

Mateus Aguiar Rodrigues de Lima

Quebra de Bolhas com Interface Complexa
no Escoamento Através de uma Garganta de
Poros

Projeto de Graduação

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio.

Orientador : Márcio da Silveira Carvalho
Co Orientador: Paulo Hoyer da Silva Costa

Rio de Janeiro
Julho de 2019

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por ter me guiado, me fortalecido e me ajudado a definir os melhores caminhos e escolhas durante toda minha caminhada no curso de Engenharia Mecânica.

Dedico este trabalho aos meus pais, Eliane Virgínia de Sousa Aguiar e Gilberto Rodrigues de Lima, e minha irmã, Gabriela Virgínia Aguiar Rodrigues de Lima, pela paciência, motivação, dedicação, por todo apoio para vencer mais essa etapa da minha vida. Sem eles nenhum dos meus sonhos se tornariam realidade.

Agradeço o companheirismo e o incentivo de sempre, aos meus amigos Nicholas de Carvalho Ribeiro e Renan Mury Neopomuceno que durante anos compartilharam comigo apoio, amizade e parceria. Hoje são os irmãos que a engenharia me presenteou.

Sou grato de todas as formas possíveis ao meu orientador Márcio da Silveira Carvalho e coorientador, Paulo Hoyer da Silva Costa, pela confiança, pelos sábios conselhos, sugestões para o desenvolvimento deste trabalho, pelo incentivo, paciência e todo o auxílio que eles me proporcionaram.

Gostaria de fazer um agradecimento especial à todos os alunos, pesquisadores, engenheiros e técnicos do Laboratório de Microhidrodinâmica e Escoramento em Meios Porosos (LMMP) como a Alandmara, Léo, Rafael, Marcelo, Daniele, Paulo, Gabriel, Jorge, Danmer, Nicolle, Thiago, Fred, Paulo, Mariano, Vinicius, Vitor, Roberto, Julyana, Andrea, Monique, Débora, Tálita, Felicle, Sérgio, Ranena, Carlos, Clarice, Júlio, Ademir e todos os outros que não estão citados, pela paciência e apoio em todos os momentos que estive trabalhando no LMMP.

E, obrigado à Puc-Rio pela qualidade de ensino que me proporcionou aprender e me desenvolver ao longo desses anos.

Resumo

Quebra de Bolhas com Interface Complexa no Escoamento Através de uma Garganta de Poro

Um dos grandes focos de estudos voltados para área de energia do mundo é o escoamento bifásico, que está relacionado com a recuperação de óleo na indústria. No entanto, apesar do enorme número de estudos sobre o assunto, ainda existe uma gama de dúvidas acerca desse processo. Exemplo disso é a compreensão acerca da formação de espumas, ou emulsões, em reservatórios que podem causar inconveniências operacionais, necessitando assim de inovações tecnológicas para reduzir esse tipo de problema.

Este trabalho de conclusão de curso buscou analisar um dos mecanismos que podem explicar a formação de espumas, ou emulsões, em um meio poroso durante um escoamento bifásico. Dependendo das condições, quando um fluido não molhante escoar através de uma garganta de poro analogamente à um fluido molhante à parede desse meio, há o acúmulo desse segundo fluido até gerar instabilidades e conseqüentemente, descontinuidades na interface entre os mesmos, quebrando a bolha/gota. Na literatura esse mecanismo é chamado de *snap-off*.

Os experimentos desses trabalhos consistiam em mapear as condições desse mecanismo para interfaces puras e complexas, cuja interação entre as substâncias que atuam na interface é mais anfigúrico que as simples. Para esse estudo, fabricou-se dispositivos microfluídicos que proporcionassem uma visualização adequada do comportamento da interface. Comparou-se misturas com polímero e surfactante, a fim de obter um mapa de número de capilar para as quebras e o perfil de espessura da fase não molhante para essas diferentes interfaces. Para a realização desses experimentos foram necessários caracterizar os fluidos recebidos no laboratório para analisar as influências dos seus parâmetros (como a tensão interfacial) no sucesso do *snap-off* e a diferença no tempo de quebra para as interfaces simples e complexas.

Palavras-chave

snap-off; bolhas; tempo de quebra; limite de quebras; interfaces complexas; espessura do filme.

Abstract

Bubble Break with Complex Interface Flowing Through a Pore Throat

One of the major focuses of studies addressing the world's energy area is the multiphase flow, which is related to oil recovery in the industry. However, despite the huge number of studies on the subject, there is still a range of doubts about this process. An example of this is the research for the formation of foams, or emulsions, in reservoirs that can cause operational inconveniences, thus requiring technological innovations to reduce this kind of problem.

This work aimed to analyze one of the mechanisms that may explain the formation of foams, or emulsions, in a porous media during a biphasic flow. Depending on the conditions, when a non-wetting fluid flows through a pore throat analogously to a fluid that wets the wall of that media, there is an accumulation of the wetting fluid causing instabilities and consequently, discontinuities at the interface therebetween, breaking the bubble / droplet. In the literature this mechanism is called *snap-off*.

The experiments of this work consisted in mapping the conditions of this mechanism to pure and complex interfaces, whose interaction between the substances that work at the interface is more amphiphilic than the simple ones. For this study, a microfluidic device was fabricated which provided an adequate visualization of the behavior of the interface. Mixtures with polymer and surfactant were compared in order to obtain a capillary number map for the breaks and the non-wet phase thickness profile for these different interfaces. In order to perform these experiments, it was necessary to characterize the fluids received in the laboratory, analyzing the influence of their parameters (such as interfacial tension) on the success of the *snap-off* and the difference in the break-up time for simple and complex interfaces.

Keywords

snap-off; bubbles; break up time; break limits; complex interfaces; thin film.

