

2

Abordagem Experimental

A parte experimental desta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório Mecânica de Fluidos do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-RIO.

A bancada experimental utilizada foi projetada e montada durante esta tese. O objetivo dos experimentos consistiu na injeção de emulsões em um capilar e a visualização do escoamento das emulsões realizando o monitoramento simultâneo da queda de pressão entre a entrada e a saída do capilar. A injeção da emulsão foi feita controlando a vazão do escoamento. Desta forma, o sistema projetado consistiu de três partes principais: (i) sistema de injeção de líquido, (ii) sistema de visualização do escoamento através do capilar e (iii) sistema de medição da diferença de pressão entre a entrada e a saída do capilar. Uma fotografia da montagem é mostrada na Fig. (2.1). Foi necessário realizar a compra de equipamentos durante esta fase; adquirindo uma bomba de seringa (Cole Parmer) para a injeção das emulsões; e um microscópio invertido (Zeiss Axiovert) para a visualização do escoamento.

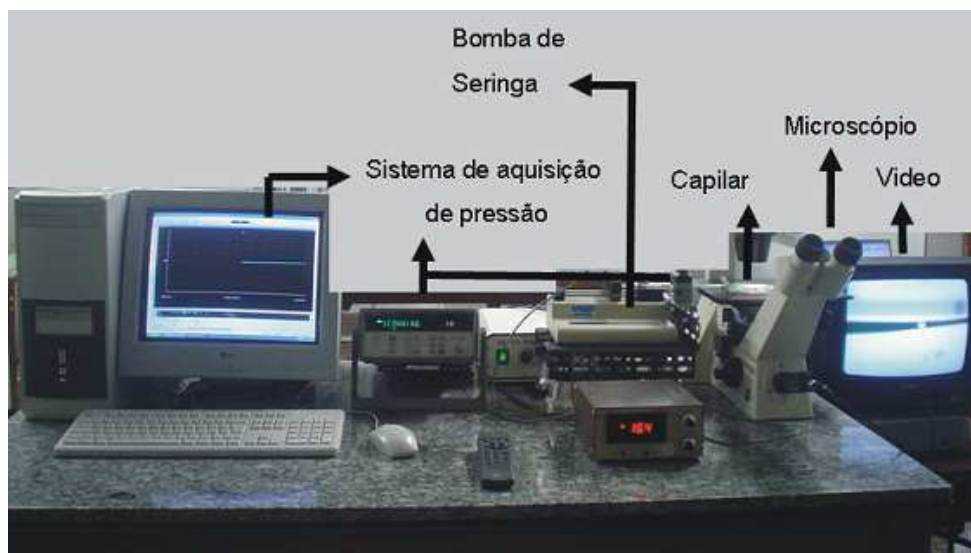


Figura 2.1: Diagrama esquemático da bancada experimental

2.1

Sistema de injeção de líquido.

Usa-se uma bomba de seringa (Cole Parmer) para injetar a emulsão através do capilar. O mecanismo de deslocamento da bomba consiste de um motor de passo controlado por um microprocessador (micro-passo) que movimenta um parafuso sem fim através de um mecanismo de correia e roldana. Desta forma, o pistão da bomba movimenta-se ao longo de uma linha reta com velocidade constante, o que permite assim manter fixa a taxa volumétrica de injeção do líquido.

A seringa é colocada na base de sustentação da bomba e fica presa a esta por um dispositivo de fixação. Isto pode ser visto na Fig. 2.2. A vazão a ser usada durante o processo pode ser ajustada pelo diâmetro interno da seringa e pela velocidade do pistão.

A parte externa da seringa é conectada ao capilar através de uma conexão semi-flexível que permite uma fácil junção entre a seringa e o



Figura 2.2: Bomba de seringa usada para a injeção de emulsões.

capilar. A seção interna do capilar é mostrada na Fig. 2.3. O diâmetro interno é de $200\ \mu\text{m}$ e o da constrição de $50\ \mu\text{m}$.



Figura 2.3: Seção interna do capilar

2.2

Sistema de medição da diferença de pressão entre a entrada e saída do capilar.

Um transdutor de pressão Valydine (Valydine DP15-TL) é usado para medir a queda de pressão através do capilar. Inicialmente obtém-se a curva de calibração do transdutor para a faixa de níveis de pressão estimada. Uma das entradas do transdutor é ligada à entrada do capilar. O outro extremo

do transdutor está à pressão atmosférica, enquanto a saída do capilar está levemente submersa numa piscina de água, como mostrado na Fig. 2.1. O sinal do transdutor é armazenado em um computador através de uma interface (Multiplexer Slot Agilent 34970A). A diferença de pressão é medida a cada 0.1 seg. O erro sistemático para a aquisição dos dados do transdutor é da ordem de 2%. A curva de calibração é utilizada para transformar os dados de voltagem adquiridos pelo transdutor nos dados de pressão.

