

## 6

### Conclusões e trabalhos futuros

#### 6.1

##### Conclusões

Este trabalho partiu do estudo do escoamento na escala das gotas de uma emulsão para construir modelos constitutivos, em que a mesma é vista como um meio contínuo equivalente. Especificamente, foram tratadas emulsões diluídas, em que frações volumétricas da fase dispersa de até 30% são razoáveis. O escoamento nas vizinhanças da partícula foi determinado por métodos assintóticos e também pelo Método Integral de Contorno, encontrando o campo de velocidade e de tensão sobre a superfície da gota. Um processo de média volumétrica foi empregado para determinar a contribuição da fase dispersa para o tensor de tensões da emulsão, vista como um fluido homogêneo equivalente. A reologia da emulsão foi estudada em escoamento cisalhante simples, permanente e oscilatório, escoamento de pura extensão e escoamento através de tubos (cisalhamento quadrático), em regimes de alta e moderada razões de viscosidade.

Em emulsões de altas razões de viscosidade as gotas tendem a girar com a vorticidade do escoamento. Nessa condição, antes que as deformações sofridas pela gota no quadrante extensional do cisalhamento tornem-se muito grandes, a partícula gira e passa para o quadrante compressional, o que tende a restaurar a forma da gota. Em outras palavras, na medida em que o tempo característico de deformação é maior do que o tempo característico de rotação, a gota tende assintoticamente para uma esfera. Portanto, na condição de altas razões de viscosidade temos um limite de pequenas deformações.

Uma teoria assintótica  $\mathcal{O}(\lambda^{-1})$  para a evolução da geometria da gota e para a contribuição da fase dispersa no tensor de tensões da emulsão foi apresentada. Nessa teoria o escoamento na escala da partícula é resolvido de forma a se derivar uma equação para um tensor relacionado à distorção da gota, em um contexto de escoamento multifásico. Por meio desse tensor é possível

determinar parâmetros geométricos tais como a deformação de Taylor e a orientação da gota em relação à direção das linhas de corrente do escoamento não-perturbado, entre outros. Um processo de média volumétrica permite relacionar o tensor distorção na escala das gotas a uma contribuição média da fase dispersa para o tensor de tensões da emulsão. Essas duas equações, uma para a evolução da distorção da gota na microescala, outra para a tensão média da fase dispersa, formam um modelo constitutivo de duas equações. Tal modelo é capaz de prever o comportamento pseudo-plástico da emulsão, com os dois platôs newtonianos em baixa e alta taxa de cisalhamento bem definidos, além de capturar primeira e segunda diferenças de tensões normais como função do número de capilaridade. Essas características provêm do fato de que em altas razões de viscosidade a gota deforma e se alinha na direção escoamento. Sendo assim, mesmo em pequenas deformações, estabelece-se um regime anisotrópico de escoamento que dá origem aos fenômenos não-lineares mencionados. Vale citar que em regimes baixos números de capilaridade a gota está sempre a  $45^\circ$  em relação à direção do escoamento, de maneira que essa anisotropia não acontece. Nesse sentido, a teoria de pequenas deformações em regimes de altas razões de viscosidade é mais rica do que uma teoria de pequenas deformações em baixos números de capilaridade. O comportamento não-linear observado em emulsões de alta razão de viscosidade é similar ao de fluidos não-newtonianos típicos, como soluções poliméricas, por exemplo. No entanto, a possibilidade de se estudar com detalhes a estrutura interna da emulsão permite que se desenvolvam modelos realistas, capazes de capturar comportamentos complexos como dependência da viscosidade e das diferenças de tensões normais com a taxa de cisalhamento. Modelos constitutivos obtidos de análises microestruturais de emulsões podem ainda servir de protótipos para equações constitutivas de outros fluidos não-newtonianos.