Sumário

1	Introdução	3
1.1	Motivação	4
1.2	Objetivo	4
1.3	Roteiro do Trabalho	5
2	Revisão Conceitual	6
2.1	Dispersões	6
2.1.1	Surfactantes	7
2.1.2	Viscoelasticidade dos Polímeros	8
2.2	Coalescência	9
2.3	Tensão Interfacial e Superficial	9
2.3.1	Equação de Young-Laplace	9
2.4	Snap-off	10
2.4.1	Geração de Espumas	11
2.4.2	Outros Mecanismos de Quebra	13
2.5	Fatores que Influenciam o Snap-off	14
2.5.1	Número de Capilaridade	14
2.5.2	A Viscosidade dos Fluidos	15
2.5.3	Geometria do Canal e Gradiente de Pressão	17
2.5.4	Outros Fatores	18
2.6	Snap-off de Interfaces Elásticas	19
3	Procedimento Experimental	20
3.1	A Caracterização	20
3.1.1	As Soluções	20
3.1.2	O Tensiômetro	22
3.1.3	Densidade	27
3.1.4	Viscosidade	28
3.2	Dispositivo Microfluídico	29
3.3	Descrição da Bancada Experimental	31
3.4	Procedimento Experimental	32
3.4.1	Experimentos Complementares	34
3.5	Dificuldades Encontradas	35
4	Resultados	37
4.1	Snap-off de bolhas grandes	37
4.2	Snap-off de bolhas monodispersas	46
4.3	Quebra de superfície e secagem das misturas	48
5	Conclusão	50
5.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	51
A	Velocidade de Líquido para o Escoamento Bifásico em um Tubo	54

Lista de figuras

2.1	Bolhas de espuma de um sabão. Fonte: Depositphotos.	6
2.2	Orientação das moléculas de surfactante de acordo com sua afinidade polar (cabeça) e apolar (cauda).	7
2.3	Determinação do CMC e CAC. Fonte: PÉREZ et al. (2007).	8
2.4	Segmento de superfície de área. Fonte: ANGELUS DA SILVA (2010)	10
2.5	Mecanismo de <i>snap-off</i> : (A) Escoamento da gota/bolha em direção à garganta de um capilar; (B) Acúmulo de fase molhante na garganta gerando descontinuidade do fluido; (C) Bolha/gota menor formada após o snap-off.	11
2.6	Ilustração da formação de espuma em um meio poroso. Fonte: Gauglitz et al. (1988).	12
2.7	Mecanismo de quebra por cisalhamento - tipstreaming.	13
2.8	Mecanismo de quebra por fratura.	13
2.9	Drenagem de óleo: Largura da frente da bolha em função da capilaridade. Fonte: Amyot et al. (2009).	14
2.10	Mapa das condições de operação em que o <i>snap-off</i> foi visualizado. Fonte: Peña et al. (2009).	16
2.11	Esquema dos perfis dos raios na garganta de um capilar constrito. Fonte: Peña et al. (2009).	17
3.1	Substâncias utilizadas na mistura: a) Brometo de Cetrimônio (CTAB); b) Polietilamina (PEI).	21
3.2	Procedimento de gota pendente do tensiômetro <i>Teclis Tracker-S</i>	22
3.3	Tensão interfacial ao longo do tempo: comportamento das tensões para diferentes concentrações de surfactante	23
3.4	Comportamento da tensão interfacial quando adiciona-se o polímero LPEI à solução.	24
3.5	Comportamento da tensão interfacial com LPEI (B) e sem o polímero (A)	25
3.6	Elasticidade no tensiômetro.	25
3.7	Elasticidade das soluções com surfactante ao longo do tempo para diferentes concentrações de polímero. Surfactante : CTAB 2mmol/l.	26
3.8	Elasticidade da solução com surfactante ao longo do tempo para diferentes concentrações de polímero. Surfactante : CTAB 1mmol/l.	26
3.9	Preparação dos ensaios de densidade.	27
3.10	Comportamento da viscosidade da solução polimérica CTAB-PEI.	28
3.11	Modelo final do dispositivo microfluídico fabricado.	29
3.12	Régua para o distanciamento dos capilares no momento de fixação dos mesmos.	30
3.13	Modelo final do dispositivo microfluídico fabricado.	30
3.14	Ilustração da bancada experimental.	31
3.15	Bancada experimental: Notebook, bombas de seringa, dispositivo, câmera de alta velocidade, seringas.	32

3.16	Bancada dos testes complementares de quebra.	34
3.17	Balança, cronômetro e termômetro utilizados para realizar os testes de secagem.	35
4.1	Mecanismo de <i>snap-off</i> para 0,1 <i>ml/h</i> de mistura 21 (com polímero) para as respectivas vazões de ar: A) 5 <i>ml/h</i> ; B) 10 <i>ml/h</i> ; C) 15 <i>ml/h</i>	37
4.2	Mapa do mecanismo de <i>snap-off</i> com diferentes vazões para uma interface mais simples (A) e para uma interface viscoelástica (B)	38
4.3	Ilustração da distribuição de fases no capilar.	39
4.4	Faixa de capilaridade ótima para o mecanismo de <i>snap-off</i> para essas misturas	40
4.5	Ilustração 2D do dispositivo - Criação da interface ar-mistura	41
4.6	Os tempo de maturação para cada escoamento.	42
4.7	Perfil da espessura para misturas com e sem polímero.	43
4.8	Processo de captação das imagens e medição da espessura no programa <i>ImageJ</i> .	45
4.9	Maturação das bolhas: A) Produção; B) Armazenamento	46
4.10	Resultado da produção de bolhas monodispersas para as vazões de A) 5 <i>ml/h</i> e B) 4 <i>ml/h</i> . Fotos tiradas no microscópio <i>Omax</i> .	47
4.11	Bolhas com interfaces viscoelásticas maduras escoando (A) através de um capilar com garganta (B) para uma relação capilar-garganta de 3:1, sem sucesso de <i>snap-off</i> (C).	47
4.12	Resultado do tempo de quebra.	48
4.13	Processo de quebra na placa côncava hidrofóbica.	48
4.14	Perfil de tensão interfacial.	49
4.15	Evaporação das misturas.	49
A.1	Distribuição das fases no capilar cilíndrico.	54