2.3

Sistema de Visualização do escoamento através do capilar

Um microscópio invertido marca Zeiss Axiovert 40 MAT foi adquirido para a bancada experimental. O sistema invertido facilita a montagem do capilar para a visualização do escoamento. O microscópio tem diversas lentes objetivas e permite trocar o tipo de iluminação, com opções de luz refletida ou transmitida. Usou-se um aumento de duzentas vezes e luz transmitida para as visualizações do escoamento através do capilar. As imagens são adquiridas em tempo real usando uma câmera CCD (marca Sony) 60040 TSI e que permite uma taxa de aquisição de 30 quadros por segundo. A câmera está acoplada ao microscópio e a um gravador tipo VHS. A informação é armazenada numa fita de vídeo em tempo real para posterior análise junto com os dados provenientes do monitoramento da pressão. Um esquema do sistema de visualização é apresentado na Fig. 2.4.

Na Figura 2.1 é mostrada uma foto que ilustra a bancada experimental usada nos experimentos para o escoamento das emulsões dentro do capilar.

Existe uma diferença entre o índice de refração do ar e do vidro. Para

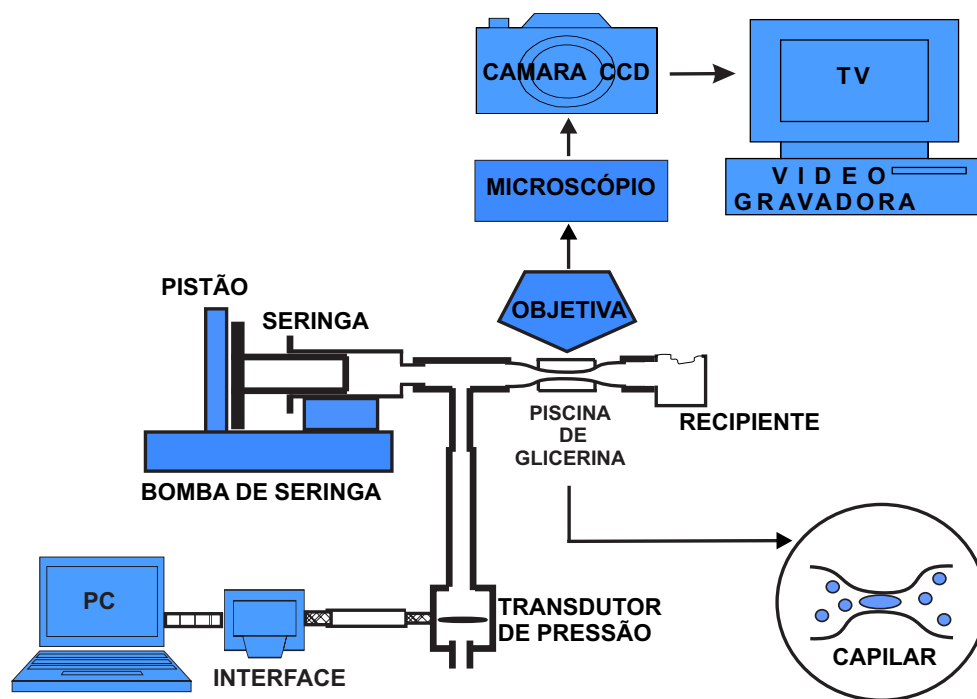


Figura 2.4: Esquema Ilustrativo da Bancada Experimental

tornar possível a visualização do escoamento no capilar, evitando distorções devido à diferença dos índices de refração, o capilar é submerso numa piscina com glicerina.

2.4 Preparação das emulsões

O processo de preparação de uma emulsão envolve as etapas de formulação e a técnica de emulsificação a ser usada.

O processo de emulsificação está associado, em diversos aspectos, a um processo de mistura. Assim, em muitos casos, emulsões são preparadas usando aparatos simples de agitação. A emulsificação diferencia-se do processo de mistura pelo fato que os líquidos envolvidos são insolúveis, e assim, um dos líquidos é disperso na forma de gotas dentro do outro. Como mencionado anteriormente, um agente emulsionante, o surfactante, é adicionado



Figura 2.5: Aparato dispersor Ultraturrax T-25 usado para a preparação das emulsões.

para manter a estabilidade do sistema. O resultado da emulsificação depende de variáveis como a posição do aparato dispersor dentro do sistema, a ordem no qual eles são adicionados, e a energia aplicada no sistema. Existem diferentes processos através dos quais uma emulsão pode ser obtida. Uma ampla variedade de emulsificadores é citada por Walstra [11], entre os quais estão a agitação manual e a agitação mecânica com o uso de dispersores. Entre os emulsificadores de agitação mecânica encontra-se aquele onde o mecanismo dispersor é do tipo rotor-estator. Para a preparação das emulsões foi usado o UltraTurrax T-25 (Fig. 2.5) que usa um dispersor do tipo rotor-estator, e cujo mecanismo de dispersão é mostrado na Fig. 2.6. Na Fig. 2.5, mostra-se no lado direito o dispersor usado. Na parte central está localizado o rotor e o perímetro exterior conforma o estator, com os compartimentos que permitem os deslocamento dos fluidos. Os líquidos são alimentados através do centro dos cilindros e emergem através dos compartimentos do rotor e do estator. O cisalhamento ocorre no espaço anular