Desenvolveu-se uma teoria para emulsões diluídas polidispersas. Mostrou-se que no regime de baixos números de capilaridade, duas emulsões de mesma concentração e razão de viscosidade, sujeitas ao mesmo escoamento não-perturbado, com número de capilaridade baseado no raio médio das gotas iguais, sendo uma monodispersa e outra polidispersa, apresentam comportamento reológico idêntico. Porém, em regimes de altas razões de viscosidade e taxas de cisalhamento arbitrárias o mesmo não acontece. Nesse caso, mantendo-se todos os demais parâmetros inalterados, mostrou-se que emulsões polidispersas tendem a apresentar efeitos não-newtonianos em taxas de cisalhamento mais baixas.

Uma teoria viscoelástica *quasi*-linear para emulsões diluídas de altas razões de viscosidade em cisalhamento oscilatório foi desenvolvida. A par-

cela linear da referida teoria, referente ao regime de baixas amplitudes de deformação ( $\gamma_o < 1$ ), reproduz os elementos da teoria viscoelástica linear com presença de módulos viscoso e elástico como funções do número de capilaridade. O módulo viscoso apresenta dois platôs newtonianos, em baixa e altas taxas de cisalhamento. A relação de Kramers-Kronig é recuperada pela teoria. À medida que se aumenta a amplitude de deformação são observadas respostas do material em frequências maiores do que a frequência de excitação. As diferenças de tensões normais também são descritas em termos de módulos viscoelásticos, em fase com a deformação e com a taxa de deformação. A teoria *quasi*-linear é apresentada em termos de funções materiais fechadas e tem sua validade restrita a regimes de pequenas amplitudes de deformação. No entanto, as equações do modelo constitutivo podem ser empregadas para qualquer valor de  $\gamma_o$ . Utilizou-se um método de Runge-Kutta de quarta ordem para solucionar a equação da forma da gota para  $\gamma_o$  arbitrários, permitindo que regimes viscoelásticos altamente não-lineares fossem explorados.

Estudou-se o escoamento de emulsões através de tubos utilizando o modelo constitutivo para regimes de altas razões de viscosidade. Foram obtidas expressões fechadas para a viscosidade aparente da emulsão em regimes de altas e baixas taxas de cisalhamento. Adicionalmente foram encontradas expressões para os perfis de velocidade e também para o fator de atrito. Uma solução numérica da equação governante para qualquer regime de taxa de cisalhamento foi desenvolvida. Esse procedimento inclui um processo iterativo em que a taxa de cisalhamento para o cálculo do tensor de tensões da fase dispersa é atualizada por um algoritmo de Newton-Raphson, até que não haja mais variação do perfil de velocidade. Essa solução numérica é tomada como referência no estudo. Determinou-se uma expressão fechada para a viscosidade aparente utilizando a taxa de cisalhamento dada pela solução clássica de Hagen-Poiseuille, para efeito do cálculo da tensão produzida pela fase dispersa. A diferença entre a solução numérica de referência e a solução fechada é sempre menor do que 0,4%. Além disso, empregou-se um procedimento de tabelamento do tensor de tensões da fase dispersa para uso na solução numérica. Mostrou-se que uma tabela para o tensor de tensões gerada em cisalhamento simples recupera os resultados obtidos anteriormente. Esse procedimento permite que se utilize resultados de simulações numéricas utilizando o Método Integral de Contorno para calcular a viscosidade aparente de emulsões com razões de viscosidade moderadas ou mesmo baixas. Demonstrou-se que se a mesma emulsão (diluída e de alta razão de viscosidade) é solicitada por um escoamento cisalhante simples e por um cisalhamento quadrático, para um mesmo número de capilaridade, os efeitos não-lineares são mais pronunciados no segundo caso.

Uma teoria de segunda ordem em  $\lambda^{-2}$  foi desenvolvida. Nessa teoria, contribuições de harmônicos esféricos de alta ordem, associados à aplicação das condições de contorno sobre a superfície deformada da gota, são levadas em consideração. Expressões fechadas para quantidades associadas à geometria da gota deformada em cisalhamento simples e escoamento de pura extensão foram obtidas. Essa teoria forneceu protótipos de equações constitutivas para emulsões cujos coeficientes materiais devem ser determinados. Desenvolveu-se uma metodologia para a calibração desses coeficientes, permitindo que valores do tensor de tensões resultantes de simulações com o MIC fossem utilizadas para este fim. Mais à frente neste capítulo, mais comentários serão tecidos acerca da utilização conjunta da teoria de segunda ordem e dos resultados das simulações numéricas.