Lista de tabelas

3.1	As misturas e as respectivas concentrações de soluto e solvente em solução final	21
3.2	Soluções testadas no ensaio de elasticidade	26
3.3	Diâmetros do capilar (D_c) e de sua garganta(D_g). Relação de 2 : 1.	29
3.4	Quantidade das misturas testadas	35
3.5	Parâmetros das misturas testadas	35
4.1	Vazões comuns para o snap-off ocorrer escoando com ambas misturas	40
4.2	Forças e parâmetros das misturas que serão utilizadas durante essa seção.	41
4.3	Valores adimensionais das variáveis do tempo de quebra (t_b).	44
4.4	Testes de <i>snap-off</i> para bolhas monodispersas.	46

Lista de Símbolos

p_c	Pressão capilar
R_{Li}	Principais raios de curvatura
Li	Curvas perpendiculares correspondentes aos raios R_{Li}
σ	Tensão interfacial
p_{Ce}	Pressão capilar de entrada
R_G	Raio da garganta
Ca	Número de capilaridade
μ_c	Viscosidade da fase contínua
U	Velocidade média do escoamento
Q	Vazão de escoamento
A	Área da seção transversal do escoamento
κ	Razão de viscosidade entre a fase dispersa e a contínua
P_{Li}	Pressão do líquido nos pontos "i"
R_1	Raio da gota na seção 1
R_2	Raio circunferencial da gota na seção 2
R_3	Raio transversal da geometria da constrição
C_1	Concentração da substância na solução em estoque
C_2	Concentração desejada na nova solução
V_1	Volume a retirar do estoque
V_2	Volume final da nova solução
E	Módulo de elasticidade
A'	Área da gota no momento da medição no tensiômetro
ρ	Densidade
D_T	Diâmetro do capilar de vidro
R_T	Raio do capilar de vidro
D_G	Diâmetro da garganta do capilar de vidro
S	Saturação de gás durante o escoamento
Q_L	Vazão de Líquido
Q_G	Vazão de Gás
β	Razão de Vazões entre o gás e o líquido
α	Razão de Viscosidades entre o líquido e o gás
Δt_E	Tempo médio para mistura elástica
Δt_{NE}	Tempo médio para mistura não elástica
t_b	Tempo de quebra adimensional
τ_b	Tempo característico
U^*	Velocidade característica
γ	Razão do raio ao longo do tubo pela velocidade característica
ϕ	Porosidade do meio

1

Introdução

Desde o século XIX o petróleo vem sendo trabalhado e utilizado como fonte de energia primária nas mais diversas regiões do planeta. Atualmente, ela representa a maior dessas fontes e suas reservas não param de aumentar, assim como sua demanda. O petróleo é formado a partir da matéria orgânica acumulada ao longo dos anos e passa por diversas alterações termoquímicas. É encontrado nos espaços vazios de rochas-reservatório, denominados de poros, que são compostos das mais diversas formas, sendo diferentes para cada reservatório.

A estrutura porosa é muito complexa e assume diversas formas ao longo do perfil no reservatório, podendo ou não estarem interconectados. É através dessa interconectividade que o petróleo escoar e por isso a chamada "porosidade" é muito importante no processo de recuperação de óleo, caracterizada por ser a fração de volume vazio no reservatório.

Nesse trabalho, da complexidade dos reservatórios será estudado o escoamento de fluidos através dos chamados poros-gargantas, que consistem em constrições ao longo dessa estrutura porosa. Desse escoamento é realizado a recuperação de óleo, que possui convencionalmente três estágios: recuperação primária, secundária e terciária/avançada.

A recuperação primária é resultado do deslocamento do óleo utilizando a energia natural que existe no reservatório devido à própria pressão interna no reservatório, causado pela expansão dos fluidos e da rocha. O gradiente de pressão gerado conduz uma pequena parcela de petróleo até a superfície. A secundária vem de forma complementar à primária onde é feita a injeção de água (mais usado) ou gás, tendo como principal objetivo manter a pressão necessária para o escoamento do óleo do meio. E como forma de aumentar ainda mais a eficiência de óleo produzido, tem-se a recuperação terciária, que consiste na alteração das propriedades do fluido e a interação entre as substâncias envolvidas e a rocha. Dentre os métodos, além da injeção de água ou gás, estão os métodos químicos que inserem soluções poliméricas, emulsões e espumas no reservatório.

Por se tratar de fluidos imiscíveis cujo petróleo e soluções aquosas não se misturam, a exploração é caracterizado como sendo um processo de escoamento bifásico. Por causa da imiscibilidade entre os líquidos, é comum que sejam gerados dispersões entre essas fases, podendo ser dispersões de água em óleo ou de óleo em água, as chamadas emulsões, ou espumas caso o fluido injetado

em questão seja um gás. Esse assunto será tratado no capítulo 2.

1.1

Motivação

Espumas e emulsões são dispersões comumente encontradas nos processos de produção de óleo assim como em setores farmacêutico e alimentício. No setor petrolífero, enquanto que a espuma pode ser benéfica por vincular à recuperação terciária, as emulsões, por outro lado, podem ser maléficas. Isso porque além de estarem presentes na rocha, elas estão nos equipamentos desse processo como em válvulas e bombas, gerando perdas econômicas ao produtor devido à corrosão que elas causam. Muitas vezes, elas causam o encarecimento da produção devido ao processo de desemulsificação e maior gasto de energia. Essas dispersões podem ser geradas naturalmente através do escoamento dos fluidos numa rede de poros em um reservatório.