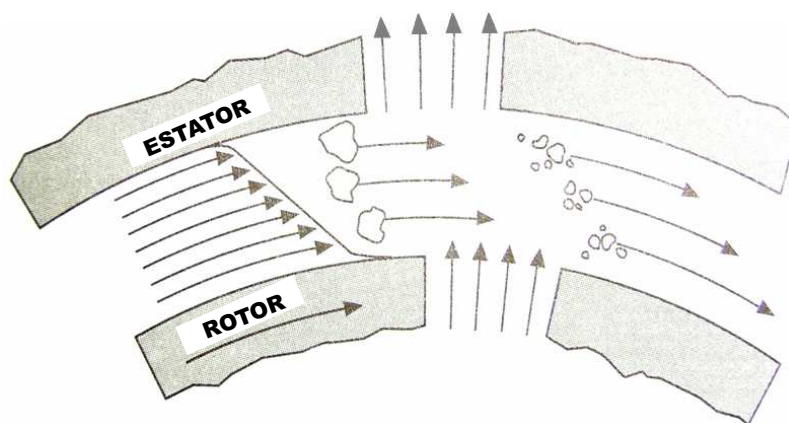


Figura 2.6: Esquema ilustrativo do mecanismo de rompimento de gotas do dispersor Rotor-Estator

entre o rotor e o estator.

2.4.1

Medição da tensão interfacial dos líquidos usados

A medição da tensão superficial e interfacial têm sido objeto de profunda investigação por mais de 100 anos e são vários os métodos que existem para este fim. Usa-se aqui o método do anel, onde um anel é submerso na superfície de um líquido ou é colocado na interface entre os líquidos e a força requerida para separar o anel da superfície (ou interface) é medida. A Fig. 2.7 mostra o tensiômetro usado e a forma como a medição é feita. A força P necessária para levantar o anel deve equilibrar a força devida a tensão interfacial agindo sobre o perímetro do anel de líquido.

$$P = 4\pi\sigma R \quad (2-1)$$

Onde R é o raio do anel.

Como a forma do líquido levantado pelo anel não corresponde exatamente a um cilindro, a Eq. 2-1 é corrigida por um fator empírico que leva

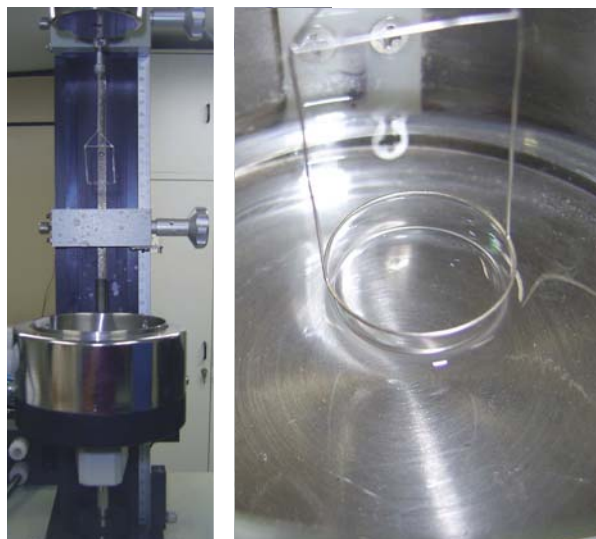


Figura 2.7: Tensiometro de anel.

em conta este fato. A temperatura do líquido durante as medições de tensão superficial (ou interfacial) foi mantida constante através de um banho termostático.

2.4.2 Formulação das emulsões

Neste trabalho, foram utilizadas diferentes emulsões óleo em água. Para a fase externa da emulsão usou-se água destilada para evitar a presença de sais minerais que possam desestabilizar a emulsão. A água usada deve ser filtrada cuidadosamente, lembrando que o processo consiste na injeção de um líquido através de um capilar com uma constrição de $50\ \mu m$, e qualquer impureza nesta ordem de tamanho, impede o desenvolvimento normal dos experimentos. A instabilidade de uma emulsão pode manifestar-se de várias formas: sedimentação, inversão, floculação seguida de coalescência, e constitui um extenso campo de estudo em aberto na área de formulação de emulsões. Do ponto de vista prático, e dada a aplicação que as emulsões têm

neste trabalho, as emulsões são formuladas de forma a evitar a coalescência entre gotas (através da adição de surfactante), e a evitar a sedimentação das gotas. A sedimentação das gotas depende da diferença de densidade entre as fases, da viscosidade da fase externa, e do diâmetro das gotas. A equação de Stokes (2-2) determina a velocidade de sedimentação para uma única gota esférica e rígida em função do raio R da gota, a aceleração de gravidade g , a viscosidade da fase externa η e a diferença de densidades $\Delta\rho$:

$$V = \frac{2R^2 g \Delta\rho}{9\eta} \quad (2-2)$$

É obvio que a direção da velocidade V , isto é, a direção na qual as gotas se movem, depende do valor relativo das densidades. Para cálculos mais precisos, Greenwald [12] corrigiu a equação 2-2 para um sistema de n gotas, considerando a velocidade do centro de gravidade da fase dispersa.

