe da função densidade de probabilidade usada para simular o efeito de polidispersidade.

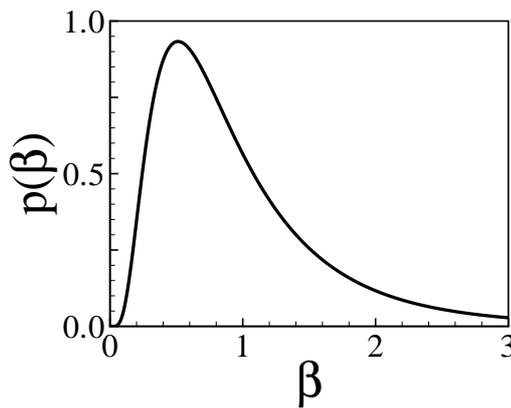


Figura 4.7: Função densidade de probabilidade usada para simular o efeito de polidispersidade.

essas partículas deformam e se alinham na direção do escoamento de maneira mais pronunciada. A contribuição dessas gotas no cômputo médio da reologia da emulsão faz com que no caso polidisperso os efeitos não-lineares tornem-se significativos em taxas de cisalhamento menores se comparadas com o caso monodisperso.

4.4

Emulsão diluída em cisalhamento oscilatório

O estudo do comportamento de uma emulsão em cisalhamento oscilatório é importante para a caracterização da resposta dinâmica desse tipo de material. Para esse fim, um escoamento cisalhante oscilatório é aplicado à emulsão de forma que $\mathbf{E} = (1/2) \cos(\omega t)(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2\mathbf{e}_1)$ e $\mathbf{W} = (1/2) \cos(\omega t)(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_2\mathbf{e}_1)$, em que ω é uma frequência adimensionalizada pelo inverso tempo de relaxação da gota. Nesse caso, a equação da forma de evolução da forma da gota reduz-se ao sistema de equações diferenciais ordinárias lineares (4-65).

$$\begin{cases} \frac{dA_{11}}{dt} = -cA_{11} + Ca_\lambda \cos(\omega t)A_{12} \\ \frac{dA_{12}}{dt} = -\frac{Ca_\lambda \cos(\omega t)}{2}A_{11} - cA_{12} + \frac{Ca_\lambda \cos(\omega t)}{2}A_{22} + \frac{5Ca_\lambda \cos(\omega t)}{4\lambda} \\ \frac{dA_{22}}{dt} = -Ca_\lambda \cos(\omega t)A_{12} - cA_{22} \end{cases} \quad (4-65)$$

O sistema (4-65) é muito semelhante ao (4-45). De fato, a única diferença entre eles é o termo $\cos(\omega t)$ multiplicando o número de capilaridade. Sendo assim, a menos desse ponto, a forma matricial de (4-65) é a mesma de (4-45) e o procedimento de diagonalização também é o mesmo, incluindo a matriz modal. O sistema no espaço recíproco é dado por

$$\begin{cases} \dot{s}_1 = -cs_1 \\ \dot{s}_2 = (-c + iCa_\lambda \cos(\omega t))s_2 + 5i/(8\lambda)Ca_\lambda \cos(\omega t) \\ \dot{s}_3 = (-c - iCa_\lambda \cos(\omega t))s_3 - 5i/(8\lambda)Ca_\lambda \cos(\omega t). \end{cases} \quad (4-66)$$

Usando a condição $\mathbf{s}(0) = \mathbf{0}$ mostrar-se que a solução⁵ na variável \mathbf{s} é $s_1(t) = 0$,

$$s_2(t) = -\frac{5}{8\lambda} \left[1 - e^{-ct} + i\gamma_o \text{sen}(\omega t) \right] + \frac{5c}{8\lambda} \int_0^t e^{-c\tau} + i\gamma_o f(\tau) d\tau \quad (4-67)$$

e

$$s_3(t) = -\frac{5}{8\lambda} \left[1 - e^{-ct} - i\gamma_o \text{sen}(\omega t) \right] + \frac{5c}{8\lambda} \int_0^t e^{-c\tau} - i\gamma_o f(\tau) d\tau, \quad (4-68)$$

em que $\gamma_o = Ca_\lambda/\omega$ é a amplitude de deformação adimensional do escoamento oscilatório e

⁵O sistema de EDO's foi resolvido com o auxílio do programa MAPLE[®].

$$f(\tau) = \text{sen}(\omega\tau) - \text{sen}(\omega(t - \tau)). \quad (4-69)$$

Tomando-se a inversa da transformação modal, é possível mostrar após algumas manipulações algébricas que

$$\begin{aligned} A_{11} &= \frac{5}{4\lambda} [1 - e^{-ct} \cos(\gamma_o \text{sen}(\omega t)) - cI_1(\gamma_o, t)] \\ A_{12} &= \frac{5}{4\lambda} [e^{-ct} \text{sen}(\gamma_o \text{sen}(\omega t)) + cI_2(\gamma_o, t)] \end{aligned} \quad (4-70)$$

e que $A_{22} = -A_{11}$. Em (4-70) $I_1(\gamma_o, t)$ e $I_2(\gamma_o, t)$ são integrais definidas como

$$I_1(\gamma_o, t) = \int_0^t e^{-c\tau} \cos[\gamma_o f(\tau)] d\tau \quad (4-71)$$

e

$$I_2(\gamma_o, t) = \int_0^t e^{-c\tau} \text{sen}[\gamma_o f(\tau)] d\tau. \quad (4-72)$$

Nesse caso, não é trivial avaliar o limite $t \rightarrow \infty$, de forma a se chegar em expressões fechadas para a solução de \mathbf{A} , livre das contribuições transientes da solução. Entretanto, sabemos que nesse limite podemos desconsiderar as exponenciais das expressões em (4-70) de maneira que

$$\begin{aligned} A_{11} &= \frac{5}{4\lambda} [1 - cI_1(\gamma_o, t)] \quad e \\ A_{12} &= \frac{5}{4\lambda} [cI_2(\gamma_o, t)]. \end{aligned} \quad (4-73)$$

É importante salientar que as equações em (4-73) ainda trazem efeitos da condição inicial da superfície da gota embutidos em $I_1(\gamma_o, t)$ e $I_2(\gamma_o, t)$. Desde que essas integrais não têm primitiva em termos de funções elementares, uma expressão analítica fechada para a descrição do tensor distorção da gota não é possível para o caso de um cisalhamento oscilatório. Tais integrais desempenham papel fundamental na descrição da geometria da gota e da reologia da emulsão. Em geral sua solução deve ser obtida numericamente. No entanto, em alguns limites assintóticos é possível propor expressões para $I_1(\gamma_o, t)$ e $I_2(\gamma_o, t)$, como se verá adiante. Após a substituição da solução do tensor \mathbf{A} na expressão para o tensor de tensões da emulsão (4-34), as funções viscométricas são expressos por

$$\mu_{ap} = \mu_B \cos(\omega t) + \frac{5\phi c}{\lambda C a_\lambda} I_2(\gamma_o, t), \quad (4-74)$$

$$N_1 = \frac{10\phi}{\lambda} (1 - c I_2(\gamma_o, t)) \quad e \quad (4-75)$$

$$N_2 = \frac{5\phi}{\lambda} \left[-1 + c I_1(\gamma_o, t) + \frac{15c}{28} \cos(\omega t) C a_\lambda I_2(\gamma_o, t) \right]. \quad (4-76)$$

As expressões assintóticas para I_1 e I_2 são apresentadas para dois casos distintos a ver (Couto & Cunha, 2004):

- (i) $\omega = 0$: Esse limite corresponde ao cisalhamento simples permanente estudado na seção 4.3. Para recuperar as expressões para as componentes do tensor \mathbf{A} consideramos o limite

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \gamma_o f(\tau) = C a_\lambda \tau.$$

Considerando o caso permanente, em que $t \rightarrow \infty$, segue que

$$I_1 \sim \int_0^\infty e^{-c\tau} \cos(C a_\lambda \tau) d\tau = \frac{c}{c^2 + C a_\lambda^2} \quad (4-77)$$

e

$$I_2 \sim \int_0^\infty e^{-c\tau} \text{sen}(C a_\lambda \tau) d\tau = \frac{C a_\lambda}{c^2 + C a_\lambda^2}. \quad (4-78)$$

Substituindo as expressões de I_1 e I_2 , dadas por (4-77) e (4-78), nas equações (4-73), recupera-se exatamente os resultados para o tensor distorção dados pela equação (4-53), como pode ser verificado diretamente. Como se esperava, o cisalhamento permanente é um caso particular do cisalhamento oscilatório, em que $\omega = 0$.

- (ii) $\gamma_o \ll 1$: Esse limite corresponde a um regime de viscoelasticidade fracamente não-linear, ou regime viscoelástico *quasi*-linear. Para obter as expressões desse regime é preciso expandir os termos $\cos[\gamma_o f(\tau)]$ e $\text{sen}[\gamma_o f(\tau)]$ em séries de Taylor nas vizinhanças de $\gamma_o = 0$. Dessa forma,

$$\cos[\gamma_o f(\tau)] = 1 - \frac{1}{2} \gamma_o^2 f^2(\tau) + \frac{1}{24} \gamma_o^4 f^4(\tau) + \mathcal{O}(\gamma_o^5), \quad (4-79)$$

$$\text{sen}[\gamma_o f(\tau)] = \gamma_o f(\tau) + \frac{1}{6} \gamma_o^3 f^3(\tau) + \mathcal{O}(\gamma_o^5). \quad (4-80)$$

Substituindo as expressões (4-79) e (4-80) nas definições de I_1 e I_2 , as integrações podem ser realizadas sem dificuldade. Após uma série de manipulações algébricas é possível reorganizar as expressões de I_1 e I_2 na forma de séries de Fourier tal que

$$I_1(\gamma_o, t) = a_0 + a_2 \cos(2\omega t) + b_2 \sin(2\omega t) + a_4 \cos(4\omega t) + b_4 \sin(4\omega t)$$

e

$$I_2(\gamma_o, t) = a_1 \cos(\omega t) + b_1 \sin(\omega t) + a_3 \cos(3\omega t) + b_3 \sin(3\omega t), \quad (4-81)$$

em que os coeficientes de Fourier a_i e b_i são polinômios em γ_o dados no apêndice B.

A partir das expansões em séries de Fourier de I_1 e I_2 dadas em (4-81), é possível chegar a expressões para a viscosidade aparente e para as diferenças de tensões normais na forma

$$\begin{aligned} \mu_{ap} &= \eta'_i \cos(\omega t) + \eta''_i \sin(\omega t) \\ &+ \eta'_{iii} \cos(3\omega t) + \eta''_{iii} \sin(3\omega t), \end{aligned} \quad (4-82)$$

$$\begin{aligned} N_1 &= N_1^o + \chi'_{ii} \cos(2\omega t) + \chi''_{ii} \sin(2\omega t) \\ &+ \chi'_{iv} \cos(4\omega t) + \chi''_{iv} \sin(4\omega t) \quad e \end{aligned} \quad (4-83)$$

$$\begin{aligned} N_2 &= N_2^o + \zeta'_{ii} \cos(2\omega t) + \zeta''_{ii} \sin(2\omega t) \\ &+ \zeta'_{iv} \cos(4\omega t) + \zeta''_{iv} \sin(4\omega t). \end{aligned} \quad (4-84)$$

Nas equações (4-82), (4-83) e (4-84), os coeficientes η , χ e ζ são módulos viscométricos associadas à resposta em fase com a deformação e com a taxa de deformação de μ_{ap} , N_1 e N_2 , respectivamente, em até quatro harmônicas da frequência de excitação ω . Essas funções viscométricas são similares ao modo viscoso e elástico definidos na viscoelasticidade linear (Bird *et.al.*, 1987). As anotações com subíndices e aspas foram feitas seguindo a seguinte regra: aspas simples para resposta em fase com a taxa de deformação; aspas duplas para resposta em fase com a deformação. Sub-índices indicam a harmônica da resposta do material: i para resposta da primeira harmônica; ii para resposta da segunda harmônica e assim por diante. As definições precisas de todas as funções materiais em termos dos coeficientes de Fourier são descritas no apêndice C. No entanto, é possível observar em (4-82), (4-83) e (4-84) que a viscosidade responde em harmônicas ímpares enquanto as diferenças de tensões normais em harmônicas pares. Para exemplificar a forma dessas funções viscométricas, na equação (4-85) são apresentados os módulos viscoso e elástico da emulsão para a primeira e terceira harmônicas.

$$\begin{aligned}
\eta'_i &= \mu_B + \frac{5c\phi}{\lambda(c^2 + \omega^2)} \left[1 - \frac{3\omega^2}{(c^2 + 4\omega^2)} \gamma_o^2 \right], \\
\eta''_i &= \frac{5\phi\omega}{\lambda(c^2 + \omega^2)} \left[1 - \frac{3\omega^2}{2(c^2 + 4\omega^2)} \gamma_o^2 \right], \\
\eta'_{iii} &= \frac{5\phi c \omega^2 (11\omega^2 - c^2) \gamma_o^2}{\lambda(c^2 + \omega^2)(c^2 + 4\omega^2)(c^2 + 9\omega^2)}, \\
\eta''_{iii} &= \frac{15\phi \omega^3 (\omega^2 - c^2)}{2\lambda(c^2 + \omega^2)(c^2 + 4\omega^2)(c^2 + 9\omega^2)}. \tag{4-85}
\end{aligned}$$

Nas equações (4-85) apenas os termos $\mathcal{O}(\gamma_o^2)$ ou maiores foram mantidos. A teoria viscoelástica resultante dos desenvolvimentos acima tem diversas características notáveis. Observa-se que os módulos viscoso e elástico, η'_i e η''_i , são funções da amplitude de deformação γ_o . Outra característica não-linear da teoria é a presença da resposta material em harmônicas superiores, como η'_{iii} e η''_{iii} . Podemos ver em (4-85) que essas funções materiais são efeitos $\mathcal{O}(\gamma_o^2)$, tais que $\eta'_{iii} \rightarrow 0$ e $\eta''_{iii} \rightarrow 0$ se $\gamma_o \rightarrow 0$. Mais ainda, também às diferenças de tensões normais estão associadas funções materiais como mostram as equações (4-83) e (4-84), ou como pode ser visto no apêndice C. Para $\gamma_o \rightarrow 0$ a teoria viscoelástica linear é recuperada, tal que $(\eta'_i - \mu_B) = 5c\phi/[\lambda(c^2 + \omega^2)]$ e $\eta''_i = 5\phi\omega/[\lambda(c^2 + \omega^2)]$. Esses resultados são totalmente similares ao obtidos por um modelo de Maxwell de um tempo de relaxação (Schowalter, 1978). Analogamente à esse modelo, podemos escrever $\eta''_i = \omega c^{-1}(\eta'_i - \mu_B)$. Essa última pode ser interpretada como uma relação do tipo Kramers-Kronig (Bird *et. al.*, 1987) Observa-se assim que c^{-1} corresponde a um tempo adimensional de relaxação da gota, característica da resposta elástica. A mesma interpretação pode ser dada observado-se os termos transientes em (4-52). Nessas equações as exponenciais podem ser escritas como $e^{-t/c^{-1}}$, de sorte que c^{-1} é uma constante associada ao decaimento dos efeitos da condição inicial da superfície da gota.

De forma independente da teoria viscoelástica fracamente não-linear desenvolvida para emulsão em cisalhamento oscilatório, o comportamento de uma emulsão diluída de alta razão de viscosidade pode ser previsto numericamente para qualquer valor de γ_o . Para isso, dada uma condição inicial para o tensor distorção (tipicamente $\mathbf{A}(0) = \mathbf{0}$) e valores de λ , ω e Ca_λ , a equação (4-26) pode ser resolvida por um método numérico. Neste trabalho, um algoritmo de Runge-Kutta de quarta ordem para a solução de sistemas de equações diferenciais ordinárias (Butcher, 1987) foi empregado. O passo de tempo é definido seguindo o mesmo critério adotado nas simulações do Método Integral de Contorno (§1, página 83), com $\Delta x = 1$. Usando esse procedimento, situações predominantemente não-lineares podem ser examinadas. Para ilustrar o com-

portamento da superfície da gota em regimes lineares e não-lineares, D_1 e D_2 são mostrados nas figuras (4.8) e (4.9) como funções do tempo durante dois períodos de excitação. Nos dois casos, os transientes iniciais foram descartados. No gráfico da figura (4.8) $\gamma_o = 1/2$ e no gráfico da figura (4.9) $\gamma_o = 10$.