Um dos mecanismos que vem de encontro ao que foi apresentado até aqui e será detalhado no capítulo 2 é o chamado *snap-off*, que está associado à formação de espumas e emulsões em regiões mais estreitas da rede de poros, as chamadas gargantas ou contrições. Nessas regiões há a invasão gradual de fase molhante (relacionada à parede da rocha) na região de fase não molhante (envolvida pelo fluido molhante). Com o tempo, uma espécie de colar vai sendo formado, até que, em certo momento, há a quebra de continuidade da fase não-molhante, formando uma gota ou bolha de menor escala. Essa dispersão pode ser estabilizada com aditivos surfactantes que impedem a mescla de gotas (coalescência).

O atual trabalho tem como motivação adicionar pesquisa aos poucos trabalhos experimentais existentes que buscam estudar como uma interface, de um escoamento bifásico, com componentes elásticos e viscosos podem influenciar na estabilidade de um escoamento durante o processo de *snap-off* em regiões estreitas de um meio poroso. Assim, agregar valores à otimização em processos de eficiência dos reservatório e melhorar a produtividade da exploração de petróleo. Nesse estudo, o meio poroso foi simulado em um dispositivo microfluídico (poro-garganta) buscando visualizar o processo em tempo real.

1.2

Objetivo

Esse trabalho teve como principal objetivo analisar e visualizar a interface de um escoamento bifásico durante o mecanismo de *snap-off* através de um capilar de vidro com uma garganta. Estudou-se o comportamento das

interfaces que são mais complexas quando existe uma interação polimérica, com características viscoelásticas, com surfactante na interface entre fluidos, e de interfaces mais puras (quando existe apenas surfactante atuando). Os escoamentos envolviam ar e líquido (misturas). Além disso, limites de *snap-off* para as soluções envolvidas deveriam ser estabelecidos, assim como o perfil de espessura da fase dispersa do escoamento durante esse processo. Esse mecanismo seria testado tanto para bolhas grandes (ou "infinitas") quanto para as bolhas monodispersas, outro objetivo era comparar esse processo para esses dois tipos de bolhas. Outra abordagem desse trabalho foi analisar a quebra de superfície (das mesmas misturas do *snap-off*), comparando os tempos de quebra, com o objetivo de definir qual mistura possui uma interface mais estável e complementar esse estudo com os resultados de perda de massa, a evaporação, dessas soluções em contato com o ar ambiente ao longo do tempo.

1.3

Roteiro do Trabalho

O trabalho foi separado em 5 capítulos, cujo o primeiro era introduzir o assunto que será abordado, com motivações e objetivos a cumprir. O capítulo 2 possui toda a revisão bibliográfica que foi estudada para a realização desse trabalho, tentando focar ao máximo no tema principal proposto. O capítulo 3 é a parte com o maior grau de dificuldade do trabalho e busca familiarizar o leitor com cada passo do procedimento experimental realizado. Esse capítulo está redigido da forma mais sintetizada possível, sem abordar todos os detalhes do procedimento porém com detalhes suficientes para o leitor se familiarizar. Já o capítulo 4 é o de análises dos resultados e o capítulo 5 é a conclusão que foi realizada nesse trabalho.

2

Revisão Conceitual

2.1

Dispersões

São sistemas heterogêneos formados por, pelo menos, duas fases imiscíveis, onde uma delas encontra-se dispersa na outra fase, chamada de contínua. Caso sua fase contínua seja um líquido, essas dispersões possuem diversas classificações dependendo da fase que se encontra dispersa: emulsões, espumas e suspensões. As fases dispersas de cada um dos tipos são, respectivamente, líquido, gás e sólido. A figura 2.1 é um resultado de dispersão de gás em sabão (espuma).

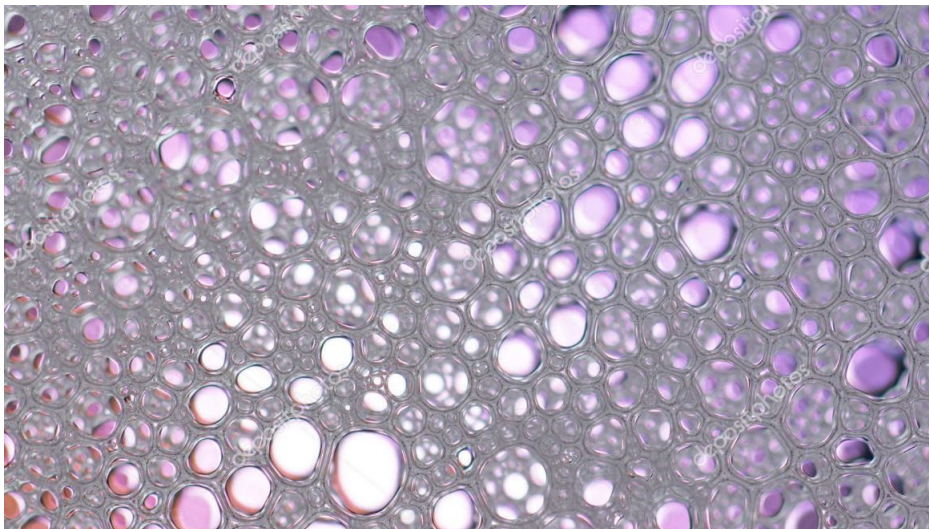


Figura 2.1: Bolhas de espuma de um sabão. Fonte: Depositphotos.

Segundo Salager *et al.* [1], existem ainda outras possibilidades de dispersões como líquido em sólido, gás em sólido, sólido em gás. As dispersões podem ser classificadas pelas dimensões das bolhas, gotas e partículas em: soluções moleculares, coloidais e dispersões.

Geralmente, o sistema precisa de surfactantes para estabilizar-se. Eles possuem a função de evitar a coalescência das gotas/bolhas e ainda reduzir a tensão interfacial entre as fases. Esse assunto será abordado a seguir. Além de outros fatores, a concentração molar crítica e a adição de um polímero à solução também influenciam no comportamento da interface entre os fluidos.