Para evitar a segregação das fases utilizou-se um óleo com densidade similar à da água. Os óleos usados foram os seguintes:

- Óleo SHELL Tivela 160, com massa específica de 993 Kg/m^3 à 20°C e viscosidade 350 cP a 25°C .
- Óleo SHELL Tivela 460, com massa específica de 997 Kg/m^3 à 20°C e viscosidade 950 cP a 25°C .

A ordem de magnitude do efeito da diferença de densidades e o tamanho de gotas pode ser estimado, por exemplo, considerando que uma gota de densidade 0.98 e raio $10 \mu\text{m}$ ascenderia no sistema com uma velocidade de 1.6cm/hr . Desta forma, pode-se ver que para o estudo em questão, onde alguns sistemas devem ter um tamanho de gotas na escala do

tamanho da constrição ($50 \mu m$), é preciso aumentar a viscosidade da fase externa para diminuir a velocidade de separação das fases. Quanto maior a viscosidade da fase externa, menor a velocidade de separação das fases. Desta forma um polímero de baixo peso molecular (Carbopol) e em pequena concentração (igual a 0.1%) foi adicionado com o objetivo de aumentar a sua viscosidade.

A escolha do surfactante é baseada no tipo de emulsão que se quer obter, água em óleo ou óleo em água. Para garantir uma emulsão do tipo óleo em água, um surfactante com um alto grau de balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) (maior do que 10), seguindo-se a definição de Griffin [13], deve ser utilizado. Escolhe-se o surfactante comercial TRITON X-100, com HLB de 13.5 e do tipo não-iônico. A fórmula química do TRITON X-100 é $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$, onde n está na média de 9.5 unidades de óxidos de etileno. A concentração do surfactante utilizada foi baseada na sua CMC (concentração micelar crítica) e na concentração da fase interna. o objetivo é recobrir todas as gotas da fase interna com moléculas de surfactante e desta forma evitar a coalescência de gotas uma vez formada a emulsão.

2.4.3

Agitação dos componentes para a preparação das emulsões

Os três componentes da emulsão, a saber, fase aquosa, óleo e surfactante são colocados juntos num recipiente. Um dispersor do tipo Ultraturax (IKA-Werke-20) é usado para dispersar a fase oleica. A velocidade de rotação deve ser escolhida em função do diâmetro médio de gotas desejado.

O tempo de mistura a uma determinada rotação determina a distribuição do tamanho de gotas. Um alto tempo de mistura leva a uma dispersão com uma distribuição de tamanho de gotas mais estreita.

Como um dos objetivos do trabalho é determinar o efeito do tamanho das gotas da fase dispersa no padrão de escoamento, as emulsões preparadas incluem emulsões com gotas menores que o diâmetro da garganta do capilar e com gotas maiores que o diâmetro da garganta. As emulsões com gotas pequenas, menores que $50\mu m$, foram preparadas com o misturador a uma rotação de 26500 rpm, com um tempo de mistura de 3 minutos. As emulsões resultantes foram praticamente monodispersas, com um tamanho médio das gotas de 35 a $35\mu m$ menor do que o tamanho da constrição. Desta forma foi possível assegurar uma relação entre o diâmetro médio das gotas e o diâmetro da constrição suficientemente menor do que 1 para o escoamento através do capilares.

Já os sistemas com gotas maiores que $50\mu m$ foram preparados misturando uma parte da fase interna usando 6500 rpm durante 2 minutos e dispersando a parte restante do óleo manualmente. As diferentes emulsões preparadas e as suas propriedades principais são apresentadas na Tab.2.1. As emulsões obtidas são polidispersas, apresentando mais de 10% das gotas de tamanho maior que o diâmetro da constrição. O fato de conservar uma alta porcentagem das gotas ainda menor que o diâmetro da constrição permitiu trabalhar com uma emulsão o suficientemente estável.

Uma vez preparada a emulsão, deve-se observar se esta é o suficientemente estável para os experimentos a serem realizados. Uma medida da estabilidade de uma emulsão é a variação do número de gotas em função

Tabela 2.1: Emulsões usadas para as provas do escoamento no capilar

<i>Sistema</i>	σ óleo/água	$\mu(\text{óleo})(cP)$	$Conc(O/W)$	<i>Dist.Tamanho de gotas</i>
2L	5	350	30/70	$D_{pg} > D_c$. Fig 2.8
2S	5	350	30/70	$D_{pg} < D_c$. Fig 2.8
3L	5	950	30/70	$D_{pg} > D_c$. Fig 2.9
3S	5	950	30/70	$D_{pg} < D_c$. Fig 2.9
5S	5	950	60/40	$D_{pg} < D_c$. Fig 2.10

do tempo, que pode ser obtida experimentalmente determinando-se a variação da distribuição do tamanho de gota com o tempo. O que acontece numa emulsão em função do tempo é que, durante um período inicial, não ocorre separação das fases. Este período corresponde à sedimentação de gotas e a drenagem da fase externa levando a uma emulsão compactada na qual as gotas estão separadas por uma película delgada de fase externa. Quando as películas começam a alcançar espessuras da ordem de $200 \text{ \AA}$, elas são suscetíveis a romper-se, provocando assim a coalescência das gotas e a separação das fases [14].