Desenvolveu-se um código numérico baseado no Método Integral de Contorno para a determinação da forma e da velocidade sobre a superfície da gota. O tensor de tensões oriundo da fase dispersa da emulsão também é determinado numericamente. Foi desenvolvido um método de relaxação da malha computacional de maneira que a posição dos nós sobre a superfície da gota torna-se independente da história de deformação da partícula. Para isso, antes de cada passo do processo de avanço temporal, uma seqüência de passos de relaxação é realizada até que a distribuição espacial dos pontos de malha não se altere mais. Realizou-se um estudo de convergência de malha. Verificou-se uma dependência linear da resposta do código em relação ao inverso do número de triângulos da malha. Esse fato é consequência direta da linearidade das equações, associada ao método empregado na solução das integrais de superfície (regra do trapézio). Baseado nisso, um procedimento de regressão linear cujo parâmetro é o inverso do número de triângulos foi empregado para prever a resposta do código correspondente a uma malha com infinitos elementos. Uma técnica para extrair as componentes do tensor associado à geometria da partícula a partir de uma malha representativa da gota deformada foi desenvolvida. Essa metodologia permite a comparação direta dos resultados numéricos e teóricos em regimes de pequenas deformações. Nessas condições, o código foi validado com sucesso por meio de comparações com resultados experimentais disponíveis na literatura e também pela confrontação com resultados das teorias assintóticas de pequenas deformações.

Após a validação, utilizou-se o código para a geração de uma tabela para o tensor de tensões da fase dispersa, como função do número de capilaridade, para uma emulsão com  $\lambda = 10$  em cisalhamento simples. Essa tabela foi utilizada para determinar as constantes materiais do modelo constitutivo oriundo da teoria  $\mathcal{O}(\lambda^{-2})$ . Observou-se, após a calibração, que os resultados

do modelo e da simulação aproximaram-se substancialmente, mantendo um desvio relativo médio inferior a 1,5%. O mesmo modelo, com as mesmas constantes materiais, foi utilizado para descrever o comportamento de emulsões diluídas em escoamento de pura extensão. Os resultados numéricos e da teoria mantiveram-se próximos, sobretudo para a primeira diferença de tensões normais. Isso sugere que as constantes materiais determinadas no cisalhamento simples são universais. Vale mencionar que as comparações entre as respostas do modelo e da simulação numérica para o cisalhamento oscilatório reforçam essa idéia. A universalidade das constantes materiais está relacionada com o regime de emulsão diluída. Nesse caso, a configuração das gotas no escoamento é indiferente uma vez que o distúrbio de velocidade produzido por uma partícula não é percebido pelas suas vizinhas. Em regimes concentrados, nos quais estão presentes fenômenos de migração e difusão hidrodinâmica de gotas, certamente a universalidade não se mantém.

De maneira mais ampla, desenvolveu-se uma metodologia que permite a construção de modelos constitutivos a partir do conhecimento da microhidrodinâmica na escala das gotas, com determinação das constantes materiais utilizando resultados de simulações numéricas diretas. Modelos constitutivos semiteóricos, que levam em consideração a dinâmica da microescala, podem ser derivados também para emulsões de baixas razões de viscosidade ou de altas frações volumétricas de fase dispersa. A incorporação de efeitos da dinâmica da microescala da emulsão favorece a obtenção de modelos constitutivos mais robustos do que aqueles derivados de métodos puramente heurísticos em todas as fases de sua elaboração.