2.1.1

Surfactantes

São compostos que reduzem a tensão interfacial entre dois líquidos, entre gás e líquido, ou entre um gás e um sólido. Podem agir como detergentes, agentes de molhabilidade, de formação de espuma, emulsificadores e dispersantes.

É uma substância composta de moléculas lipofílicas e hidrofílicas, isto é, apolares e polares, respectivamente. Dentro de certo sistema heterogêneo o surfactante coloca-se entre as duas fases e na interface entre elas.

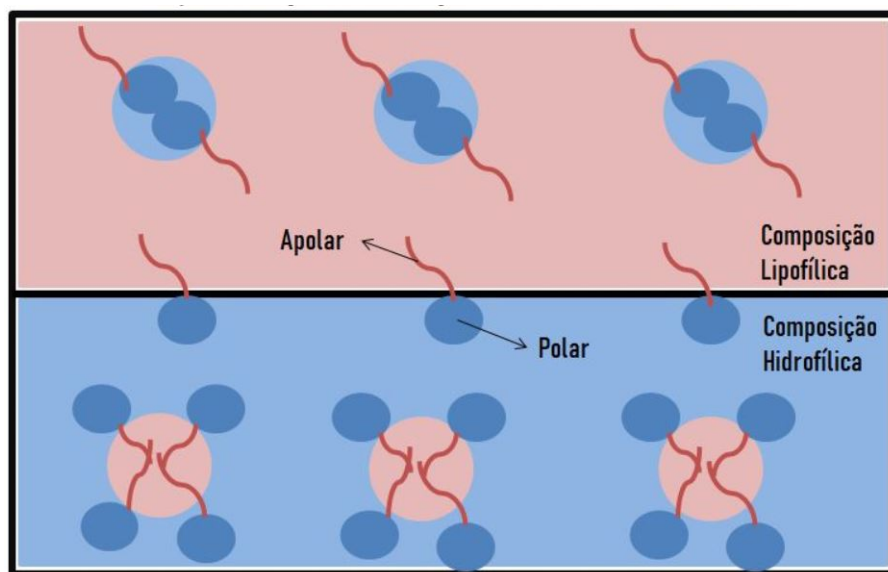


Figura 2.2: Orientação das moléculas de surfactante de acordo com sua afinidade polar (cabeça) e apolar (cauda).

Um exemplo de surfactante é o da figura 2.2, supondo a cauda do surfactante uma composição apolar e a cabeça polar, a parte hidrofílica orienta-se na direção da fase polar do sistema. Já a parte lipofílica vai se orientar para a fase apolar do sistema.

2.1.1.1

Concentração Miscelar Crítica (CMC)

O efeito estabilizador de um surfactante depende, além de sua compatibilidade química, da sua concentração na mistura. A concentração de surfactante na qual inicia-se a formação de micelas é conhecida como Concentração Molar Crítica (CMC). Essa é a concentração ao qual caso esteja-se acima dela, a interface fica saturada de modo que as moléculas excedentes do surfactante entram em solução com uma das fases formando as chamadas micelas.

No ponto crítico, a tensão superficial atinge seu valor de mínimo e quanto mais a concentração de surfactante aumentar na solução a partir do CMC, a

tensão vai continuar a mínima, ou seja terá um valor constante a partir desse ponto.

Experimentalmente, Hansel *et al.* [2] fez diversos testes para a caracterização de surfactante em solução aquosa, onde um dos muitos objetivos era determinar o ponto crítico de concentração miscelar da respectiva solução (figura 2.3). Além disso, outro ponto crítico - CAC (Concentração de Agregação Crítica) - foi determinado. O CAC envolve a adição de polímero à solução aquosa de surfactante.

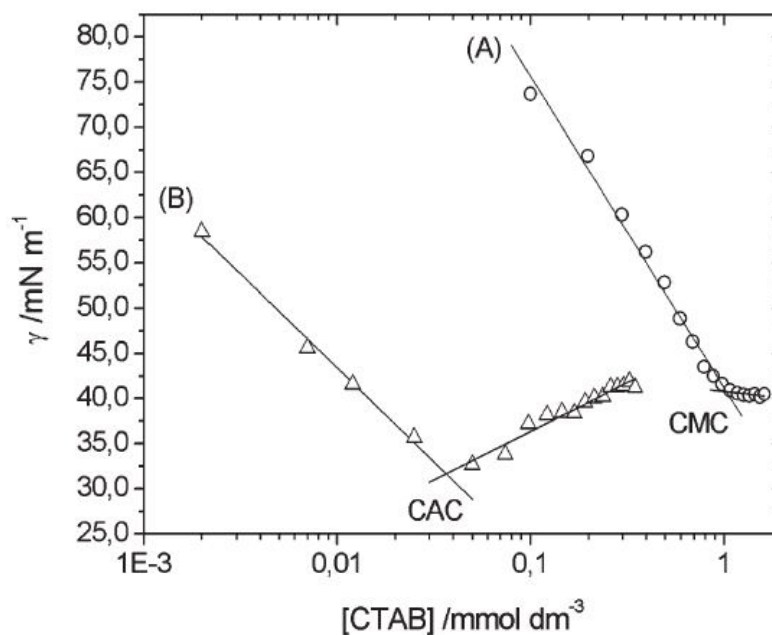


Figura 2.3: Determinação do CMC e CAC. Fonte: PÉREZ et al. (2007).

Para o presente trabalho, os fluidos foram caracterizados da mesma forma e serão abordados na seção experimental, no capítulo 3.

2.1.2

Viscoelasticidade dos Polímeros

O fluido viscoelástico apresenta características elásticas, de um sólido, e viscosas, de um líquido. Por isso eles não possuem um comportamento de fluido newtoniano. Após uma deformação, esse tipo de fluido consegue retornar parcialmente ao seu estado inicial de pré-deformação. O comportamento elástico de alguns desses fluidos gera características diferentes em relação aos fluidos não newtonianos, como a variação de velocidade e a queda de pressão em um meio poroso.