As emulsões aqui usadas foram observadas de acordo com o critério descrito, e observou-se que não existe separação das fases durante um período de dez dias. Considerando-se que uma prova experimental leva 5 horas entre a montagem e a realização completa do experimento, considera-se a emulsão estável durante o período de realização das provas.

2.4.4

Processamento de imagens para a determinação da distribuição de tamanho de gota das emulsões

As imagens das emulsões foram obtidas através do microscópio óptico invertido Axiovert 40 MAT operando no modo de aquisição de imagens com luz transmitida. As imagens geradas apresentam um bom contraste entre

as fases presentes. As imagens foram digitalizadas com uma resolução de 1024x1024 pixels. De forma geral, o aumento utilizado depende do tipo de micro-estrutura a ser analisada. Neste caso, um aumento de 200 vezes foi apropriado para a análise do tamanho de gota das emulsões. Para o processamento das imagens foi usado o Software Axiovision 3.0, e elaborada uma rotina, de modo a executar o mesmo processamento na medição quantitativa do tamanho de gotas nas imagens das amostras das emulsões. Buscou-se desenvolver procedimentos genéricos que permitissem eliminar ao máximo a influência do operador. Inicialmente, algumas amostras foram analisadas para desenvolver um método reproduzível de análise e para definir os parâmetros a serem medidos. Na primeira etapa do processamento, foi realizado um pré-processamento (ou realce) aplicando-se um filtro mediano para uniformização do fundo, minimizando sua interferência no processo de segmentação. Em seguida, as imagens foram submetidas a um processo de segmentação. Foi utilizada uma segmentação binária manual, sendo que foi definida a priori uma mesma faixa de corte de tons de cinza para todas as imagens. Após a segmentação, a partir das imagens binárias obtidas, torna-se possível a extração dos atributos definidos para a caracterização micro-estrutural da emulsão. O diâmetro e a área das gotas das emulsões foram definidos como os atributos principais a ser extraídos.

2.4.5

Determinação da distribuição de tamanho de gotas da emulsão

Para a determinação da distribuição de gotas da emulsão são tomadas várias fotos em diferentes seções da amostra líquida e depois submetidas

ao processamento das imagens. Para cada imagem foi medido o diâmetro circular de cada gota. A informação é armazenada em bases de dados relativas a cada uma das imagens para cada amostra. Também é montada uma base de dados com os valores de todas as medidas de todas as imagens para todas as amostras, acumulando-as para se obter uma média geral da distribuição de tamanho de gotas de cada emulsão.

Na Figura 2.8 é mostrada a distribuição de tamanho de gotas do sistemas 2S e 2L. Da mesma forma pode ser vista a distribuição para os sistemas 3L e 3S na Figura 2.9 e o sistema 5S na Fig.2.10.

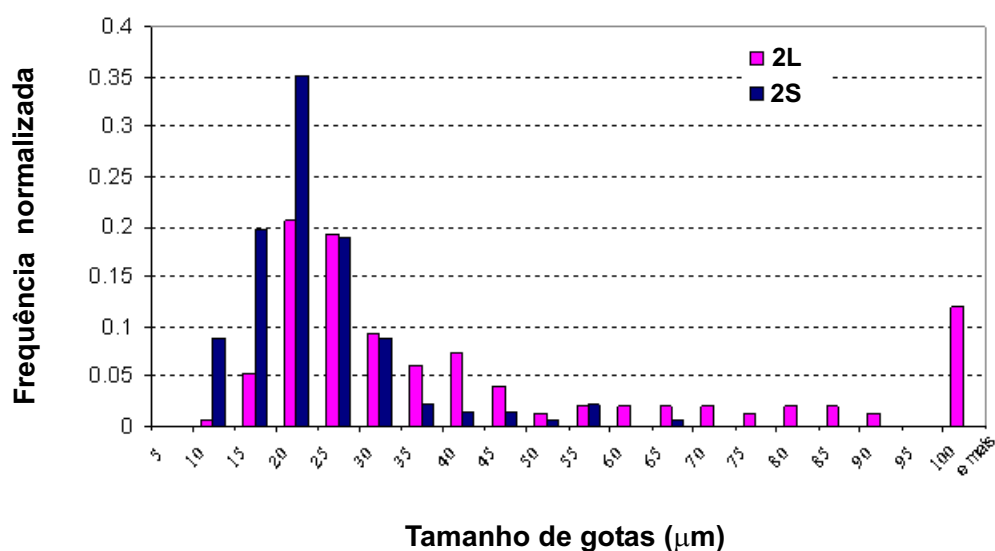


Figura 2.8: Distribuição normalizada de tamanho de gotas para os sistemas 2S e 2L

A micro-estrutura para o sistema 3L pode ser visto na Figura 2.11. Pode observar-se a polidispersidade da emulsão, assim como o tamanho das gotas para a amostra selecionada.