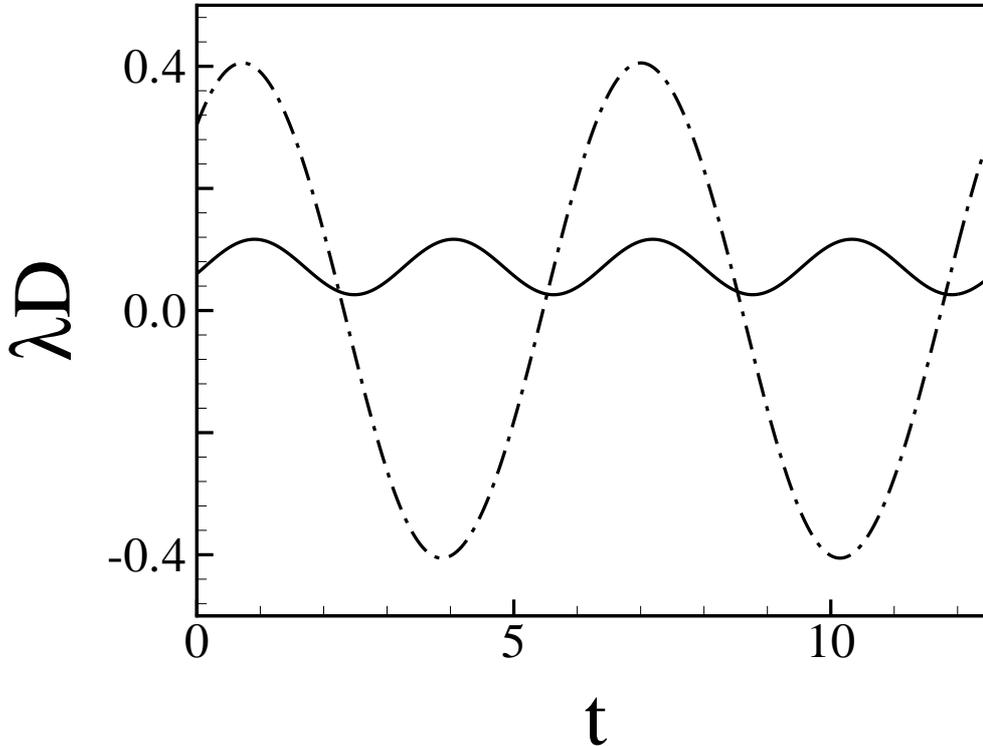


Figura 4.8: Geometria da gota em um regime *quasi*-linear, com $\omega = 1$ e $\gamma_o = 1/2$. λD_1 : linha tracejada, λD_2 : linha cheia.

Podemos observar no primeiro caso que os parâmetros geométricos D_1 e D_2 apresentam comportamento harmônico simples com a mesma frequência da excitação. No segundo, apesar da periodicidade ser mantida em relação ao primeiro, um número maior de frequências harmônicas compõe a resposta da gota, tornando o sinal resultante significativamente mais complexo.

Os módulos viscoso e elástico da emulsão para as grandezas viscométricas μ_{ap} , N_1 e N_2 , em suas diversas harmônicas, podem ser obtidos também por meio de simulações numéricas. Para isso, o sinal da resposta em tensão da emulsão, após o descarte dos transientes iniciais, deve ser decomposto em séries de Fourier (Jeffreys & Jeffreys (1946) e Kreyszig (1999)). Dessa forma, sendo $f(t)$ uma função que representa μ_{ap} , N_1 ou N_2 , é preciso escrever $f(t)$ na forma

$$f(t) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} [A_n \cos(n\omega t) + B_n \sin(n\omega t)]. \quad (4-86)$$

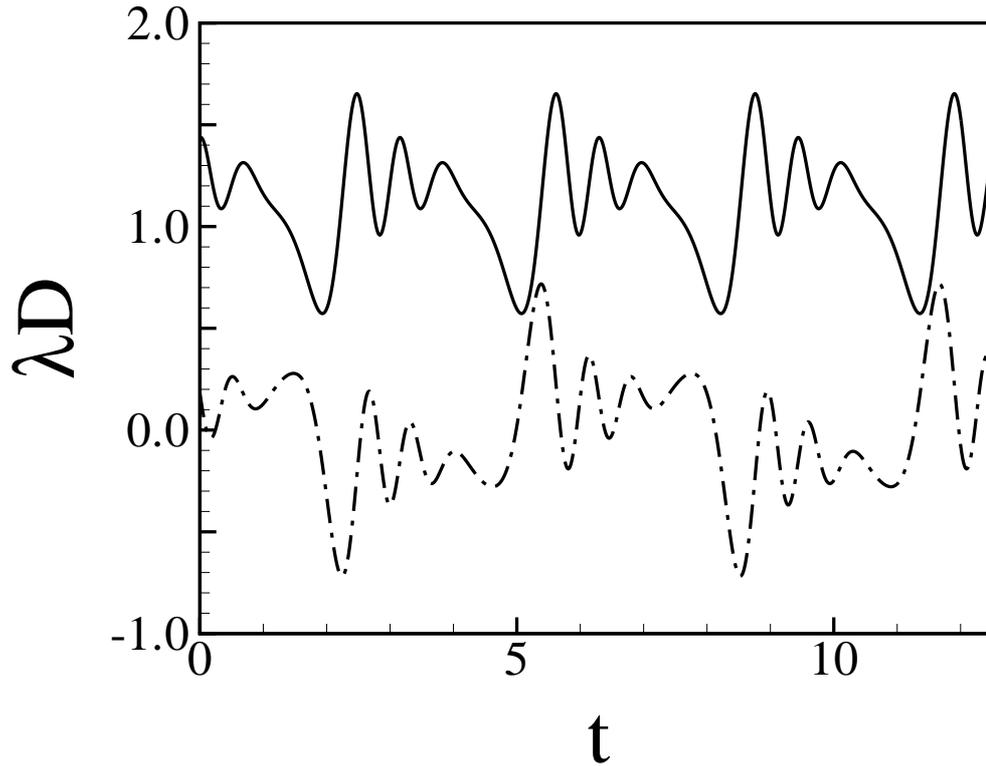


Figura 4.9: Geometria da gota em um regime não-linear, com $\omega = 1$ e $\gamma_o = 10$. λD_1 : linha tracejada, λD_2 : linha cheia.

Assim sendo, os módulos viscométricos associadas à amplitude da resposta da emulsão em fase com a taxa de deformação são determinadas pelos coeficientes de Fourier, A_n , da equação (4-86). Analogamente, os módulos viscométricos associadas à amplitude da resposta da emulsão em fase com a deformação são determinadas pelos coeficientes B_n . Por exemplo, no caso de $f(t) = \mu_{ap}(t)$, $\eta'_i = A_1$, $\eta''_i = B_1$, $\eta'_{iii} = A_3$ e assim por diante. É importante mencionar que o descarte dos transientes iniciais deve ser tal que o início da série temporal resultante, que se irá decompor na forma de (4-86), corresponda ao início de um período de excitação. Esse cuidado deve ser tomado para preservar a defasagem entre a excitação e a resposta da emulsão. Para realizar o procedimento de decomposição em séries de Fourier utilizou-se uma transformada discreta de Fourier (Ifeachor & Jearvis, 1993), calculada por uma rotina de *FFT* da biblioteca *IMSLF90*, (IMSL, Inc., 1997). Nas figuras (4.10) e (4.11) são apresentados os módulos viscoso e elástico de uma emulsão diluída de altas razões de viscosidade, para a resposta nas primeira e terceira harmônicas, respectivamente. Verifica-se na figura (4.10) mais uma vez os limites newtonianos para altas e baixas frequência de excitação, típicos da teoria viscoelástica linear. Observa-se que o módulo viscoso reduz-se à μ_T para $\omega \rightarrow 0$ e para μ_B quando $\omega \rightarrow \infty$. Observa-se boa concordância entre as respostas numérica e da teoria

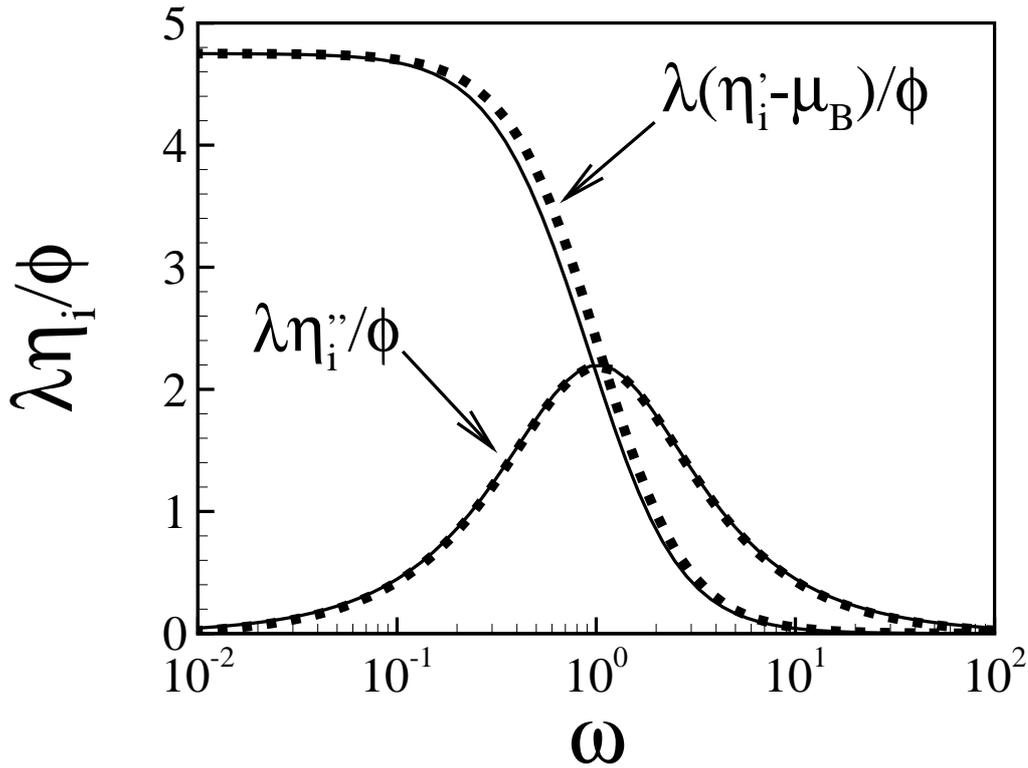


Figura 4.10: Primeira harmônica dos módulos viscoso e elástico de uma emulsão diluída de alta razão de viscosidade em um regime de escoamento *quasi*-linear. Linha cheia: teoria viscoelástica; linha pontilhada: solução numérica. Em ambos os casos $\gamma_o = 1/2$.

viscoelástica *quasi*-linear, em ambos os casos. Podemos observar também que em relação a η_i , a resposta na terceira harmônica η_{iii} é um efeito discreto, cerca de duas ordens de magnitude menor para ω nas vizinhanças da unidade. As funções viscométricas χ'_{ii} , χ''_{ii} , ζ'_{ii} e ζ''_{ii} são mostradas como função de ω nas figuras (4.12) e (4.13). Mais uma vez observa-se boa concordância entre as previsões teóricas e numéricas nesse regime de escoamento. Porém, para o caso da resposta de N_2 em fase com a deformação, uma singularidade numérica provoca a divergência do cálculo, impossibilitando a determinação dos módulos elásticos para qualquer valor de ω . Para determinar a faixa de aplicação da teoria viscoelástica é útil verificar como variam as funções viscométricas como função da amplitude de deformação, γ_o . Nas figuras de (4.14) a (4.17) podemos avaliar a faixa de γ_o em que a teoria *quasi*-linear está em concordância com as previsões numéricas. Apesar das pequenas variações na amplitude da faixa de validade observadas entre as diversas funções viscométricas, todas prevêem bem o comportamento da emulsão para $\gamma_o \sim 1$. Os resultados indicam que mesmo emulsões diluídas, monodispersas, de altas razões de viscosidade apresentam comportamento não-linear associado à efeitos de memória originados

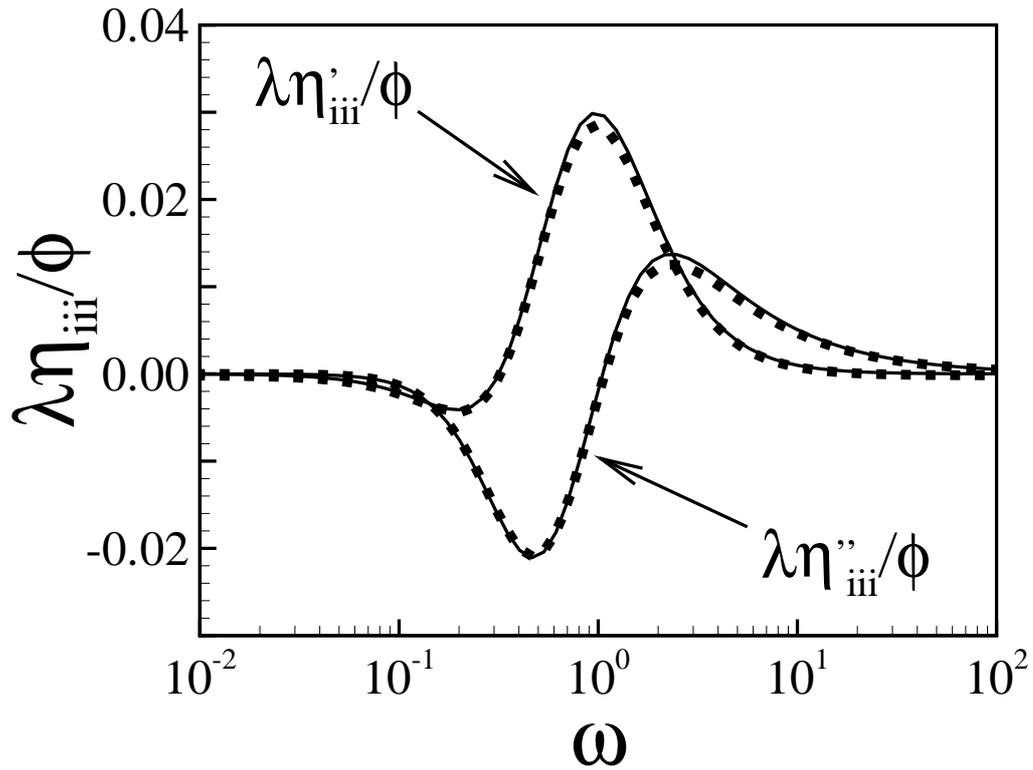


Figura 4.11: Terceira harmônica dos módulos viscoso e elástico de uma emulsão diluída de alta razão de viscosidade em um regime de escoamento *quasi*-linear, como função da frequência de excitação. Linha cheia: teoria viscoelástica; linha pontilhada: solução numérica. Em ambos os casos $\gamma_o = 1/2$.

do efeito de relaxação da tensão superficial da gota.