O escoamento de emulsões através de tubulações foi estudado utilizando a metodologia de tabelamento descrita anteriormente, para baixas razões de viscosidade. Além da tabela para  $\lambda = 10$  gerada em cisalhamento simples e utilizada no escoamento extensional, gerou-se uma tabela, mais uma vez em cisalhamento simples, para  $\lambda = 4$ . Observou-se que no segundo caso a diferença entre os platôs de viscosidade aparentes foi cerca de 2 vezes maior do que no primeiro. Esse comportamento é consequência da maior alongação das gotas de  $\lambda = 4$  em relação às de  $\lambda = 10$ . Nesse caso, o distúrbio produzido no escoamento pela presença das gotas de  $\lambda = 4$  é menor, desde que o desvio das linhas de corrente nas suas vizinhanças é mais discreto, quando comparados aos produzidos no caso de  $\lambda = 10$ . Finalmente, observou-se que para baixas razões de viscosidade a resposta da emulsão ao cisalhamento oscilatório apresenta maior número de modos de oscilação, quando comparada à resposta de uma emulsão de altas razões de viscosidade.

## 6.2

### Trabalhos futuros

Diversas frentes de trabalho podem ser abordadas a partir dos estudos realizados nesta tese. Do ponto de vista computacional, a implementação de uma malha adaptativa, com topologia variável, é importante para que se possa estudar regimes de grandes deformações ou mesmo de ruptura de gotas. Nesse caso, além da relaxação utilizada neste trabalho, o procedimento de adaptação prevê a possibilidade de serem adicionados ou retirados pontos em determinadas regiões da malha, de acordo com critérios pré-estabelecidos. Esse tema tem sido abordado outros pesquisadores (Cristini *et. al.* (2001) Bazhlekov *et. al.* (2004)) sendo de grande importância no sentido de se aumentar a robustez do código numérico desenvolvido. O estudo de emulsões concentradas, sobretudo espumas em que a fração volumétrica de fase dispersa é maior do que 95%, depende dessa otimização. Estudos sobre a formação de emulsões em condições diversas também demandam por códigos com malha de topologia variável.

O estudo numérico de difusão e migração de gotas em emulsões polidispersas é de grande interesse prático e teórico. Esses fenômenos provocam a estratificação de emulsões escoando em tubos e em outros escoamentos cisalhantes em geral. Um dos possíveis fenômenos é a formação de filmes delgados, próximos às paredes, com baixa concentração de partículas. Isso acontece em decorrência da migração de gotas devido à presença de gradientes de taxa de cisalhamento. Considerando o caso de escoamento em tubulações, por exemplo, pode haver uma redução da viscosidade aparente da emulsão devido ao escorregamento relativo entre a emulsão e o tubo, provocado pela presença de um filme delgado com baixa fração volumétrica de fase dispersa, conforme mencionado. A caracterização de coeficientes de difusão hidrodinâmica também pode ser realizada utilizando o Método Integral de Contorno.

Um tema recorrente no estudo de emulsões é a predição dos efeitos de tensoativos na reologia da emulsão. Nesse sentido, estudos teóricos, baseados em regimes de pequenos números de Marangoni podem ser realizados utilizando-se técnicas assintóticas. Além disso, uma formulação completamente não singular como a empregada por Bazhlekov *et. al.* (2004) pode ser usada de forma que se possa utilizar equações constitutivas também para o salto de tensões tangenciais, oriundos dos gradientes de tensoativos na superfície da gota. Outras equações constitutivas podem ser usadas no sentido de se simular escoamento de cápsulas e vesículas. Esse estudo abre caminho para o entendimento dos mecanismos físicos do escoamento de sangue em vasos capilares, podendo ampliar

o conhecimento acerca dos efeitos de determinadas doenças como a anemia falciforme.

A caracterização de emulsões magneto-reológicas é um tema de interesse crescente por parte dos pesquisadores (Cunha *et. al.*, 2007). Esses materiais têm aplicações promissoras em ramos da medicina, como no transporte ativo de fármacos, e também em ramos da engenharia, como em processos de separação de misturas de água e óleo com finalidades ambientais, por exemplo, e resfriamento de componentes eletrônicos. Nesse sentido, estudos numéricos e teóricos podem ser desenvolvidos, nos quais o comportamento de gotas magnéticas sujeitas a ação de gradientes de campo devem ser determinados. Para a aplicação do Método Integral de Contorno nesses casos é preciso dispor de uma versão do teorema recíproco para gotas magnéticas e se resolver a equação do campo magnético sobre a superfície da partícula.