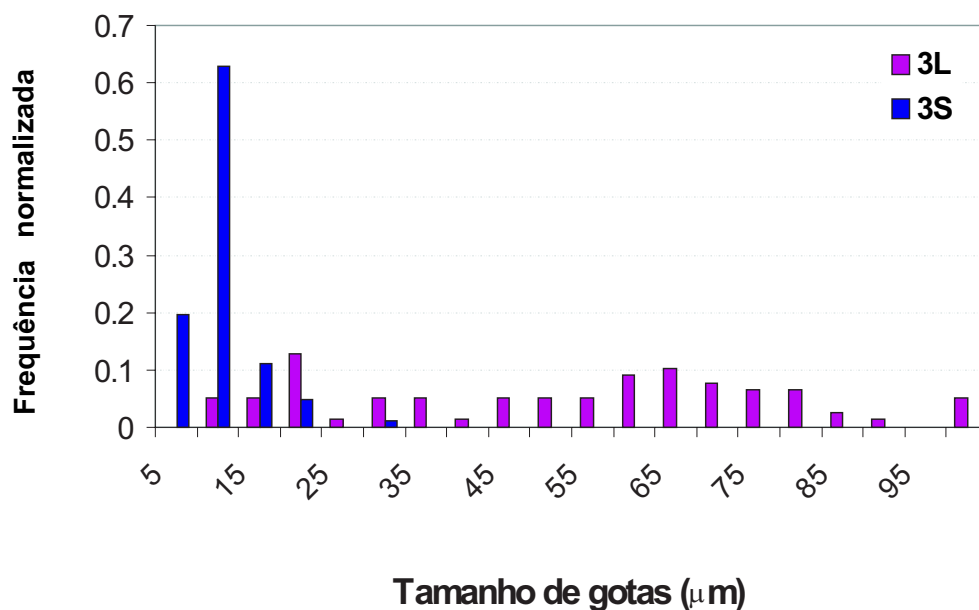


Figura 2.9: Distribuição normalizada de tamanho de gotas dos sistemas 3S e 3L.

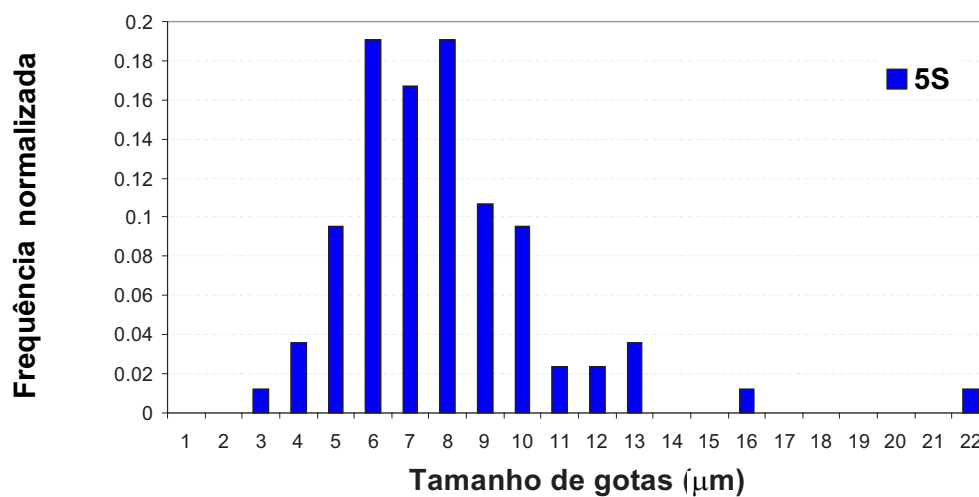


Figura 2.10: Distribuição normalizada de tamanho de gotas dos sistema 5S.

2.4.6

Caracterização reológica das emulsões

A viscosidade em função da taxa de cisalhamento das emulsões foi obtida usando o reômetro rotacional ARES (Rheometric Scientific, Pisca-