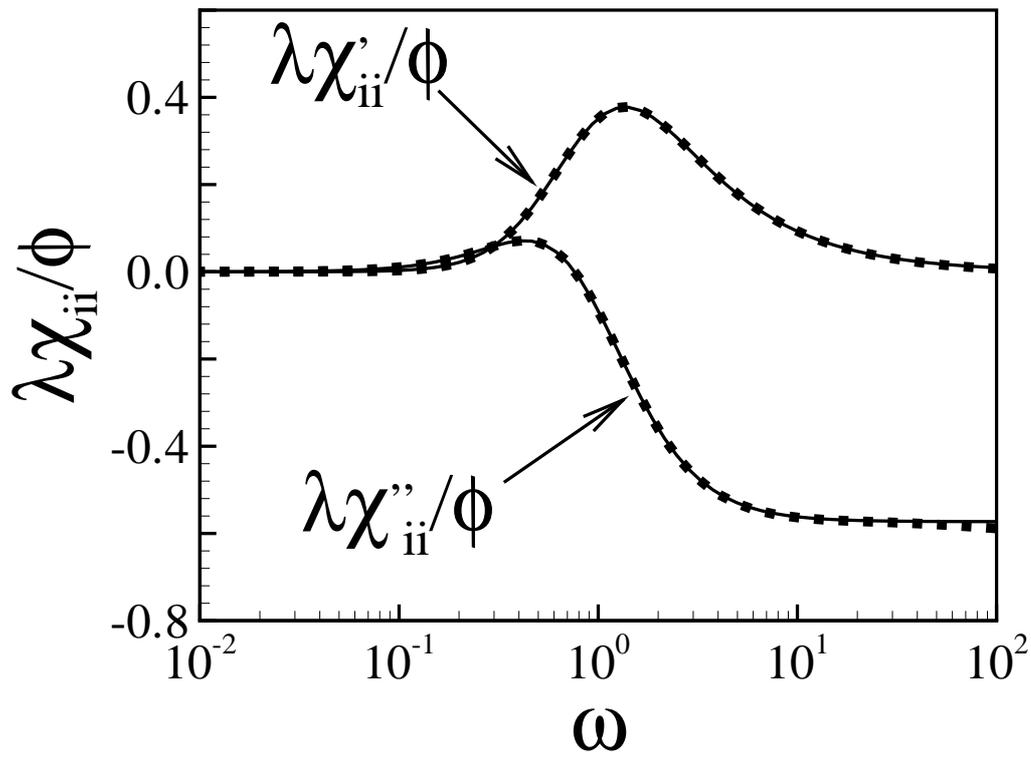


Figura 4.12: Amplitude da resposta da emulsão de segunda harmônica N_1 na como função da frequência de excitação. Linha cheia: teoria viscoelástica; linha pontilhada: solução numérica. Em ambos os casos $\gamma_o = 1/2$.

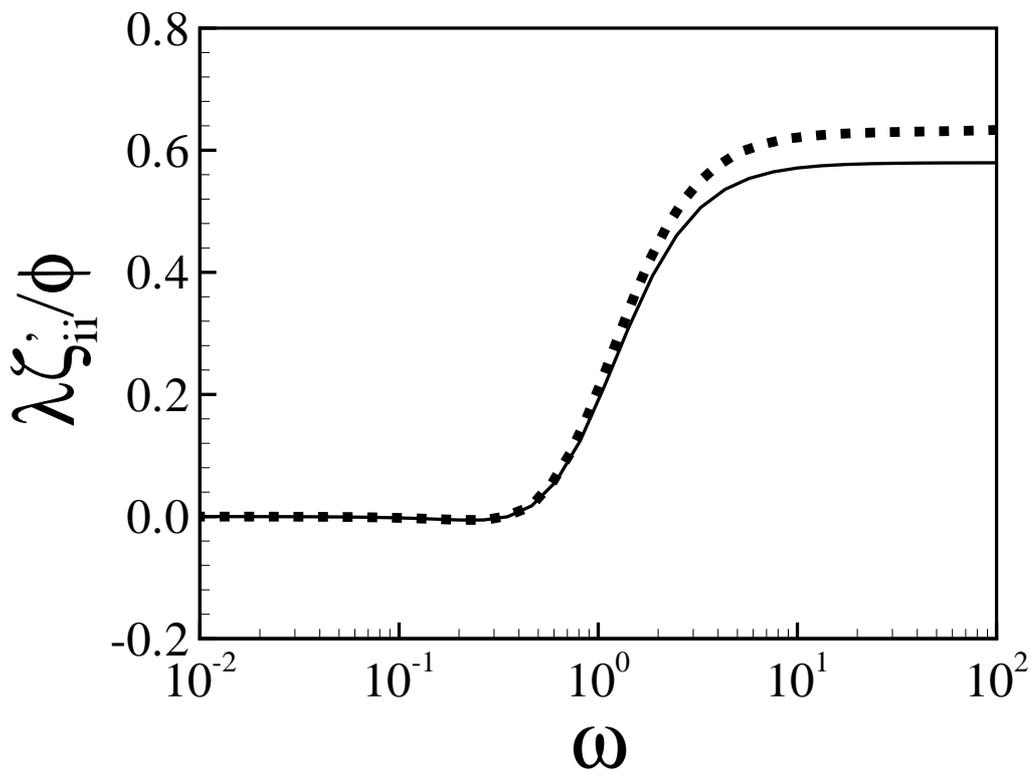


Figura 4.13: Amplitude da resposta da emulsão na segunda harmônica de N_2 como função da frequência de excitação. Linha cheia: teoria viscoelástica; linha pontilhada: solução numérica. Em ambos os casos $\gamma_o = 1/2$.

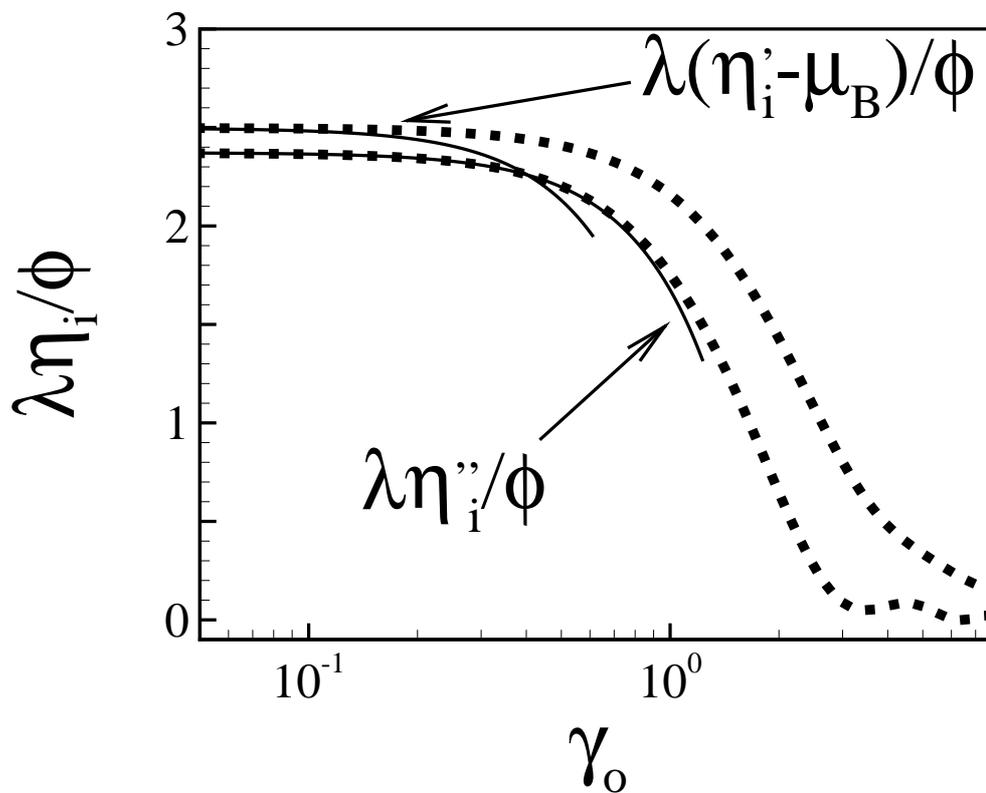


Figura 4.14: Resposta na primeira harmônica da viscosidade da emulsão como função da amplitude de deformação. Linha cheia: teoria viscoelástica; linha pontilhada: solução numérica. $\omega = 1$.

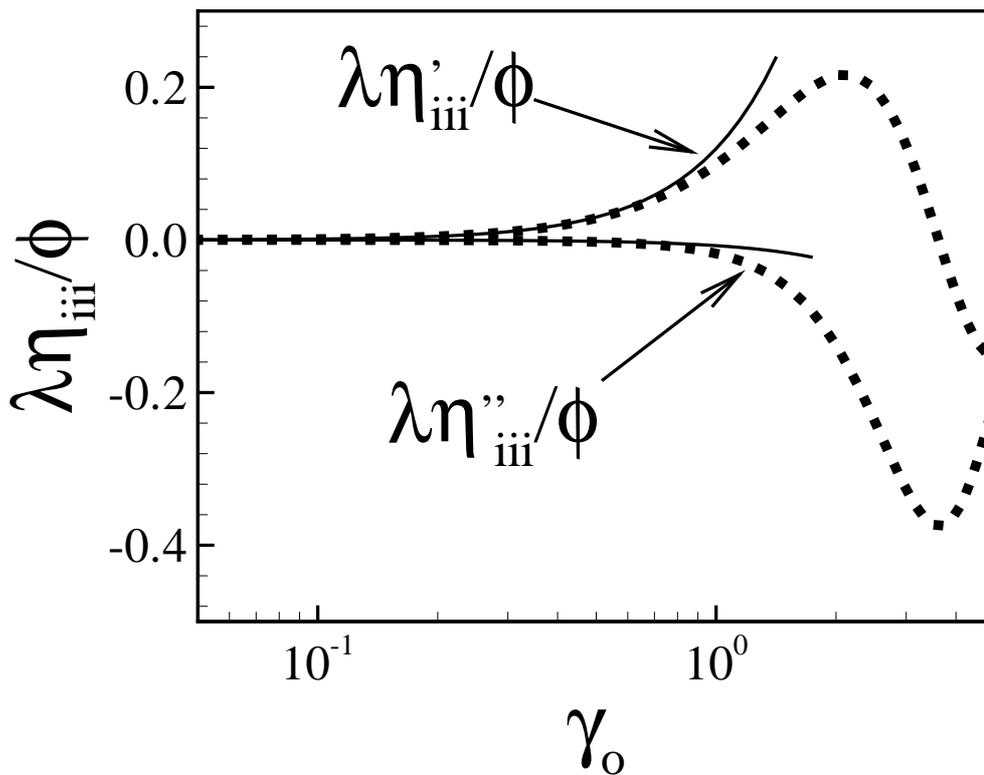


Figura 4.15: Resposta na terceira harmônica da viscosidade da emulsão como função da amplitude de deformação. Linha cheia: teoria viscoelástica; linha pontilhada: solução numérica. $\omega = 1$.

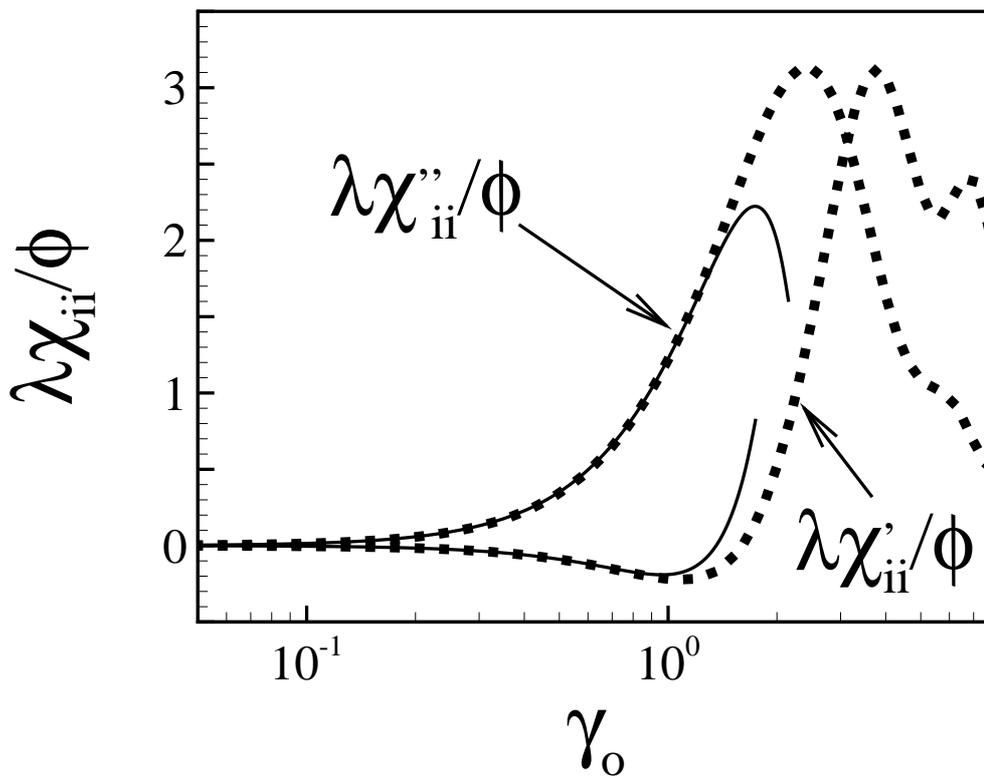


Figura 4.16: Resposta da emulsão na segunda harmônica em N_1 como função da amplitude de deformação. Linha cheia: teoria viscoelástica; linha pontilhada: solução numérica. $\omega = 1$.

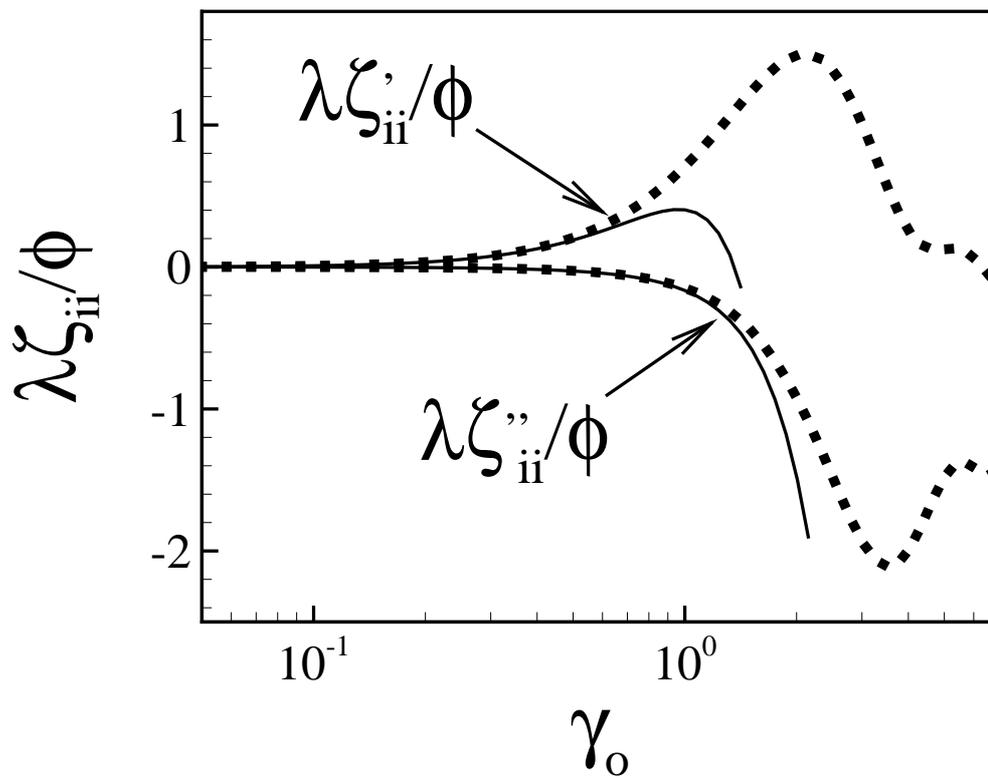


Figura 4.17: Resposta da emulsão na segunda harmônica em N_1 como função da amplitude de deformação. Linha cheia: teoria viscoelástica; linha pontilhada: solução numérica. $\omega = 1$.

4.5

Emulsão diluída em escoamento de Poiseuille

4.5.1

Aspectos do escoamentos de emulsões através de tubos

Escoamentos em tubos encontram aplicações em diversos ramos da engenharia. Na extração do petróleo, modelos para o escoamento em reservatórios rochosos podem ser baseados em fluxos através de capilares. O mesmo se pode dizer do escoamento na microcirculação sanguínea. Nesses dois exemplos em particular, modelos constitutivos para emulsões podem ser empregados para prever as características do fluido em escoamento com cisalhamento quadrático. Além disso, bancadas experimentais baseadas no escoamento Poiseuille⁶ ou canais podem ser relativamente simplificadas e baratas em comparação com os reômetros modernos. Sendo assim, a investigação do comportamento do modelo desenvolvido neste capítulo é importante para explorar escoamentos de emulsões induzidos por gradientes de pressão.