Esses tipos de fluidos são características de soluções poliméricas. Um dos objetivos desse trabalho foi analisar a influência que uma superfície complexa

proporciona, em um escoamento bifásico num capilar constrito, no mecanismo de *snap-off* em comparação com uma superfície mais pura, ou simples.

2.2

Coalescência

Consiste em um processo irreversível onde ocorre a ruptura do filme que separa as gotas/bolhas. Após essa quebra as gotas se unificam, formando uma gota maior. O processo gera a separação das fases. Segundo Frising *et al.* [3], a coalescência está diretamente ligada à concentração do surfactante em questão. Dessa forma, para altas concentrações, e em alta taxa de cisalhamento, as gotas não irão coalescer da mesma forma para as baixas concentrações de surfactantes, onde possuem um maior grau de coalescência. Todo esse processo está diretamente ligado à eficiência da emulsificação.

2.3

Tensão Interfacial e Superficial

De acordo com Fox e Michell [4], tensão interfacial é a força por unidade de comprimento que restringe a ruptura da superfície de contato entre as fases envolvidas. Na prática não existe distinção entre a tensão interfacial e superficial. No entanto, a tensão superficial é aplicada na interface de um líquido e um gás, sendo a força que atua tangencialmente em todos os pontos de uma superfície. Resultado disso é a formação de uma filme superficial. Já a tensão interfacial, vai ser resultado de dois líquidos cujas características são diferentes, como a densidade por exemplo, gerando uma espécie de membrana esticada e, conseqüentemente, a tensão interfacial.

2.3.1

Equação de Young-Laplace

A lei de Laplace relaciona a variação de pressão na superfície que limita dois fluidos de características diferentes ou iguais, porém com fases diferentes, com as forças de ligação molecular. Essa lei é aplicada para fluidos em forma de uma gota ou esfera. A figura 2.4 ilustra o segmento de área de um ponto P onde há um valor de raio máximo e mínimo (raios principais) e as curvas L_1 e L_2 (perpendiculares) geram a geometria dessa ilustração.

O equipamento utilizado para as medições de tensão interfacial dos fluidos desse trabalho, que será detalhado na seção experimental, baseiam-se nessa lei que está representada a seguir com a sua forma mais geral:

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \sigma \left(\frac{1}{R_{L1}} + \frac{1}{R_{L2}} \right) \quad (2-1)$$

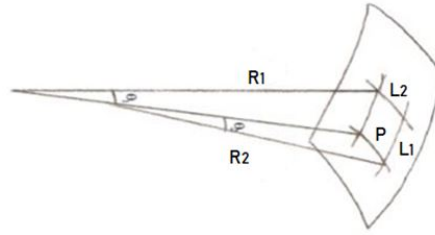


Figura 2.4: Segmento de superfície de área. Fonte: ANGELUS DA SILVA (2010)

- p_i é a pressão do fluido i ;
- P é o ponto sobre a interface;
- R_{Li} são os principais raios de curvatura;
- L_i curvas perpendiculares correspondentes aos raios R_{Li}
- σ é a tensão interfacial.

2.4

Snap-off

Existem diversos processos de quebra de gota em um escoamento através de um capilar. O sucesso desse processo está diretamente ligado à algumas características do tipo do escoamento, são elas: número de capilaridade, razão entre os raios da garganta e da gota, viscosidade dos fluidos envolvidos, densidades, molhabilidade e geometria do meio, concentração de surfactante e a composição química das fases presentes.

O trabalho será focado no *snap-off* de bolhas, no entanto os outros mecanismos de quebra também serão abordados nessa revisão conceitual.

Segundo Peña *et al.* [5], o *snap-off* é um mecanismo que pode explicar a formação de emulsões em escoamentos que se caracterizam por terem duas fases (contínua e dispersa), como já mencionado anteriormente. Além disso, esse processo de rompimento também ocorre no processo de injeção de espuma para recuperação terciária de óleo, cujas características dessa recuperação são de alterar as propriedades do fluido e a interação entre as substâncias e as rochas.

Por definição, o *snap-off* pode ser caracterizado como uma invasão da fase molhante (contínua) adjacente à parede da garganta do meio poroso, onde estará ocupada majoritariamente por uma fase não-molhante (dispersa). A figura a seguir ilustra bem esse mecanismo: A gota/bolha escoar em direção a garganta (figura 2.5.A). Logo em seguida, há o acúmulo de fase molhante na constrição, gerado por diversos fatores que serão abordados da seção 2.4. No entanto, essa invasão resultará em um acúmulo gradual de fase contínua

na garganta, que vai crescer até gerar descontinuidade na fase não-molhante (figura 2.5.B). Nesse momento há a quebra de gota/bolha, o *snap-off* (figura 2.5.C).

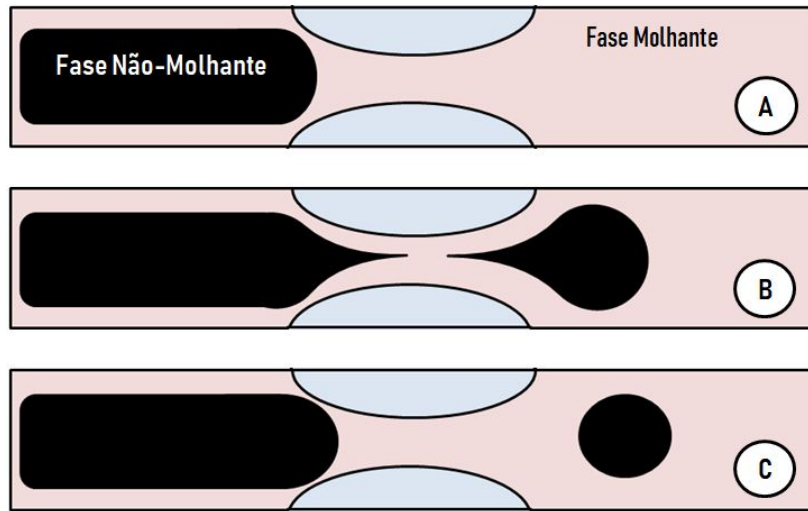


Figura 2.5: Mecanismo de *snap-off*: (A) Escoamento da gota/bolha em direção à garganta de um capilar; (B) Acúmulo de fase molhante na garganta gerando descontinuidade do fluido; (C) Bolha/gota menor formada após o *snap-off*.