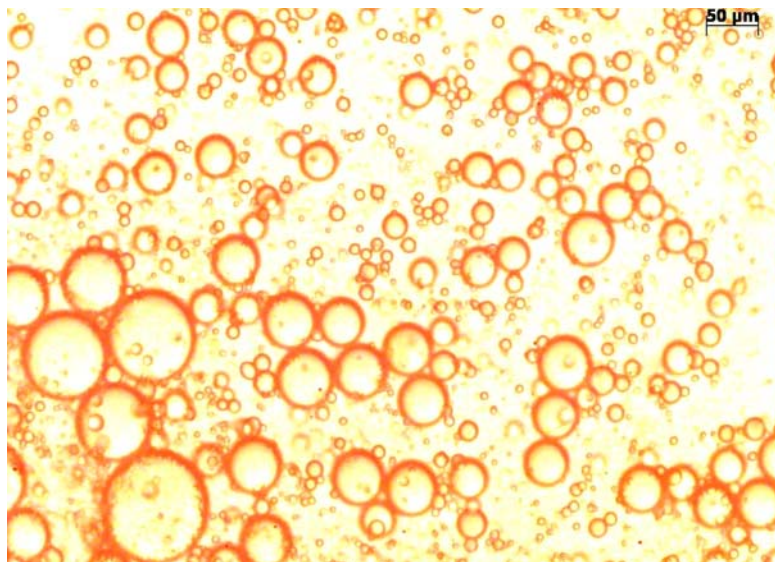


Figura 2.11: Microestrutura da emulsão 3L.

taway, NJ, USA) usando uma geometria tipo Groove Couette, onde o cilindro usado é rugoso para dissipar os efeitos de deslizamento nas paredes, efeito que tem sido observado na caracterização reológica de emulsões por Rajinder [15], e em soluções poliméricas e emulsões por Barnes [16]. Com a geometria usada conseguiu-se dissipar os efeitos de deslizamento na parede, quando comparados aos resultados obtidos com uma geometria lisa. A geometria usada é mostrada na Fig 2.12 e foi usada inicialmente por Souza et al. [17] na medição da reologia de soluções de carbopol.

O reômetro usado para a medição da viscosidade aparente dos distintos sistemas é mostrado na Fig. 2.12. A geometria utilizada para todas as medições pode observar-se na Fig. 2.13.

Na Fig. 2.14 apresentam-se a viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o sistemas 2S e 2L. A emulsão com menor tamanho de gotas têm a maior viscosidade. Este comportamento têm sido observado amplamente na literatura para emulsões polidispersas. Sherman [18] propõe



Figura 2.12: Reômetro Rotacional Ares utilizado na caracterização reológica das emulsões.

que para um menor tamanho de gotas, existe maior área interfacial e por tanto uma maior interação entre as gotas, o que incrementa a viscosidade da emulsão. Sherman [19] observou experimentalmente que as emulsões com distribuições mais estreitas exibem as maiores viscosidades, demonstrando assim que existe uma forte relação da viscosidade da emulsão em função da distribuição de tamanho de gotas.

Observa-se assim também nas Figs. 2.15 a viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os sistemas 3S, 3L e 5S.

2.4.7 Procedimento Experimental

Descreve-se o procedimento seguido para a obtenção dos resultados experimentais apresentados no Capítulo 3.

1. Preparação da emulsão a estudar.
2. Determinação da distribuição de tamanho de gotas da emulsão e



Figura 2.13: Geometria do tipo Couette com rugosidade, usada com o reômetro rotacional Ares para as medições reológicas.

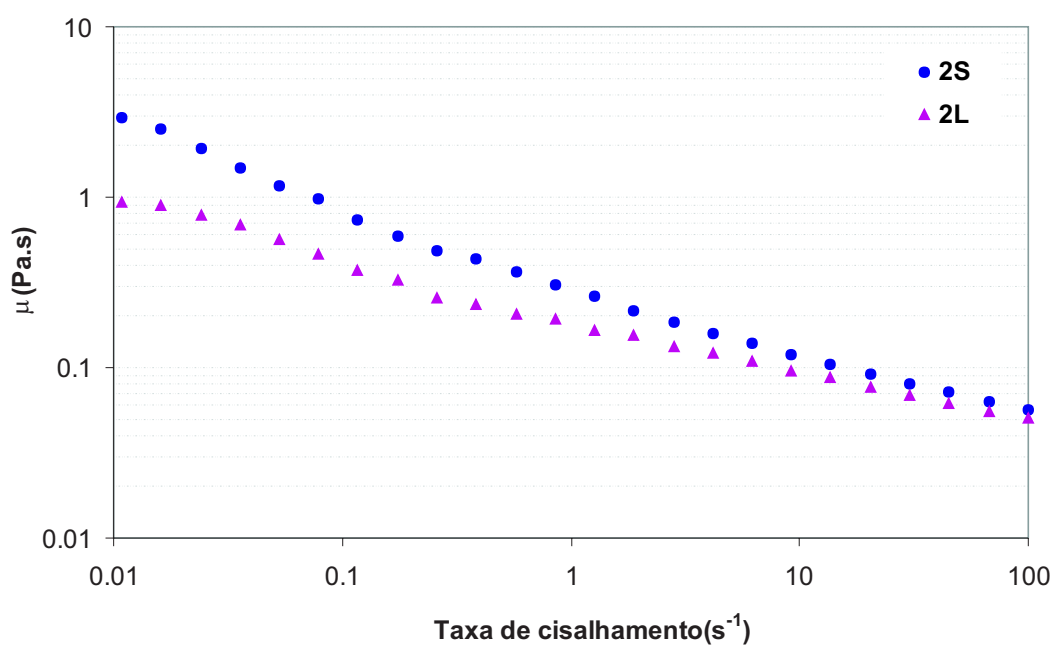


Figura 2.14: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os sistemas 2S e 2L

caracterização reológica.