Nesta seção a distinção entre variável dimensional e adimensional pelo uso do til será empregada. Considera-se aqui o escoamento laminar, plenamente desenvolvido, em um tubo de seção circular uniforme. Nessas condições é possível considerar o escoamento unidirecional e permanente, tal que $\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = \mathbf{0}$ e $\partial \mathbf{u} / \partial t = \mathbf{0}$. Dessa forma, as equações governantes são $\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{0}$ e $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$, uma vez que o escoamento é considerado como incompressível. Para uma emulsão (ou para qualquer outro fluido não-newtoniano) $\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + 2\mu\mathbf{E} + \boldsymbol{\sigma}^d$ e, portanto, temos que $-\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^d = \mathbf{0}$. Para o escoamento em um tubo é conveniente utilizar um sistema de coordenadas axissimétricas cilíndricas. Assim sendo, um campo de velocidade axissimétrico pode ser representado por $\mathbf{u} = u(r)\mathbf{e}_z$, em que \mathbf{e}_z é o vetor unitário na direção axial e r a coordenada radial. Nesse caso, as equações do movimento simplificam-se para

$$-\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \sigma_{rz}^d \right) = 0 \quad \text{e} \quad (4-87)$$

$$-\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \sigma_{rr}^d \right) - \frac{\sigma_{\theta\theta}^d}{r} = 0. \quad (4-88)$$

⁶Neste trabalho, o termo “escoamento de Poiseuille” refere-se a escoamento através de tubulações devido ao gradiente de pressão em geral, e não apenas àqueles que obedecem à lei clássica de Hagen-Poiseuille, cujo perfil de velocidade é parabólico.

Em geral pode haver um gradiente de pressão radial que equilibre eventuais tensões normais provenientes do modelo microestrutural, como mostra a equação (4-88). A tensão extra devido à fase dispersa é função apenas da coordenada radial, isto é, $\sigma^d = \sigma^d(r)$ (o mesmo vale para todas as demais grandezas do problema). Dessa forma, analisando a equação (4-88), é possível argumentar que $\partial p/\partial r = f(r)$ tal que $p = F(r) + M(z)$, em que $f(r)$ e $F(r)$ são funções tais que $dF(r)/dr = f(r)$ e $M(z)$ é uma função apenas da variável z . Nesse contexto, derivando a expressão para p em relação z obtém-se $\partial p/\partial z = m(z)$, em que $m(z) = dM(z)/dz$. Por outro lado, por inspeção da equação (4-87) conclui-se que $\partial p/\partial z = h(r)$, em que $h(r)$ é uma função apenas da variável r . Desde que $h(r) = m(z)$ só é possível se as funções forem constantes, podemos concluir que $G = -\partial p/\partial z$ é uma constante. Observa-se que o mesmo não pode ser dito sobre o gradiente de pressão radial.

Para adimensionalizar as equações foram selecionadas as quantidades usuais. O comprimento e a velocidade características são, respectivamente, $L_c = R$ e $U_c = Q/R^2$, em que Q é a vazão do escoamento. O gradiente de pressão e a taxa de cisalhamento característicos são dados por $G_c = \rho U_c^2/R$ e $\dot{\gamma}_c = U_c/R$. Dessa maneira, a equação (4-87) adimensional fica

$$\frac{1}{\tilde{r}} \frac{d}{d\tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{d\tilde{u}}{d\tilde{r}} \right) + \frac{1}{\tilde{r}} \frac{d}{d\tilde{r}} \left(\tilde{r} \tilde{\sigma}_{rz}^d \right) = -Re \tilde{G}, \quad (4-89)$$

em que

$$\tilde{r} = \frac{r}{R}, \quad \tilde{u} = \frac{u}{U_c}, \quad \tilde{G} = \frac{G}{G_c}, \quad \tilde{\sigma}^d = \frac{\sigma^d}{\mu \dot{\gamma}_c} \quad (4-90)$$

e Re é o número de Reynolds dado por

$$Re = \frac{\rho U_c R}{\mu}. \quad (4-91)$$

Supondo que o perfil de velocidade é simétrico em relação à coordenada z temos que $d\tilde{u}/d\tilde{t}(0) = 0$. Podemos então integrar a equação de balanço de momento (4-89) encontrando

$$\frac{d\tilde{u}}{d\tilde{t}} + \tilde{\sigma}_{rz}^d = -\frac{Re \tilde{G}}{2} \tilde{r}, \quad \tilde{r} \in [0, 1] \quad (4-92)$$

sujeita à condição de contorno de aderência do fluido à parede dada por $\tilde{u}(1) = 0$. No caso de não haver contribuição da fase dispersa ($\phi = 0$), a equação (4-92) recupera a lei clássica de Hagen-Poiseuille⁷. A equação (4-92) e sua condição de contorno sozinhas não constituem um problema fechado, uma vez que o gradiente de pressão adimensional, \tilde{G} , e o número de Reynolds

⁷Em termos de variáveis dimensionais, $u(r) = \frac{GR^2}{4\mu} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]$.

são dependentes. Em outras palavras, não é possível arbitrar simultaneamente esses dois parâmetros. Isso ocorre porque, se impomos um gradiente de pressão ao escoamento (como muitas vezes acontece na prática experimental), a vazão determina-se em função do fluido que escoar e, portanto, U_c e em última instância Re , ficam também determinados. O fechamento do problema pode ser feito pela definição de vazão. Na forma adimensional temos

$$\tilde{Q} = \pi, \quad (4-93)$$

em que

$$\tilde{Q} = 2\pi \int_0^1 \tilde{u}(\tilde{r}) \tilde{r} d\tilde{r}. \quad (4-94)$$

A vazão também pode ser usada para definir a viscosidade aparente no escoamento de Poiseuille. Em geral, para qualquer fluido, podemos realizar um experimento em que a vazão e o gradiente de pressão são medidos e uma viscosidade aparente μ_{ap} é definida de tal forma que satisfaça a lei

$$Q = \frac{\pi R^4 G}{8\mu_{ap}}. \quad (4-95)$$

Certamente, se o fluido que escoar pelo tubo for não-newtoniano, podemos esperar que μ_{ap} seja uma função da vazão do escoamento. Considerando que $Q = \pi R^2 U_c$, é possível mostrar que

$$\tilde{\mu}_{ap} = \frac{Re \tilde{G}}{8}, \quad (4-96)$$

em que $\tilde{\mu}_{ap} = \mu_{ap}/\mu$. A relação (4-96) é geral para escoamentos em tubos podendo ser empregada com fluidos não-newtonianos, misturas polifásicas e até escoamentos turbulentos. As equações (4-92) e (4-93) juntas, mais a condição de aderência do fluido à parede do tubo, formam um problema diferencial fechado e de solução única. No entanto, para obter sua forma final é necessário conhecer o tensor de tensões da fase dispersa da emulsão, σ^d , nesse escoamento.

4.5.2

Modelo constitutivo microestrutural aplicado ao escoamento de emulsões através de tubos

A partir desse ponto a notação pelo til de grandeza adimensional será suprimida mais uma vez. Considerando as grandezas características do escoamento de Poiseuille definidas na seção 4.5.1, o número de capilaridade pode ser redefinido fazendo

$$Ca_\lambda = \frac{\lambda \mu \dot{\gamma}_c a}{\sigma} = \frac{\lambda \mu U_c a}{\sigma R} = Ca_p \varrho,$$

em que Ca_p é o número de capilaridade definido para o escoamento de Poiseuille e ϱ é a razão entre o raio da gota e o raio do tubo. A razão de raios aparece como um fator de re-escala do problema, fazendo a ligação entre o número de capilaridade do escoamento macroscópico, Ca_p , com o seu equivalente no escoamento na escala das gotas, Ca_λ . Por outro lado, ϱ faz o papel do número de Knudsen desse escoamento se considerarmos que a é um comprimento típico da escala interna do material⁸ e R um comprimento característico da física do problema macroscópico. Portanto, se $\varrho \sim 1$, então uma abordagem contínua para o problema não é apropriada. Considerando o caso $a/R \ll 1$, o modelo constitutivo microestrutural para emulsões diluídas de altas razões de viscosidade pode ser aplicado sendo

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = Ca_p \varrho \mathbf{W} \cdot \mathbf{A} - Ca_p \varrho \mathbf{A} \cdot \mathbf{W} + \frac{5}{2\lambda} Ca_p \varrho \mathbf{E} - c\mathbf{A}, \quad (4-97)$$

$$\frac{\sigma^d}{\phi} = \left(5 - \frac{25}{2\lambda}\right) \mathbf{E} + 4(Ca_p \varrho)^{-1} \mathbf{A} + \frac{15}{7} \mathcal{F}[\mathbf{A}, \mathbf{E}]. \quad (4-98)$$

O campo de velocidade $\mathbf{u} = u(r)\mathbf{e}_z$ implica em $\mathbf{E} = (1/2)(du/dr)(\mathbf{e}_z\mathbf{e}_r + \mathbf{e}_r\mathbf{e}_z)$ e $\mathbf{W} = (1/2)(du/dr)(\mathbf{e}_z\mathbf{e}_r - \mathbf{e}_r\mathbf{e}_z)$. Nessa aplicação trataremos apenas da resposta permanente do problema. Sendo assim, $d\mathbf{A}/dt = \mathbf{0}$ e a equação (4-97) torna-se um sistema de equações algébricas para as componentes de \mathbf{A} . A solução desse sistema resulta em

$$A_{zz} = \frac{5\varepsilon}{4\lambda} \left(\frac{du}{dr}\right)^2 \left[\varepsilon \left(\frac{du}{dr}\right)^2 + 1 \right]^{-1} \quad \text{e} \quad (4-99)$$

$$A_{rz} = \frac{5\sqrt{\varepsilon}}{4\lambda} \frac{du}{dr} \left[\varepsilon \left(\frac{du}{dr}\right)^2 + 1 \right]^{-1}, \quad (4-100)$$

em que $\varepsilon = (Ca_p \varrho/c)^2$. Substituindo a solução do tensor distorção na equação (4-98) obtemos

$$\sigma_{rz}^d = \phi \left(\frac{5}{2} - \frac{25}{4\lambda} \right) \frac{du}{dr} + \frac{5\phi}{c\lambda} \left[\varepsilon \left(\frac{du}{dr}\right)^2 + 1 \right]^{-1}. \quad (4-101)$$

Substituindo a equação (4-101) em (4-92), após algumas manipulações algébricas é possível escrever a equação do momento na direção z como (Oliveira *et. al*, 2006)

⁸Na definição original seria o *caminho livre médio*.

$$\mu_T \frac{du}{dr} + \varepsilon \left[\mu_B \left(\frac{du}{dr} \right)^3 + \frac{G Re}{2} r \left(\frac{du}{dr} \right)^2 \right] = -\frac{G Re}{2} r, \quad (4-102)$$

em que $r \in [0, 1]$ e $u(1) = 0$ e as definições de μ_T e μ_B podem ser encontradas na tabela 4.1. A equação (4-102) é uma equação diferencial ordinária de primeira ordem, não-linear. No caso de $\phi = 0$, então $\mu_T = \mu_B = 1$ e (4-102) pode ser fatorada na forma

$$\left[\varepsilon \left(\frac{du}{dr} \right)^2 + 1 \right] \left[\frac{du}{dr} + \frac{G Re}{2} r \right] = 0.$$

Desde que $\varepsilon \geq 0$, o primeiro fator da expressão anterior é sempre maior do que zero, de maneira que a única solução do problema é $du/dr + (G Re/2)r = 0$. Assim sendo, a solução clássica do problema para um fluido newtoniano é recuperada pelo modelo. No limite de $\varepsilon \rightarrow 0$, ou seja, se $Ca_p \rightarrow 0$, temos que (4-102) reduz-se a $du/dr + \mu_T(G Re/2)r = 0$ e o material se comporta como um fluido newtoniano equivalente, com viscosidade igual à viscosidade de Taylor. No limite de altas taxas de cisalhamento, em que $\varepsilon \rightarrow \infty$, apenas o termo entre colchetes de (4-102) é importante. Nesse caso, a equação do momento na direção z fica $du/dr + \mu_B(G Re/2)r = 0$, e a emulsão escoar como um fluido newtoniano com viscosidade aparente igual a μ_B . Dessa forma constatamos que o modelo recupera os dois platôs newtonianos típicos do comportamento pseudo-plástico de emulsões.

4.5.3

Solução da equação do movimento por métodos de perturbação

O problema diferencial completo, resultante da aplicação do modelo constitutivo microestrutural para emulsões diluídas para o escoamento em tubos, é dado por

$$\begin{cases} \mu_T \frac{du}{dr} + \varepsilon \left[\mu_B \left(\frac{du}{dr} \right)^3 + \frac{G Re}{2} r \left(\frac{du}{dr} \right)^2 \right] = -\frac{G Re}{2} r, & r \in [0, 1], \\ Q - \pi = 0, \\ u(1) = 0. \end{cases} \quad (4-103)$$

No problema (4-103) o parâmetro ε assume pequenos valores quando $Ca_p \ll 1$. Esse fato motiva a utilização de métodos de perturbação (Van Dyke (1975) & Hinch (1991)) para produzir soluções aproximadas do problema em regimes de

baixas taxas de cisalhamento. Nesse sentido, o método de perturbação regular propõe uma série na forma

$$u(r) = \sum_{n=0}^N \varepsilon^n u_n(r) \quad (4-104)$$

para aproximar a solução do problema em regimes em que $\varepsilon \ll 1$. Em (4-104), N é a ordem da aproximação. Se desejamos produzir uma solução de segunda ordem, por exemplo, usa-se

$$u(r) = u_0(r) + \varepsilon u_1(r) + \varepsilon^2 u_2(r) + \mathcal{O}(\varepsilon^3). \quad (4-105)$$

Substituindo (4-105) na equação diferencial (4-103), é possível coletar os termos de mesma ordem de ε . Assim, três equações diferenciais, uma referente a cada ordem de aproximação da solução são encontradas, de forma que

$$\mu_T \frac{du_0}{dr} + \frac{G Re}{2} r = 0, \quad (4-106)$$

$$\mu_T \frac{du_1}{dr} + \mu_B \left(\frac{du_0}{dr} \right)^3 + \frac{G Re}{2} r \left(\frac{du_0}{dr} \right)^2 = 0, \quad (4-107)$$

$$\mu_T \frac{du_2}{dr} + 3\mu_B \left(\frac{du_0}{dr} \right)^2 \frac{du_1}{dr} + \frac{G Re}{2} r \left(\frac{du_0}{dr} \frac{du_1}{dr} \right) = 0. \quad (4-108)$$

As equações diferenciais ordinárias de (4-106) a (4-108) devem ser resolvidas sequencialmente, aplicando-se a condição de contorno $u_0(1) = u_1(1) = u_2(1) = 0$. Uma vez encontradas as soluções para u_0 , u_1 e u_2 , a solução assintótica é construída utilizando (4-105). Procedendo dessa forma é possível mostrar que o perfil de velocidade resulta em

$$u(r) = f_1(\lambda) \frac{G Re}{2} (1 - r^2) + \varepsilon f_2(\lambda) \frac{(G Re)^3}{32} (1 - r^4) + \varepsilon^2 f_3(\lambda) \frac{(G Re)^5}{192} (1 - r^6) + \mathcal{O}(\varepsilon^3), \quad (4-109)$$

em que

$$f_1(\lambda) = \frac{1}{\mu_T}, \quad f_2(\lambda) = \frac{\mu_T - \mu_B}{\mu_T^4} \quad \text{e} \quad f_3(\lambda) = \frac{(\mu_T - \mu_B)(2\mu_T - 3\mu_B)}{\mu_T^7}. \quad (4-110)$$