Alguns estudos caracterizaram esse processo de forma mais específica. Ratulowski [6] caracterizou dois tipos de *snap-off* de bolhas de acordo com a geometria da constrição do capilar em questão. Se a largura for maior o processo caracteriza-se como "drenagem", enquanto que se for menor será chamado de "mecanismo de instabilidade". No primeiro caso, o raio das bolhas produzidas é maior do que o raio da constrição e, no segundo, o raio das bolhas se equivalem ao raio da garganta.

Para Olbritch *et al.* [7], quando a fase não-molhante se move na direção da garganta do poro, com números de capilar próximos a zero, um colar da fase contínua (molhante) é formado em volta da fase não-molhante. Além disso, a pressão da fase contínua é mais baixa na constrição do que ao longo do capilar por causa da grande curvatura da interface da gota. Dessa forma, essa diferença de pressão influencia o escoamento da fase molhante à garganta, fazendo com que aumente o acúmulo de líquido na constrição e, conseqüentemente, ocorra o *snap-off*.

2.4.1

Geração de Espumas

Esse mecanismo tem sido estudado em larga escala para explicar o processo de geração de espumas em reservatórios de petróleo.

Rossen [8] apresenta uma revisão desse mecanismo e estabelece uma relação entre a perda de carga na constrição com a geometria da mesma. Um dos parâmetros mais importantes nessa revisão é a pressão capilar de entrada no início da bolha (p_{Ce}), ou na ponta dela, na garganta do poro com tensão interfacial (σ) dividido pelo raio da constrição (R_G):

$$p_{Ce} = \frac{2\sigma}{R_G} \quad (2-2)$$

Depois que a bolha passa pela garganta, a pressão capilar na garganta cai pela metade em contrições cilíndricas circulares.

Esses estudos basearam-se nos de Roff [9], que também estudou os efeitos da geometria do canal para um modelo experimental de sistema água/óleo. Seus resultados atestaram que há um tamanho mínimo da frente da gota que sobressai da garganta antes de ocorrer o *snap-off*. Além disso, afirma que esse mecanismo de quebra só acontece caso exista uma grande diferença entre o raio do capilar e o da garganta, uma relação de, pelo menos, 2:1.

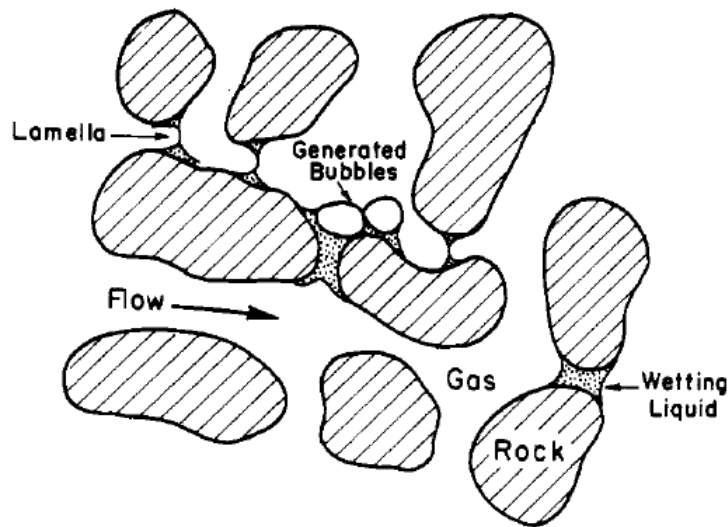


Figura 2.6: Ilustração da formação de espuma em um meio poroso. Fonte: Gauglitz *et al.* (1988).

Segundo Hoyer *et al.* [10], injeção de espumas é um método importante no processo de recuperação avançada de óleo em reservatórios devido às suas características reológicas de desbaste. Espumas comportam bolhas (gases) dispersas em fases líquidas (contínuas) aos quais elas estão separadas por um filme líquido chamado de lamela (figura 2.6). Os principais mecanismos de geração de espumas são as chamadas divisão lamelar e *snap-off* de bolhas (mais comum).

2.4.2

Outros Mecanismos de Quebra

2.4.2.1

Quebra de Gota por Cisalhamento

Um dos mecanismos dessa quebra é o "tipstreaming". Devido ao gradiente de concentração na superfície da gota submetida a um escoamento simples de cisalhamento, a gota adquire um formato de uma cobra ou "s" e rompe em seus extremos, em formas de gotas muito menores.

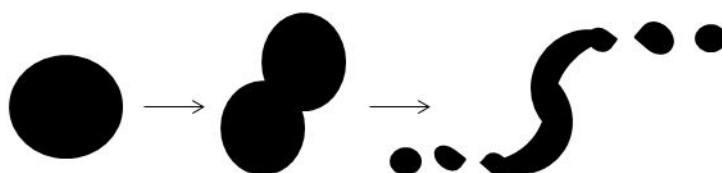


Figura 2.7: Mecanismo de quebra por cisalhamento - tipstreaming.

2.4.2.2

Quebra de Gota por Estiramento

Para gotas com viscosidade maior do que a fase contínua, o mecanismo de quebra ocorre por fratura, quando ela será esticada até quebrar. É bem comum em soluções poliméricas e quase nulo no caso de bolhas.