3. Colocar a emulsão no cilindro da seringa. Uma vez colocada a emulsão no cilindro, deve-se verificar cuidadosamente se existe a presença de bolhas de ar. No caso afirmativo deve-se purgar o fluido colocando a

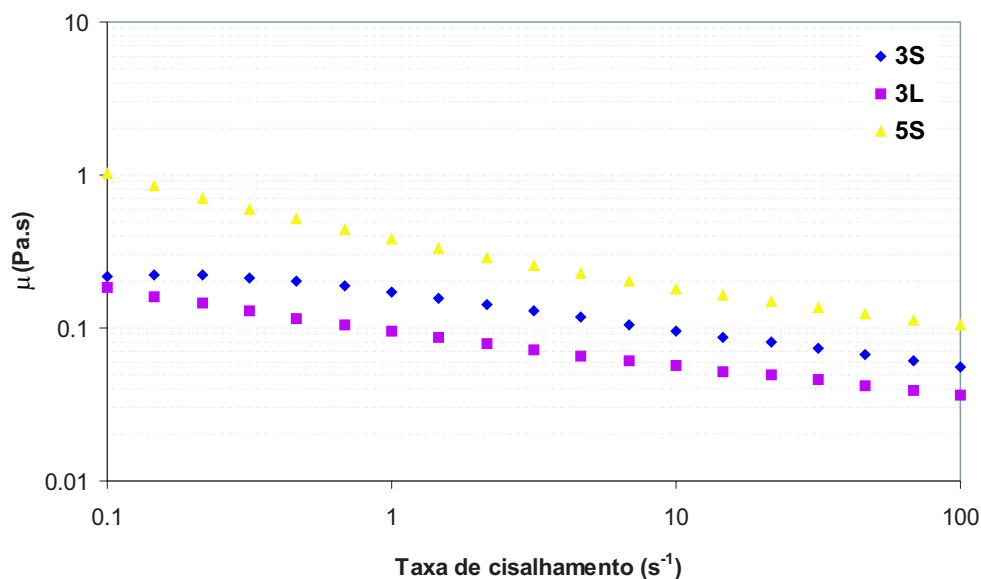


Figura 2.15: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os sistemas 3L, 3S e 5S

saída da seringa para acima e eliminar qualquer bolha de ar presente.

4. Montagem da seringa na bomba. Deve-se assegurar que a seringa não esteja sujeita a movimentos durante o processo de injeção, de tal forma que só o pistão se movimenta para injetar o fluido no capilar.

5. Preenchimento do sistema de injeção com o fluido a estudar até o extremo onde será ligado o capilar.

6. Conexão do capilar ao sistema de injeção.

7. Colocação do capilar na câmara com glicerina.

8. Visualização da seção interna do capilar usando o microscópio invertido.

9. Iniciar o monitoramento da pressão na entrada do capilar.

7. Fixar a primeira vazão a estudar e começar o processo de injeção no capilar.

8. Acompanhar o processo de aquisição de dados de pressão junto com

as imagens do escoamento em tempo real para verificar se o escoamento está livre de impurezas e os dados estão sendo adquiridos corretamente.

2.5

Dificuldades encontradas no processo experimental

Durante o desenvolvimento dos testes experimentais, diversas complicações foram encontradas, muitas delas foram superadas, enquanto outras acompanham os resultados. São mencionadas aqui as mais relevantes:

1. O escoamento é feito num capilar com um diâmetro de $200\ \mu m$ e uma constrição de $50\ \mu m$, o que faz com que a presença de qualquer impureza com tamanhos desta ordem de grandeza, possa vir a interromper um teste experimental. A filtração de cada um dos componentes é feita durante a preparação das emulsões para atenuar estas dificuldades. Mesmo assim o manejo de cada uma das conexões do sistema e os fluidos envolvidos deve ser cuidadoso para evitar a introdução de corpos estranhos ao experimento.

2. Foi observado um tempo na escala de minutos para obter o regime permanente, quando a vazão é mudada. A presença de pequenas bolhas de ar dentro de fluido poder vir a alterar também o tempo necessário para atingir o regime permanente. As emulsões usadas devem ser preparadas de forma a evitar a entrada de ar no sistema e devem ser revisadas antes de serem injetadas no capilar. A observação de tempos transientes na escala de minutos, mesmo usando fluidos onde a presença de bolhas tinha sido descartada motivou a pesquisa na literatura. No trabalho de H.A. Stone et al. [20] é mencionado o mesmo comportamento para outros fluidos. Rodd et al. [21] apresentam entre os resultados a resposta transiente de pressão

usando uma solução de 55% de glicerina e água. O tempo de resposta é da ordem de 5 minutos para vazões da ordem 1 ml/hr. Nos resultados aqui apresentados observa-se um tempo na média 9 minutos para a obtenção do regime permanente com cada vazão.