A equação (4-109) sozinha não é capaz de descrever o perfil de velocidade ao longo do raio do tubo. Isso ocorre porque a velocidade média, U_c , e portanto o número de Reynolds, Re , são funções do escoamento. Em outras palavras, o número e Reynolds está acoplado a solução do perfil de velocidade, uma vez que este depende da vazão do fluido através do tubo. Vale comentar ainda que,

apesar dessa dependência, Re não é função da coordenada radial. Portanto calculando a vazão, utilizando (4-94) e substituindo o resultado na equação $Q - \pi = 0$, obtém-se

$$f_1(\lambda) \frac{G Re}{8} + f_2(\lambda) \frac{(G Re)^3}{48} \varepsilon + f_3(\lambda) \frac{(G Re)^5}{256} \varepsilon^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3) = 1. \quad (4-111)$$

Utilizando a definição de viscosidade aparente dada pela equação (4-96), é possível reescrever (4-111) como

$$f_1(\lambda) \mu_{ap} + \frac{32}{3} f_2(\lambda) \varepsilon \mu_{ap}^3 + 128 f_3(\lambda) \varepsilon^2 \mu_{ap}^5 + \mathcal{O}(\varepsilon^3) = 1. \quad (4-112)$$

A equação (4-112) é um polinômio do quinto grau na variável μ_{ap} . Os coeficientes desse polinômio são funções racionais de λ e ε . Tendo em vista que estamos interessados em explorar o limite $\varepsilon \ll 1$, podemos utilizar técnicas de teoria assintótica para solução de equações algébricas, como o método de substituições sucessivas, também para solucionar (4-112). Utilizando a própria equação (4-112), podemos sugerir a fórmula recursiva

$$\mu_{ap,n} = \frac{1}{f_1(\lambda)} \left(1 - \frac{32}{3} f_2(\lambda) \varepsilon \mu_{ap,(n-1)}^3 - 128 f_3(\lambda) \varepsilon^2 \mu_{ap,(n-1)}^5 \right), \quad (4-113)$$

em que $n = 1, 2, \dots$ e $\mu_{ap,0}$ é definido para $\varepsilon = 0$. No sentido preservar a ordem de aproximação considerada no método de perturbação regular, utilizamos a fórmula (4-113) até $n = 2$. Dessa maneira obtemos

$$\mu_{ap} = \frac{1}{f_1(\lambda)} + \frac{32 f_2(\lambda)}{3 f_1^4(\lambda)} \varepsilon + \left(\frac{1024 f_2^2(\lambda)}{3 f_1^7(\lambda)} - \frac{128 f_3(\lambda)}{f_1^6(\lambda)} \right) \varepsilon^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3). \quad (4-114)$$

Usando as expressões para $f_1(\lambda)$, $f_2(\lambda)$ e $f_3(\lambda)$ e coletando apenas os termos $\mathcal{O}(\phi)$ da expressão resultante é possível mostrar que

$$\mu_{ap} = \mu_T - \frac{\phi}{\lambda} \left[\frac{152}{3} \varepsilon + 608 \varepsilon^2 \right] + \mathcal{O}(\varepsilon^3). \quad (4-115)$$

A expressão para μ_{ap} dada por (4-115) prevê o comportamento pseudo-plástico da emulsão escoando em um tubo. Trata-se de um polinômio de segundo grau em ε que prediz o comportamento de μ_{ap} em regimes de baixas taxas de cisalhamento.

Em regimes de altos ε , isto é, $Ca_p \gg 1$, também é possível desenvolver uma teoria assintótica que prevê o comportamento reológico da emulsão, em termos da viscosidade aparente. Para isso, dividindo-se toda a equação (4-102)

por ε e substituindo-se $1/\varepsilon$ por ε' podemos reescrever a equação governante do problema (4-103) na forma

$$\mu_B \frac{du}{dr} + \frac{G Re}{2} r = -\varepsilon' \left[\mu_T \frac{du}{dr} + \frac{G Re}{2} r \right] \left(\frac{du}{dr} \right)^{-2}. \quad (4-116)$$

A equação (4-116) claramente recupera o regime newtoniano, com viscosidade aparente igual a μ_B , em altas taxas de cisalhamento ($\varepsilon' \rightarrow 0$). Para regimes de escoamento em que $\varepsilon' \ll 1$ a técnica de substituições sucessivas, utilizada na solução da equação (4-112), pode ser empregada novamente para obter soluções fechadas aproximadas de (4-116). Nesse sentido, propõe-se a seguinte fórmula recursiva

$$\left(\frac{du}{dr} \right)_n = -\frac{G Re}{2\mu_B} r - \frac{\varepsilon'}{\mu_B} \left[\mu_T \left(\frac{du}{dr} \right)_{n-1} + \frac{G Re}{2} r \right] \left(\frac{du}{dr} \right)_{n-1}^{-2}. \quad (4-117)$$

Nesse contexto a equação (4-116) é tratada como uma equação algébrica na variável du/dr . Dessa maneira, a fórmula recursiva (4-117) produz expressões explícitas para du/dr . Uma aproximação de primeira ordem é obtida fazendo $n = 1$, de forma que

$$\frac{du}{dr} = -\frac{G Re}{2\mu_B} r + \frac{2(\mu_T - \mu_B)}{G Re r} \varepsilon' + \mathcal{O}(\varepsilon'^2). \quad (4-118)$$

Integrando a equação (4-118) e aplicando a condição de contorno $u(1) = 0$ obtemos o perfil de velocidade

$$u(r) = \frac{G Re}{4\mu_B} (1 - r^2) + \frac{2(\mu_T - \mu_B)}{G Re} \ln(r) \varepsilon' + \mathcal{O}(\varepsilon'^2). \quad (4-119)$$

Realizando os mesmos procedimentos adotados na análise do limite $\varepsilon \ll 1$, em que a vazão é calculada e substituída na equação $Q - \pi = 0$ e o termo $G Re$ é substituído por $8\mu_{ap}$, chega-se a

$$f_4(\lambda) \mu_{ap} + \frac{f_5(\lambda)}{8\mu_{ap}} \varepsilon' + \mathcal{O}(\varepsilon'^2) = 1, \quad (4-120)$$

em que $f_4(\lambda) = 1/\mu_B$ e $f_5(\lambda) = (\mu_B - \mu_T)$. A equação (4-120) pode ser escrita na forma de um polinômio do segundo grau e, portanto, tem solução fechada. A raiz positiva dessa equação é obtida em termos de $\sqrt{\varepsilon'}$. Como estamos interessados em uma solução de $\mathcal{O}(\varepsilon')$, expandimos esse resultado em uma série de MacLaurin de ε' e coletamos apenas os dois primeiros termos. Obtém-se desse cálculo que, $\mu_{ap} = \mu_B + [(\mu_T - \mu_B)/8] \varepsilon' + \mathcal{O}(\varepsilon'^2)$, ou ainda,

$$\mu_{ap} = \mu_B + \frac{19\phi}{32\lambda} \varepsilon^{-1} + \mathcal{O}(\varepsilon^{-2}). \quad (4-121)$$

O mesmo resultado pode ser obtido se empregamos a técnica das substituições sucessivas para solucionar (4-120). Soluções de segunda ordem nesse limite não

produziram diferenças significativas em relação à solução de primeira ordem. O mesmo acontece se utilizamos um método de perturbação regular ao invés das substituições sucessivas.

Além da viscosidade aparente, outro parâmetro importante no estudo do escoamento com gradiente de pressão é o *fator de atrito*, representado aqui por f_D . Por definição, o fator de atrito é a tensão cisalhante na parede do tubo adimensionalizada pela pressão dinâmica do escoamento, tal que $f_D = \tau_w / (1/2\rho U_c^2)$, em que τ_w é a tensão na parede. De um balanço de quantidade de movimento em um volume de controle cuja superfície de coincide com a superfície do tubo, mostra-se que a tensão na parede é a metade do produto do raio pelo gradiente de pressão⁹. Dessa forma, considerando as grandezas características definidas para esse escoamento, mostra-se que $f_D = G$, ou ainda que $f_D = (8/Re)\mu_{ap}$. Vale lembrar que o número de Reynolds aqui é baseado no raio do tubo ao invés do diâmetro. Considerando então as soluções assintóticas encontradas para os limites $\varepsilon \ll 1$ e $\varepsilon \gg 1$, podemos facilmente chegar à expressões também para o fator de atrito. Sendo assim, e resumindo os resultados anteriores para a viscosidade aparente, obtemos

$$\varepsilon \ll 1 : \begin{cases} \mu_{ap} = \mu_T - \frac{\phi}{\lambda} \left(\frac{152}{3}\varepsilon + 608\varepsilon^2 \right) + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \\ f_D = \frac{8}{Re} \left[\mu_T - \frac{\phi}{\lambda} \left(\frac{152}{3}\varepsilon + 608\varepsilon^2 \right) \right] + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \end{cases} \quad (4-122)$$

$$\varepsilon \gg 1 : \begin{cases} \mu_{ap} = \mu_B + \frac{19\phi}{32\lambda} \varepsilon^{-1} + \mathcal{O}(\varepsilon^{-2}) \\ f_D = \frac{8}{Re} \left[\mu_B + \frac{19\phi}{32\lambda} \varepsilon^{-1} \right] + \mathcal{O}(\varepsilon^{-2}). \end{cases} \quad (4-123)$$

4.5.4

Solução numérica da equação do movimento

Em regimes de ε que não se encaixam dentre os explorados pelas técnicas assintóticas da seção anterior (tipicamente $\varepsilon \sim 1$), métodos numéricos podem ser usados para determinar soluções do problema (4-103). Dado um valor para o gradiente de pressão adimensional G e para o parâmetro ε , é possível construir um processo iterativo que convirja para o valor de Re que corresponda a

⁹Considerando variáveis dimensionais, temos que $\tau_w = \frac{RG}{2}$, em que R é o raio do tubo e $G = -\frac{\partial p}{\partial z}$

esse regime de escoamento. Dessa maneira, a viscosidade aparente pode ser determinada utilizando-se a relação $\mu_{ap} = G Re/8$.

Ao invés de se trabalhar com o problema na forma (4-103), a equação (4-102) é substituída por (4-92). Assim, o procedimento que se irá descrever nessa seção torna-se mais geral quanto à utilização de modelos constitutivos, inclusive para outros tipos fluidos. Para delinear a metodologia numérica empregada nesta parte do trabalho, consideremos uma situação em que G e ε são dados e aproximações iniciais para du/dr e Re são conhecidas. Especificamente, utilizou-se como aproximação inicial o caso em que $\varepsilon = 0$, de maneira que $\mu_T du/dr = -(G Re/2)r$ e $Re = 8\mu_T/G$. Sobre a coordenada radial são definidos N pontos de controle, segundo uma abordagem de diferenças finitas. Considerando a equação (4-102) e também que G , Re e r estão fixos, podemos definir a função $\mathcal{M}(du/dr)$ tal que

$$\mathcal{M}(du/dr) = \frac{du}{dr} + \sigma_{rz}^d(du/dr) + \frac{G Re}{2}r. \quad (4-124)$$

Utilizando um método de Newton-Raphson é possível determinar a raiz de (4-124) para cada ponto de controle sobre a coordenada radial. Observe que nesse contexto, $\mathcal{M}(du/dr) = 0$ é uma equação algébrica na variável du/dr , cuja solução permite reescrever o problema diferencial original como

$$\begin{cases} \frac{du}{dr}(r_i) = F(r_i), & i = 1 \dots N, \\ u(r_N) = 0. \end{cases} \quad (4-125)$$

Uma vez na forma (4-125), um método de diferenças finitas é utilizado para resolver o problema diferencial de contorno. Um esquema central de segunda ordem leva à equação discreta

$$u_{i-1} - u_{i+1} = -2\Delta r F(r_i), \quad (4-126)$$

em que Δr é o incremento na coordenada radial. Considerando todos os pontos de controle, a equação (4-126) leva a um sistema de N equações algébricas, tridiagonal. Para a solução desse sistema de equações empregou-se algoritmo de Thomas (*TDMA*) com pivoteamento parcial (Wilkinson, 1965). Conhecendo-se o novo perfil de velocidade é possível calcular a vazão, Q , por integração numérica, usando a regra do trapézio, por exemplo. Técnicas mais acuradas são desnecessárias já que o erro da aproximação é $\mathcal{O}(\Delta r^2)$, em virtude do método de diferenças finitas. Finalmente defini-se a função $\mathcal{Q}(Re) = Q - \pi$. Interpreta-se \mathcal{Q} como uma função apenas do número de Re . A equação $\mathcal{Q}(Re) = 0$ faz o fechamento do problema. Para determinar a raiz de $\mathcal{Q}(Re)$ mais uma vez usa-se um método de Newton-Raphson. O algoritmo (4-127) representa o procedimento numérico na sua forma mais ampla.

$$\left[\begin{array}{l}
 1. \text{ Defini-se } G, \varepsilon \text{ e } \Delta Re; \\
 2. \text{ } Re \leftarrow \frac{8\mu_T}{G} \text{ e } \frac{du_i}{dr} \leftarrow -\frac{G Re}{2\mu_T} r_i; \\
 3. \text{ } Q(Re) \leftarrow Q(Re) - \pi; \\
 4. \text{ Se } |Q(Re)| < tol \text{ então } \rightarrow \text{ FIM} \\
 5. \text{ } Q(Re + \Delta Re) \leftarrow Q(Re + \Delta Re) - \pi; \\
 6. \text{ } Re \leftarrow Re - \frac{\Delta Re Q(Re)}{Q(Re + \Delta Re) - Q(Re)}; \\
 7. \text{ Retorna ao passo 3.}
 \end{array} \right. \quad (4-127)$$

Vale lembrar que no algoritmo (4-127), a cada chamada da função Q (passos 3 e 5) é preciso realizar a solução da equação algébrica $\mathcal{M}(du/dr) = 0$, para todos os valores de r_i , determinar o perfil de velocidade resolvendo (4-125) por diferenças finitas e fazer o cálculo da vazão pela regra do trapézio. A tolerância nos algoritmos e Newton-Raphson é determinada com base na precisão do método de diferenças finitas. No presente caso, utilizou-se $tol = \Delta r^2 \times 10^{-1}$. Para $N = 10^4$ temos $tol \approx 10^{-9}$, por exemplo. Apesar das tolerâncias estreitas, os algoritmos para determinar zeros de funções convergiram em, no máximo, 3 iterações para a solução de $\mathcal{M}(du/dr) = 0$ e 4 iterações para a solução de $Q(Re) = 0$. Na figura (4.18) podemos ver o comportamento das soluções assintóticas para a viscosidade aparente nos limites de baixos e altos ε das teorias desenvolvidas. Observa-se um comportamento pseudo-plástico da emulsão semelhante ao caso do cisalhamento simples. Os platôs newtonianos em baixas e altas taxas de cisalhamento são capturados tanto pela solução numérica como pelas aproximações assintóticas.

4.5.5

Solução da equação do movimento via tabelamento do tensor de tensões

Outro ponto relevante explorado no estudo numérico do escoamento de emulsões em tubos foi a solução do problema diferencial com o fornecimento de σ^d via tabela de dados. Nesse caso, ao invés de usar a expressão analítica (4-101), emprega-se uma tabela contendo o valor de σ_{rz}^d em função da taxa de cisalhamento. Como nas vizinhanças da pequena gota ($a/R \ll 1$) o escoamento não percebe o caráter parabólico do perfil de velocidade, já que $\varrho \ll 1$, uma tabela gerada em cisalhamento simples pode ser utilizada. Para isso, a taxa de cisalhamento experimentada pela gota deve ser avaliada. Em termos adimensionais, isso significa que o número de capilaridade local Ca_ℓ precisa ser determinado, para posição ao longo da coordenada radial. Para o escoamento nas vizinhanças de uma gota isolada no escoamento, temos que

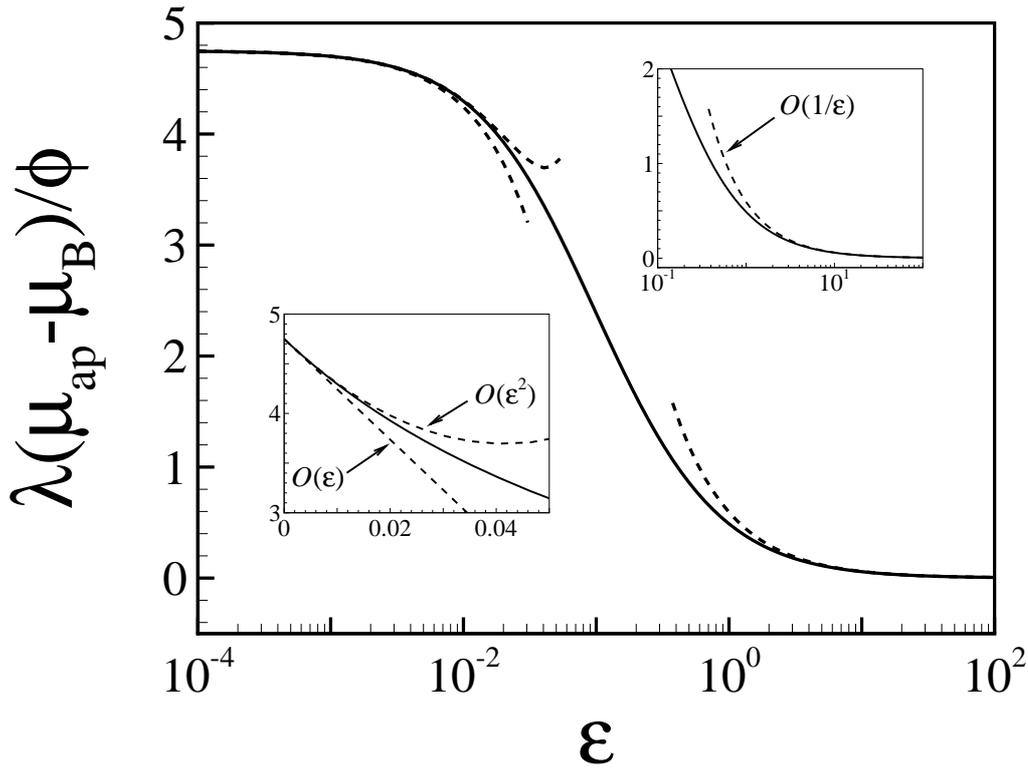


Figura 4.18: Viscosidade aparente em função de ε . Linha cheia: solução numérica; Linhas pontilhadas: soluções assintóticas. Detalhe nos encartes para o comportamento das soluções assintóticas $\mathcal{O}(\varepsilon)$, $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ e $\mathcal{O}(1/\varepsilon)$

$$Ca_\ell = \frac{\lambda \mu a \dot{\gamma}(r)}{\sigma}, \quad (4-128)$$

em que $\dot{\gamma}(r)$ é a taxa de cisalhamento na posição da gota. Levando em conta as grandezas características do problema, temos que $\dot{\gamma}(r) = (U_c/R) |du(r)/dr|$. Substituindo essa expressão para $\dot{\gamma}(t)$ na equação (4-128) obtemos

$$Ca_\ell = Ca_p \varrho \left| \frac{du(r)}{dr} \right|. \quad (4-129)$$

Assim sendo, definidos Ca_p e ϱ , uma tabela de $\sigma_{12}^d \times Ca_\lambda^{10}$ pode ser acessada diretamente fazendo $Ca_\lambda = Ca_\ell$, que é dado por (4-129). Foram realizadas simulações em que σ_{rz} era lido de uma tabela gerada em cisalhamento simples ou calculado pela equação (4-101). Desde que a tabela fosse gerada com espaçamento entre as linhas menor do que a tolerância, tol , o desvio entre as soluções é sempre menor do que a precisão da discretização por diferenças finitas. É importante ressaltar que esse procedimento pode ser utilizado inclusive com tabelas de dados provenientes de simulações numéricas em situações nas quais as teorias assintóticas não são mais válidas. Dessa forma, regimes

¹⁰Em cisalhamento simples $\sigma_{12}^d = \sigma_{xy}^d$, em cisalhamento quadrático $\sigma_{12}^d = \sigma_{rz}^d$.

de baixas razões de viscosidade ou altas concentrações podem estudados em escoamento de Poiseuille.

Considerando o caso particular de uma emulsão diluída de altas razões de viscosidade, o perfil de velocidade pode ser escrito como $u(r) = u^\infty(r) + u'(r)$, em que $u^\infty(r)$ é a parcela quadrática do escoamento e $u'(r)$ a contribuição não-linear da fase dispersa. Nesse caso (emulsão diluída de altas razões de viscosidade), temos que $|u'|/|u^\infty| \ll 1$. Portanto, é razoável sugerir que a taxa de cisalhamento experimentada por uma gota isolada no escoamento é majoritariamente determinada pela parcela quadrática. Dessa forma, para o cálculo do capilaridade local utilizamos o perfil $u^\infty(r)$ ¹¹ para determinar $|du/dr|$, tal que $Ca_\ell = 4Ca_\lambda r$. Manipulado a equação (4-102) e observando a definição de ε temos que

$$\mu_T \frac{du}{dr} + \frac{1}{c^2} \left(Ca_p \varrho \frac{du}{dr} \right)^2 \left[\mu_B \frac{du}{dr} + \frac{G Re}{2} r \right] = -\frac{G Re}{2} r.$$

Sendo $(Ca_p \varrho du/dr)^2 = Ca_\ell^2 = 16Ca_\lambda^2 r^2$ obtemos

$$\frac{du}{dr} = -\frac{G Re}{2} \left(r + \frac{16Ca_\lambda^2 r^3}{c^2} \right) \left(\mu_T + \frac{16\mu_B Ca_\lambda^2 r^2}{c^2} \right)^{-1}. \quad (4-130)$$

A equação (4-130) é uma equação diferencial ordinária da primeira ordem, linear, que pode ser resolvida por integração direta. Aplicando a condição de contorno $u(1) = 0$, determina-se o perfil de velocidade. Integrando esse perfil para calcular a vazão e utilizando-se a equação de fechamento $Q - \pi = 0$, é possível determinar uma expressão para a viscosidade aparente tal que

$$\mu_{ap} = \frac{\mu_B Ca_\lambda^4}{Ca_\lambda^4 + g_1(\lambda)Ca_\lambda^2 + g_2(\lambda) \ln(16\mu_B Ca_\lambda^2 + \mu_T c^2) + g_3(\lambda)}, \quad (4-131)$$

em que $g_1(\lambda) = \frac{c^2}{8\mu_B}(\mu_B - \mu_T)$, $g_2(\lambda) = \frac{c^2 \mu_T}{16\mu_B} g_1(\lambda)$ e $g_3(\lambda) = -\ln(c^2 \mu_T)$. Na figura (4.19) é possível verificar que as soluções numérica e assintótica são muito próximas. De fato, o máximo desvio percentual da equação (4-131) em relação à solução numérica (considerada exata) é menor do que 0,4% e ocorre para Ca_λ próximo da unidade. O fato da solução assintótica aproximar-se tanto da numérica pode dar a impressão de que essa última é desnecessária. No entanto a solução teórica obtida é válida apenas para emulsões monodispersas, diluídas e de altas razões de viscosidade. Em contrapartida, a metodologia

¹¹Em termos dimensionais $u^\infty = 2U_c \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]$, portanto $\frac{du^\infty}{dt} = -4U_c \frac{r}{R^2}$, em que $U_c = \frac{GR^2}{8\mu_B}$.

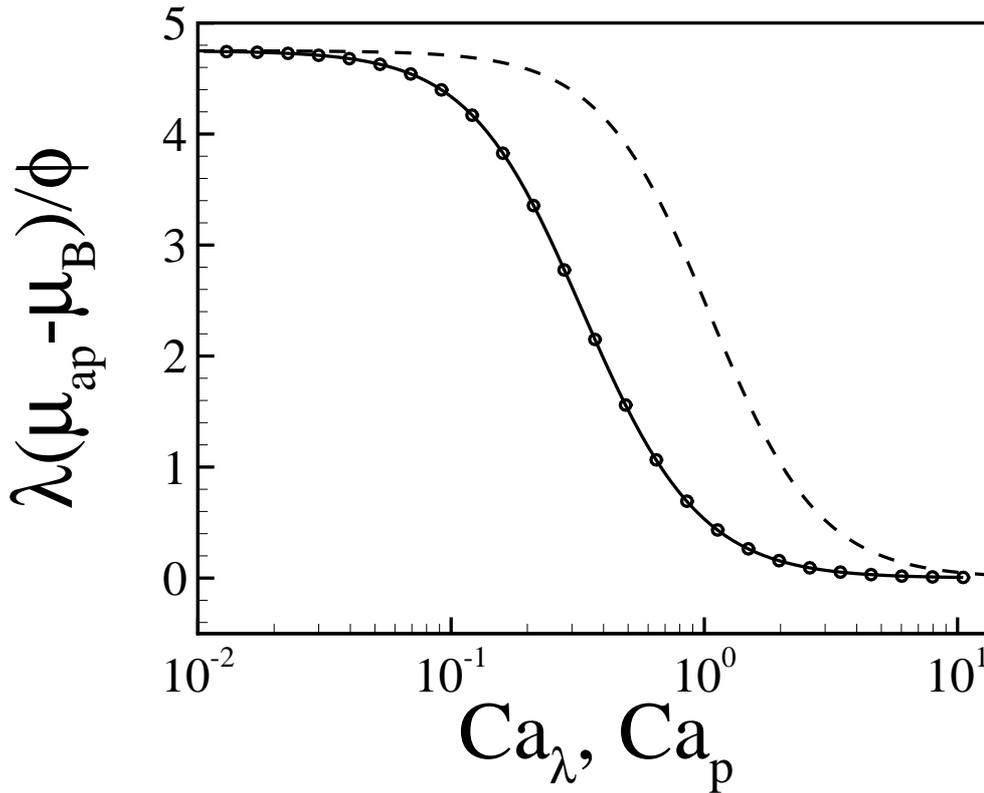


Figura 4.19: Viscosidade aparente em função do número de capilaridade para cisalhamento simples e parabólico. Linha cheia: equação (4-131); Círculos: solução numérica do escoamento de Poiseuille usando tabela do cisalhamento simples; Linha pontilhada: cisalhamento simples.

numérica pode ser empregada para escoamentos parabólicos de fluidos não-newtonianos em geral. Para isso, é preciso conhecer a equação constitutiva de σ^d , ou uma tabela em que este tensor é função da taxa de cisalhamento. No caso do estudo de emulsões, incursões em regimes de razões de viscosidade moderadas ou mesmo baixas e de concentrações maiores do que 30% podem ser realizadas com a ajuda dessa metodologia. Resultados ilustrando o regime de deformações moderadas são apresentados no capítulo 5

Na figura (4.19) podemos verificar também que em cisalhamento quadrático os efeitos não-newtonianos acontecem prematuramente em relação ao cisalhamento simples. Esse fenômeno está ligado ao fato de que ainda que $Ca_\lambda = Ca_p$, o número de capilaridade local médio experimentado pelo escoamento no tubo é superior à Ca_λ . Utilizaremos momentaneamente a diferenciação entre as grandezas dimensionais e adimensionais feita pelo til (adimensionais assinaladas). A média espacial, na seção transversal do tubo, pode ser determinada por

$$\overline{Ca_\ell} = \frac{\lambda\mu a}{\sigma} \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R \frac{du}{dr} 2\pi r dr, \quad (4-132)$$

em que $du/dr = 4U_c r/R^2$. Substituindo esse resultado na equação (4-132) é possível mostrar que $\overline{Ca}_\ell = \frac{8}{3} \frac{\lambda \mu a U}{\sigma R}$, ou ainda que

$$\overline{Ca}_\ell = \frac{8}{3} Ca_\lambda. \quad (4-133)$$

De outra forma, observado a relação $Ca_\ell = 4r Ca_\lambda$, entre os números de capilaridade, segue que se $r > 1/4 \Rightarrow Ca_\ell > Ca_\lambda$. Em outras palavras, ao longo de 3/4 do tubo o número de capilaridade local experimentado pela gota é maior do que se ela estivesse submetida a um escoamento cisalhante simples. No entanto, não há como sustentar que esse comportamento se mantenha para emulsões concentradas. Nesse caso, efeitos de migração das gotas devido aos gradientes de taxa de cisalhamento, com eventual formação de regiões de baixa concentração próximo à parede, podem promover comportamentos diversos dos observados no caso diluído.

4.6

Solução assintótica de segunda ordem

4.6.1

Equações de evolução da forma da gota

A solução assintótica de segunda ordem em λ^{-2} é obtida aplicando-se as condições de contorno de velocidade e tensão sobre a superfície da gota deformada. Ou seja, no cálculo do campo de velocidade, obtido da solução de Lamb (1932), ao invés de se aplicar as condições de contorno usando $r = a$, em que a é o raio da gota esférica, usa-se $r = a(1 + \mathbf{n} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{n})$. Este procedimento foi realizado de maneira generalizada por Barthès-Biesel & Acrivos (1973). A equação geral adimensional para a distorção \mathbf{A} , encontrada por esses autores foi

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{D}\mathbf{A}}{\mathcal{D}t} = & f_1 Ca_\lambda \mathbf{E} - f_2 \lambda \mathbf{A} + f_3 Ca_\lambda \mathcal{F}[\mathbf{A}, \mathbf{E}] + f_4 \frac{1}{2} \lambda \mathcal{F}[\mathbf{A}, \mathbf{A}] \\ & + f_5 Ca_\lambda \mathbf{E}(\mathbf{A} : \mathbf{A}) + f_6 Ca_\lambda \mathbf{A}(\mathbf{E} : \mathbf{A}) + f_7 \mathcal{F}[\mathbf{E}, \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}], \end{aligned} \quad (4-134)$$

em que $f_i(\lambda)$, $i = 1, \dots, 7$ são funções racionais da razão de viscosidade. Vale, ainda, lembrar que o termo convectivo da derivada de Jaumman da equação (4-134) é nulo, desde que $\nabla \mathbf{A} = \mathbf{0}$ sobre a superfície da gota. No trabalho de Barthès-Biesel & Acrivos (1973), os autores desenvolveram uma teoria de segunda ordem generalizada de pequenas deformações. Deseja-se aqui utilizar

esses resultados como ponto de partida para a formulação de uma teoria para altas razões de viscosidade, com taxas de cisalhamento arbitrária. Para isso, um método de perturbação regular pode ser usado em que as variáveis do problema são escritas em termos de séries de potências de $\varepsilon = \lambda^{-1}$. Sendo assim, segue que

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \varepsilon \mathbf{A}^{(1)} + \varepsilon^2 \mathbf{A}^{(2)} + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \\ f_i &= f_i^{(0)} + \varepsilon f_i^{(1)} + \varepsilon^2 f_i^{(2)} + \mathcal{O}(\varepsilon^3), \quad i = 1 \dots 7, \end{aligned} \quad (4-135)$$

Como antes, a técnica do método de perturbações regular requer que as expressões de (4-135) sejam substituídas na equação (4-134) e os termos de mesma ordem de ε são coletados. Obtém-se com esse procedimento, após diversas manipulações algébricas o seguinte sistema de equações diferenciais para $\mathbf{A}^{(1)}$ e $\mathbf{A}^{(2)}$.

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{A}^{(1)}}{dt} &= Ca_\lambda \mathbf{W} \cdot \mathbf{A}^{(1)} - Ca_\lambda \mathbf{A}^{(1)} \cdot \mathbf{W} \\ &+ f_1^{(1)} Ca_\lambda \mathbf{E} - f_2^{(1)} \mathbf{A}^{(1)} \\ \frac{d\mathbf{A}^{(2)}}{dt} &= Ca_\lambda \mathbf{W} \cdot \mathbf{A}^{(2)} - Ca_\lambda \mathbf{A}^{(2)} \cdot \mathbf{W} \\ &+ f_1^{(2)} Ca_\lambda \mathbf{E} - f_2^{(2)} \mathbf{A}^{(1)} - f_1^{(2)} \mathbf{A}^{(2)} \\ &+ f_3^{(1)} Ca_\lambda \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{E}] + \frac{1}{2} f_4^{(1)} \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{A}^{(1)}] \\ &+ f_5^{(0)} Ca_\lambda \mathbf{E}(\mathbf{A}^{(1)} : \mathbf{A}^{(1)}) + f_6^{(0)} Ca_\lambda \mathbf{A}^{(1)}(\mathbf{E} : \mathbf{A}^{(1)}) \\ &+ f_7^{(0)} Ca_\lambda \mathcal{F}[\mathbf{E}, \mathbf{A}^{(1)} \cdot \mathbf{A}^{(1)}]. \end{aligned} \quad (4-136)$$

As constantes racionais são determinadas pela expansão em série de λ^{-1} das funções f_i encontradas no trabalho de Barthès-Biesel & Acrivos (1973). Dessa maneira determina-se que

$$\begin{aligned} f_1^{(1)} &= 5/2, \quad f_1^{(2)} = -15/4, \quad f_2^{(1)} = 20/19, \quad f_2^{(2)} = -510/361, \\ f_3^{(1)} &= 5/7, \quad f_4^{(1)} = 3288/2527, \quad f_5^{(0)} = -1, \quad f_6^{(0)} = -2, \quad f_7^{(0)} = 3. \end{aligned} \quad (4-138)$$

A equação (4 – 136) é idêntica à equação do tensor distorção obtida na seção 4.1. Esse fato é típico do método de perturbação regular e garante que a teoria de segunda ordem engloba integralmente os resultados da teoria de primeira ordem. O conjunto de equações para $\mathbf{A}^{(1)}$ e $\mathbf{A}^{(2)}$ pode ser resolvido por um método de Euler em geral, ou analiticamente para o caso permanente.

Para a determinação de uma equação de segunda ordem para o tensor de tensões da fase dispersa procedeu-se de forma similar, usando-se uma teoria desenvolvida por Frankel & Acrivos (1970) segundo a qual o tensor de tensões devido à fase dispersa é dado por

$$\begin{aligned} \frac{\boldsymbol{\sigma}^d}{\phi} &= \mu_b \mathbf{E} + f \frac{8\lambda}{5Ca_\lambda} \mathbf{A} + \frac{12}{35}(\lambda - 1)^2 f^2 \mathcal{F}[\mathbf{A}, \mathbf{E}] \\ &\quad - \frac{16\lambda}{175Ca_\lambda} f^2(6 - \lambda) \mathcal{F}[\mathbf{A}, \mathbf{A}], \end{aligned} \quad (4-139)$$

em que $\mu_b = 10(\lambda - 1)/(2\lambda + 3)$, $f = f_1 = 5/(2\lambda + 3)$. Aplicando o método de perturbações regulares em (4-139) segue

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}^d &= \boldsymbol{\sigma}^{(0)} + \varepsilon \boldsymbol{\sigma}^{(1)} + \varepsilon^2 \boldsymbol{\sigma}^{(2)} + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \\ \mathbf{A} &= \varepsilon \mathbf{A}^{(1)} + \varepsilon^2 \mathbf{A}^{(2)} + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \\ \mu_b &= \mu_b^{(0)} + \varepsilon \mu_b^{(1)} + \varepsilon^2 \mu_b^{(2)} + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \\ f &= \varepsilon f^{(1)} + \varepsilon^2 f^{(2)} + \mathcal{O}(\varepsilon^3). \end{aligned} \quad (4-140)$$

Substituindo as séries para $\boldsymbol{\sigma}^d$, \mathbf{A} , μ_b e f na expressão da tensão e organizando termos de mesma ordem, obtemos

$$\frac{\boldsymbol{\sigma}^{(0)}}{\phi} = \mu_b^{(0)} \mathbf{E}, \quad \mathcal{O}(1) \quad (4-141)$$

$$\begin{aligned} \frac{\boldsymbol{\sigma}^{(1)}}{\phi} &= \mu_b^{(1)} \mathbf{E} + \frac{8}{5Ca_\lambda} f^{(1)} \mathbf{A}^{(1)} \\ &\quad + \frac{12}{35} (f^{(1)})^2 \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{E}], \quad \mathcal{O}(\lambda^{-1}) \end{aligned} \quad (4-142)$$

$$\begin{aligned} \frac{\boldsymbol{\sigma}^{(2)}}{\phi} &= \mu_b^{(2)} \mathbf{E} + \frac{8}{5Ca_\lambda} (f^{(2)} \mathbf{A}^{(1)} + f^{(1)} \mathbf{A}^{(2)}) \\ &\quad + \frac{12}{35} \left\{ 2f^{(1)}(f^{(2)} - f^{(1)}) \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{E}] + (f^{(1)})^2 \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(2)}, \mathbf{E}] \right\} \\ &\quad + \frac{16}{175Ca_\lambda} (f^{(1)})^2 \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{A}^{(1)}], \quad \mathcal{O}(\lambda^{-2}) \end{aligned} \quad (4-143)$$

em que $f^{(1)} = f_1^{(1)}$, $f^{(2)} = f_2^{(1)}$, $\mu_b^{(0)} = 5$, $\mu_b^{(1)} = -25/2$ e $\mu_b^{(2)} = 75/4$.

Em exames preliminares, constatou-se que em cisalhamento simples a contribuição de $\boldsymbol{\sigma}^{(2)}$ diminui os efeitos não-newtonianos em relação à teoria $\mathcal{O}(\lambda^{-1})$. Ou seja, para o mesmo número de capilaridade μ_{ap} , $|N_1|$ e $|N_2|$ calculados utilizando a teoria $\mathcal{O}(\lambda^{-2})$ são menores do que se for considerada apenas a teoria $\mathcal{O}(\lambda^{-1})$. No entanto, como se verá adiante, a teoria $\mathcal{O}(\lambda^{-2})$

prevê maiores deformações da gota em relação à teoria $\mathcal{O}(\lambda^{-1})$, para um mesmo regime de taxa de cisalhamento. Sendo assim, esperava-se que a resposta em tensão apresentasse comportamento justamente contrário ao que se obteve. Além disso, quando comparamos os resultados para a reologia obtidos pelas teorias $\mathcal{O}(\lambda^{-1})$ e $\mathcal{O}(\lambda^{-2})$ com dados numéricos resultantes deste trabalho, observamos que a segunda afasta-se da solução numérica, tomada como de referência. Tais evidências são indicativos de que a teoria $\mathcal{O}(\lambda^{-2})$ é deficiente. Certamente isso decorre do fato de que no trabalho original de Frankel & Acrivos (1970) não estão disponíveis todos os termos $\mathcal{O}(\lambda^{-2})$, necessários para o correto estabelecimento de uma teoria de alta ordem de λ^{-1} para a tensão. Para isso é necessário realizar a integração na equação (2-116)¹², sobre a superfície da gota já deformada. Essa tarefa constitui um desafio algébrico e analítico de grandes proporções, cujo resultado pode não representar avanço significativo no entendimento da interação entre a microhidrodinâmica e a reologia em emulsões. Pelos motivos expostos, nas seções subseqüentes do capítulo atual, não serão explorados resultados referentes à resposta em tensão da emulsão. Por ora, vale a pena comentar que, a exemplo da equação para o tensor distorção, as equações (4-141) e (4-142) também recuperam o resultado da teoria desenvolvida na seção 4.1.

No entanto, ainda que os resultados para a reologia da emulsão obtidos pela teoria de segunda ordem não tenham gerado os resultados esperados, argumenta-se que a forma funcional da equação (4-143) pode ser utilizada como parte do modelo constitutivo. Nesse sentido, os coeficientes de cada termo da equação, que fazem o papel de constantes materiais, são tomados como incógnitas, tal que

$$\begin{aligned} \frac{\boldsymbol{\sigma}^{(2)}}{\phi} &= \mathcal{C}_1 \mathbf{E} + \mathcal{C}_2 \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{E}] + \mathcal{C}_3 \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(2)}, \mathbf{E}] \\ &+ \frac{1}{Ca_\lambda} \left(\mathcal{C}_4 \mathbf{A}^{(1)} + \mathcal{C}_5 \mathbf{A}^{(2)} + \mathcal{C}_6 \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{A}^{(1)}] \right). \end{aligned} \quad (4-144)$$

As constantes materiais \mathcal{C}_i , com $i = 1 \dots 6$, podem ser determinadas utilizando-se resultados de simulações diretas como as realizadas no presente trabalho. O procedimento para se encontrar as constantes \mathcal{C}_i é motivado pela técnica de resíduos ponderados. Inicialmente, consideramos um espaço de funções tensoriais $\mathbf{f} \subset \mathfrak{T} = V_{Ca} \rightarrow \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3$, em que $V_{Ca} = [Ca_{min}, Ca_{max}]$ compreende toda a faixa de variação dos números de capilaridade que se pretende explorar. Defini-se o produto escalar desse espaço por

$${}^{12}S_\alpha = \int_{S^\alpha} [\Delta \mathbf{f} \cdot \mathbf{x} + \mu(\lambda - 1)(\mathbf{u}\mathbf{n} + \mathbf{n}\mathbf{u})] dS.$$

$$\langle \mathbf{f}, \mathbf{g} \rangle = \int_{V_{Ca}} (\mathbf{f} : \mathbf{g}) dCa_\lambda \quad (4-145)$$

Seja um tensor de tensões de referência $\boldsymbol{\sigma}^{ref}$ como função do número de capilaridade. Seja agora uma base de um sub-espço de tensores $\mathbf{T}_i, i = 1 \dots N$. Imaginando que a contribuição $\mathcal{O}(\lambda^{-2})$ da tensão possa ser representada nessa base, temos que $\boldsymbol{\sigma}^{(2)} = \sum_{i=1}^N \mathcal{C}_i \mathbf{T}_i$. Por outro lado, se desejamos que $\boldsymbol{\sigma}^{(2)}$ aproxime-se o máximo possível de $\boldsymbol{\sigma}^{ref}$, devemos escolher \mathcal{C}_i tal que $\langle \boldsymbol{\sigma}^{(2)}, \mathbf{T}_j \rangle = \langle \boldsymbol{\sigma}^{ref}, \mathbf{T}_j \rangle$, ou ainda

$$\sum_{i=1}^N \mathcal{C}_i \langle \mathbf{T}_i, \mathbf{T}_j \rangle = \langle \boldsymbol{\sigma}^{ref}, \mathbf{T}_j \rangle. \quad (4-146)$$

A equação (4-146) é um sistema linear de N equações e N incógnitas, cuja solução fornece os valores de \mathcal{C}_i .

A base para representar $\boldsymbol{\sigma}^{(2)}$ é escolhida em função da equação (4-144). É desejável que os tensores $\{\mathbf{E}, \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{E}], \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(2)}, \mathbf{E}], \mathbf{A}^{(1)}/Ca_\lambda, \mathbf{A}^{(2)}/Ca_\lambda, \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{A}^{(1)}]/Ca_\lambda\}$ formem uma base. No entanto, não é possível dizer que tais tensores são LI^{13} para qualquer escoamento. No caso de um escoamento permanente, por exemplo, temos que

$$Ca_\lambda \mathbf{W} \cdot \mathbf{A}^{(1)} - Ca_\lambda \mathbf{A}^{(1)} \cdot \mathbf{W} + f_1^{(1)} Ca_\lambda \mathbf{E} - f_2^{(1)} \mathbf{A}^{(1)} = 0,$$

ou ainda, realizando a operação $\mathcal{F}[\cdot, \mathbf{A}^{(1)}]$ em ambos os lados da equação anterior

$$f_1^{(1)} Ca_\lambda \mathcal{F}[\mathbf{E}, \mathbf{A}^{(1)}] - f_2^{(1)} \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{A}^{(1)}] = 0,$$

desde que é possível mostrar que $\mathcal{F}[\mathbf{W} \cdot \mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{A}^{(1)}] - \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(1)} \cdot \mathbf{W}, \mathbf{A}^{(1)}] = 0$ para cisalhamento simples. Sendo assim, temos que

$$\frac{1}{Ca_\lambda} \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{A}^{(1)}] = \frac{f_1^{(1)}}{f_2^{(1)}} \mathcal{F}[\mathbf{E}, \mathbf{A}^{(1)}]. \quad (4-147)$$

Podemos concluir, portanto, que em cisalhamento simples permanente, os tensores $\mathcal{F}[\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{A}^{(1)}]/Ca_\lambda$ e $\mathcal{F}[\mathbf{E}, \mathbf{A}^{(1)}]$ são LD^{14} e não podem estar presentes simultaneamente na base de um sub-espço. Dessa maneira, escolhemos como base para decompor o tensor $\boldsymbol{\sigma}^{(2)}$ os vetores \mathbf{T}_i tais que

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_1 &= \mathbf{E}, & \mathbf{T}_2 &= \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{E}], & \mathbf{T}_3 &= \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(2)}, \mathbf{E}], \\ \mathbf{T}_4 &= \frac{1}{Ca_\lambda} \mathbf{A}^{(1)}, & \mathbf{T}_5 &= \frac{1}{Ca_\lambda} \mathbf{A}^{(2)}. \end{aligned} \quad (4-148)$$

¹³ LI = Linearmente Independentes.

¹⁴ LD = Linearmente Dependentes.

Para o tensor de tensões de referência escolheremos dados de simulações numéricas diretas, realizadas neste trabalho. Tendo-se uma tabela de $\boldsymbol{\sigma}^d \times Ca_\lambda$, fazemos $\boldsymbol{\sigma}^{ref} = \boldsymbol{\sigma}^d - (\boldsymbol{\sigma}^{(0)} + \lambda^{-1}\boldsymbol{\sigma}^{(1)})$. Dessa forma, mesmo sendo as funções materiais \mathcal{C}_i determinadas de forma empírica, mantém-se $\boldsymbol{\sigma}^{(2)}$ como um termo $\mathcal{O}(\lambda^{-2})$. Depois de determinados os coeficientes \mathcal{C}_i , com $i = 1 \dots 5$ utilizando o cisalhamento simples como escoamento viscométrico, podemos reescrever a expressão de $\boldsymbol{\sigma}^{(2)}$ com seis tensores de base, como na equação (4-144). Para isso, observamos que $C_2\mathbf{T}_2 + C_6\mathbf{T}_6 = \mathcal{C}_2\mathbf{T}_2$, em que \mathcal{C}_2 foi determinado pelo procedimento de ajuste utilizando cinco tensores de base e $\mathbf{T}_6 = \mathcal{F}[\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{A}^{(1)}]/Ca_\lambda$. Os coeficientes C_2 e C_6 são correspondentes aos tensores de base \mathbf{T}_2 e \mathbf{T}_6 quando a base é formada por seis tensores. Utilizando a relação (4-147) entre \mathbf{T}_2 e \mathbf{T}_6 temos que $C_2 + (f_1^{(1)}/f_2^{(1)})C_6 = \mathcal{C}_2$. Em princípio, podemos escolher qualquer valor para C_2 e C_6 , desde que essa relação seja obedecida. Porém, especula-se que o coeficiente do termo $\mathcal{F}[\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{A}^{(1)}]/Ca_\lambda$ da equação (4-143) é proveniente de harmônicos resultantes da ação da tensão superficial isoladamente, e não dos efeitos de aplicação das condições de contorno considerando o escoamento gerado pela gota já deformada. Essa tese sustenta-se no fato de o tensor taxa de deformação \mathbf{E} não participar explicitamente do termo em questão. Por esse motivo, supõe-se que o referido coeficiente esteja correto, motivando que façamos $C_6 = \frac{16}{175} (f_1^{(1)})^2$. Em suma, procedendo com os cálculos algébricos, segue que para esse último valor de C_6 temos que $C_2 = \mathcal{C}_2 - \frac{19}{14}$. Os resultados desse procedimento, como gráficos e os valores das funções materiais \mathcal{C}_i serão apresentados posteriormente.

4.6.2 Cisalhamento simples

Nos interessa o caso permanente, de forma que $d\mathbf{A}^{(1)}/dt = d\mathbf{A}^{(2)}/dt = \mathbf{0}$ e (4-136) e (4-137) tornam-se sistemas de equações algébricas, cujas soluções são as componentes dos tensores $\mathbf{A}^{(1)}$ e $\mathbf{A}^{(2)}$. Para um escoamento cisalhante simples $\mathbf{E} = 1/2(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2\mathbf{e}_1)$ e $\mathbf{W} = 1/2(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_2\mathbf{e}_1)$, a exemplo do que foi feito na seção 4.3. Assim sendo, é possível determinar uma solução para as quantidades geométricas associadas à forma da gota, D_1 e D_2 . A solução desses sistemas lineares é laboriosa, e programas de matemática simbólica foram utilizados para realizar tal tarefa. Os resultados com o auxílio do programa MAPLE[©] obtidos levam a

$$D_1 = \frac{5}{4\lambda} \frac{c Ca_\lambda}{(Ca_\lambda^2 + c^2)} + \frac{1}{24\lambda^2} \frac{a_1 Ca_\lambda^3 + a_2 Ca_\lambda}{(Ca_\lambda^2 + c^2)^2} \quad (4-149)$$

e

$$D_2 = \frac{5}{4\lambda} \frac{Ca_\lambda^2}{(Ca_\lambda^2 + c^2)} + \frac{1}{24\lambda^2} \frac{a_3 Ca_\lambda^4 + a_4 Ca_\lambda^2}{(Ca_\lambda^2 + c^2)^2}, \quad (4-150)$$

em que $a_i, i = 1...4$ são dados por

$$a_1 = -\frac{261775}{2527}, \quad a_2 = \frac{720000}{130321}, \quad a_3 = \frac{195}{4}, \quad a_4 = -\frac{6884000}{48013}. \quad (4-151)$$

Para calcular o ângulo de inclinação da gota em relação ao escoamento, os autovetores de \mathbf{A} foram determinados numericamente, utilizando rotinas da biblioteca *IMSLF90* (IMSL, Inc., 1997).

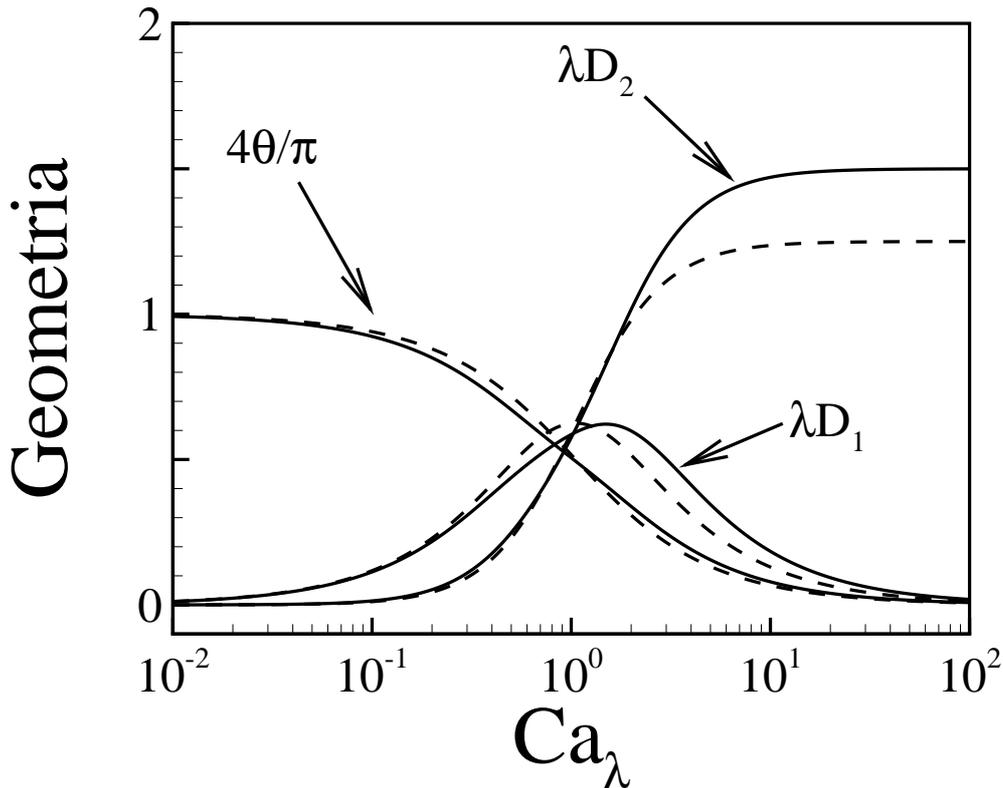


Figura 4.20: Deformação da gota como função do número de capilaridade em cisalhamento simples para $\lambda = 5$. Linha pontilhada: teoria $\mathcal{O}(\lambda^{-1})$, linha cheia: teoria $\mathcal{O}(\lambda^{-2})$.

Na figura (4.20) temos a comparação entre as previsões para D_1 e D_2 como funções da taxa de cisalhamento feitas pelas teorias $\mathcal{O}(\lambda^{-1})$ e $\mathcal{O}(\lambda^{-2})$, para o escoamento cisalhante simples. Podemos observar que a partir de $Ca_\lambda \approx 1$, a teoria de segunda ordem prevê maiores deformações da gota, em relação à teoria de primeira ordem. Dessa forma, pelo menos nesse regime de escoamento, esperava-se que as funções viscométricas oriundas da teoria $\mathcal{O}(\lambda^{-2})$ apresentassem valores maiores do os da teoria $\mathcal{O}(\lambda^{-1})$. Entretanto, como já foi mencionado, verificou-se o contrário, indicando falhas na teoria de alta ordem da tensão. Na figura (4.21) são apresentadas as previsões das teorias de primeira e segunda ordem para D_1 e D_2 , como função do inverso da

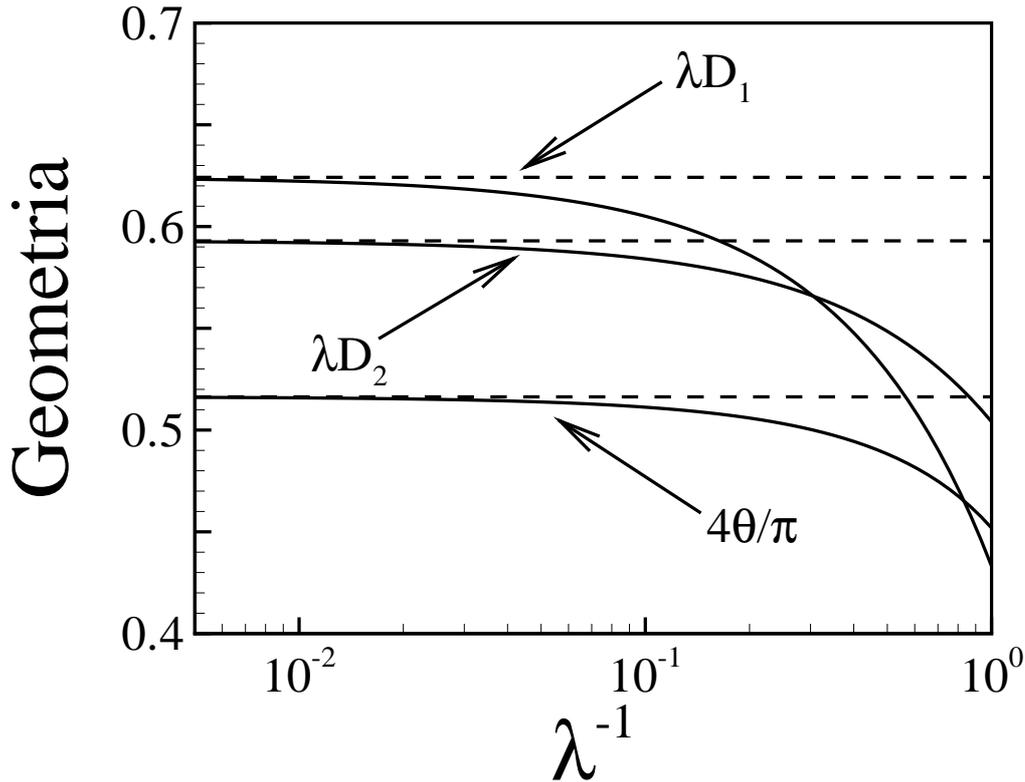


Figura 4.21: Deformação da gota como função da razão de viscosidade em cisalhamento simples para $Ca_\lambda = 1$. Linha pontilhada: teoria $\mathcal{O}(\lambda^{-1})$, linha cheia: teoria $\mathcal{O}(\lambda^{-2})$.

razão de viscosidade. Verifica-se que já para $\lambda \sim 10$ a teoria de segunda ordem afasta-se da de primeira, apontando para a necessidade de se utilizar técnicas mais robustas de análise¹⁵ para emulsões em que $\lambda < 10$.

4.6.3

Escoamento de pura extensão

Em escoamentos de pura extensão, tem-se que $\mathbf{W} = \mathbf{0}$. Nesse caso, a equação para o tensor distorção de primeira ordem de λ^{-1} para gotas de alta viscosidade reduz-se a $d\mathbf{A}/dt = f_1^{(1)} Ca_\dot{\epsilon} \mathbf{E} - f_2^{(2)} \mathbf{A}$, com $Ca_\dot{\epsilon} = \lambda\mu a\dot{\epsilon}/\sigma$, em que $\dot{\epsilon}$ é a taxa de extensão do escoamento. Essa equação é a mesma encontrada para o caso de escoamentos em baixas taxa de cisalhamento, na seção 4.2. De fato, como escoamentos de pura extensão são irrotacionais, o mecanismo de restauração da forma de gotas de alta razão de viscosidade devido à rotação¹⁶ não atua como no cisalhamento simples. Dessa maneira, mesmo gotas de

¹⁵Como é o caso do *Método Integral de Contorno*.

¹⁶Ver seção 4.3.

alta razão de viscosidade estão sujeitas à deformações arbitrárias (inclusive rupturas), quando solicitadas por escoamentos extensionais puros.

Como em extensão pura a teoria $\mathcal{O}(\lambda^{-1})$ não traz avanço em relação à teoria clássica de baixos números de capilaridades, sua exploração nesse tipo de escoamento fica desestimulada. No entanto, a teoria $\mathcal{O}(\lambda^{-2})$ produz termos de mais alta ordem de aproximação que podem prever o comportamento da gota em regimes de números de capilaridade extensionais mais elevados. No caso permanente, é possível mostrar por simples manipulação algébrica que as equações para o tensor distorção ficam

$$\mathbf{A}^{(1)} = \frac{f_1^{(1)}}{f_2^{(1)}} Ca_\varepsilon \mathbf{E} \quad (4-152)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^{(2)} &= g_1^{(2)} Ca_\varepsilon \mathbf{E} + g_2^{(2)} Ca_\varepsilon^2 \mathcal{F}[\mathbf{E}, \mathbf{E}] \\ &+ g_3^{(2)} Ca_\varepsilon^3 \mathcal{F}[\mathbf{E}, \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}] + g_4^{(2)} Ca_\varepsilon^3 (\mathbf{E} : \mathbf{E}) \mathbf{E}, \end{aligned} \quad (4-153)$$

em que $g_i^{(2)}$, $i = 1 \dots 4$ são números racionais resultantes de combinações dos coeficientes dos termos das equações para a distorção (4-136) e (4-137), dados em (4-138).

Um exemplo típico de escoamento extensional puro é o escoamento hiperbólico em que $\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_1 - \frac{1}{2}\mathbf{e}_2\mathbf{e}_2 - \frac{1}{2}\mathbf{e}_3\mathbf{e}_3)$. Substituindo esse tensor taxa de cisalhamento nas expressões (4-152) e (4-153), e lembrando que $\mathbf{A} = \lambda^{-1}\mathbf{A}^{(1)} + \lambda^{-2}\mathbf{A}^{(2)}$, é possível determinar que $D_1 = A_{12} = 0$ e

$$D_2 = \frac{A_{11} - A_{22}}{2} = \frac{1}{\lambda} h_1^{(1)} Ca_\varepsilon + \frac{1}{\lambda^2} \left(h_1^{(2)} Ca_\varepsilon^2 - h_2^{(2)} Ca_\varepsilon^3 \right), \quad (4-154)$$

em que $h_1^{(1)}$, $h_1^{(2)}$ e $h_2^{(2)}$ são funções racionais dadas por

$$h_1^{(1)} = \frac{57}{32}, \quad h_1^{(2)} = \frac{34257}{8960}, \quad h_2^{(2)} = \frac{9}{32}. \quad (4-155)$$

O comportamento de D_2 como função do número de capilaridade e da razão de viscosidade pode ser observado na figura (4.22). No gráfico principal notamos que a teoria de segunda ordem prevê maiores deformações da gota para uma mesma taxa de extensão, em relação à teoria de primeira ordem. Esse comportamento já havia sido observado no caso do cisalhamento simples, em grande parte da faixa de variação de Ca_λ . No encarte da figura (4.22) temos D_2 como função de λ^{-1} . Verifica-se também aí que a contribuição de segunda ordem prevê maiores deformações do que a de primeira ordem e que essa tendência amplifica-se à medida que diminuimos o valor de λ . Finalmente,

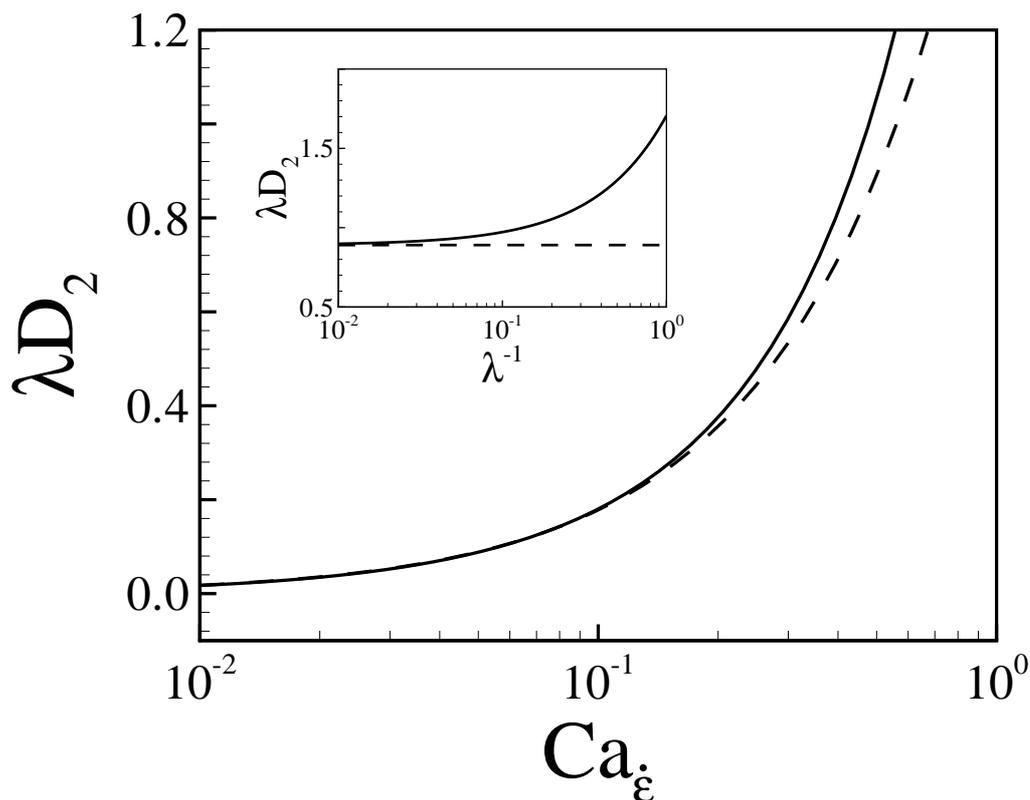


Figura 4.22: Geometria da gota como função do número de capilaridade em pura extensão. Linha tracejada: teoria $\mathcal{O}(\lambda^{-1})$; Linha cheia: teoria $\mathcal{O}(\lambda^{-2})$. Gráfico principal $\lambda = 5$. Encarte $Ca_\varepsilon = 1/2$.

vale comentar que o gráfico principal da figura (4.22) indica que a medida que se aumenta o valor da taxa de extensão a gota deforma-se continuamente tendendo para uma condição de possível ruptura. Esse comportamento ocorre sem que se perceba nenhuma tendência de se alcançar um platô, como é no caso do cisalhamento simples. Esse resultado está de acordo com observações experimentais de diversos trabalhos na literatura (Taylor (1934), Rallison (1981), Li *et. al.* (1988), Stone (1994), entre outros).