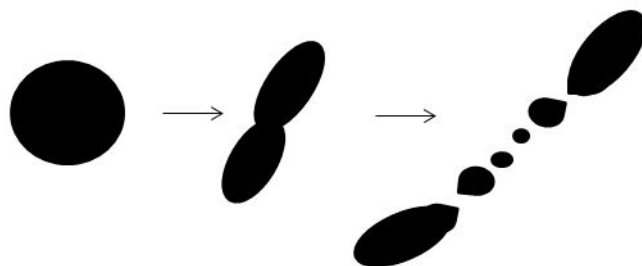


Figura 2.8: Mecanismo de quebra por fratura.

2.4.2.3

Formação de Canais na Parte Posterior da Gota

É o mecanismo que se dá quando a fase contínua invade a parte posterior da gota. O acúmulo dessa fase causa o rompimento de gotas em fragmentos, caso a viscosidade da gota seja baixa. É comum que a quebra por fratura seja complementar a essa formação de canais, pois caso a viscosidade da gota seja maior do que o líquido que a contém, acontece tanto a quebra por formação de canais como também a quebra por fratura.

2.5

Fatores que Influenciam o Snap-off

Como já mencionado anteriormente, o *snap-off* depende de uma gama de fatores no meio poroso. Nesta seção, esses fatores serão mencionados e explicados.

2.5.1

Número de Capilaridade

O número de capilaridade é um parâmetro adimensional que relaciona as forças viscosas e interfaciais. A equação abaixo, desenvolvida por Chambers e Radke [11], relaciona esses parâmetros:

$$Ca \equiv \frac{\mu_c V}{\sigma} \equiv \frac{\mu_c Q}{\sigma A} \quad (2-3)$$

Observa-se que para maiores velocidades do escoamento, maior será o número capilar e, em contrapartida, quanto maior for tensão interfacial menor será o número de capilaridade. No entanto, essa proporcionalidade nem sempre é certa na prática porque através dela espera-se o *snap-off* sempre para altos valor de número de capilar, mas estudos anteriores mostram que na prática, para cada natureza de fluido, existe um limite de número capilar para que esse mecanismo ocorra.

Amyot [12] experimentou a drenagem de óleo com injeção de ar em um dispositivo microfluídico com canal triangular de seção reta constante (figura 2.9).

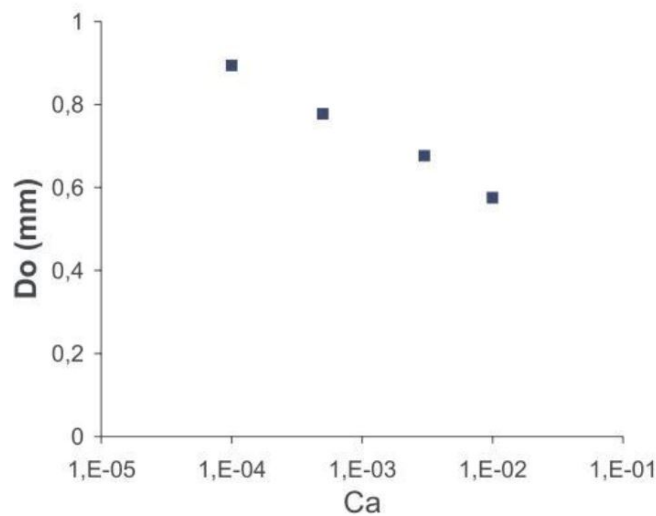


Figura 2.9: Drenagem de óleo: Largura da frente da bolha em função da capilaridade. Fonte: Amyot *et al.* (2009).

Seus resultados comprovaram que a largura da frente da bolha que passa na constrição está diretamente ligada ao número de capilaridade. Para menores números de capilar, houve um aumento dessa largura e consequentemente, uma diminuição da espessura do filme na fase molhante. Caso número de capilar fosse maior, a largura diminui e aumenta a espessura do filme de líquido.

No *snap-off* essa espessura de filme contínuo é importantíssima, pois é através dele que se desencadeia a instabilidade do escoamento através da garganta e, consequentemente, a ruptura da fase dispersa. O filme será mais espesso para maiores número de capilar. No entanto, Tsai *et al.* [13] demonstraram que existe um intervalo de número capilar em que o mecanismo de *snap-off* ocorre. Gauglitz *et al.* [14] indaga que, caso o número de capilar seja grande demais (e espessura da fase molhante maior), a velocidade de escoamento da fase não-molhante seria alta também, fazendo com que não exista tempo suficiente para acumular fluido contínuo. Dessa forma, o colar de fase molhante não teria tempo hábil para seu desenvolvimento, resultando na não instabilidade no canal e, consequentemente, o *snap-off* não ocorreria. Por outro lado, em número de capilaridade muito baixos, o tempo para a ocorrência de *snap-off* seria longo, já que o filme da fase molhante é muito fino.

2.5.2

A Viscosidade dos Fluidos

2.5.2.1

Viscosidade

Viscosidade é uma propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento. A velocidade com que o mesmo se movimenta está diretamente ligado com a sua viscosidade, de forma que quanto mais viscoso o fluido for menor será a velocidade de escoamento. Além disso, essa propriedade associa-se à resistência de deformação por cisalhamento, ou seja, ela funciona como um atrito interno dos fluidos.

2.5.2.2

Razão das Viscosidades da Fase Contínua e Dispersa

Peña *et al.* [5] avaliou a influência da razão das viscosidades, em conjunto com o número capilar, no processo de *snap-off*. A equação a seguir demonstra esse parâmetro adimensional:

$$\kappa \equiv \frac{\mu_D}{\mu_C} \quad (2-4)$$

Onde μ_D é a viscosidade da fase dispersa, ou não-molhante.

Em suas análises, essa razão foi testada para diferentes tipos de fluidos, resultando em um mapeamento da quebra indicando o sucesso e a falha desse processo. Esse mapa está indicado na figura a seguir:

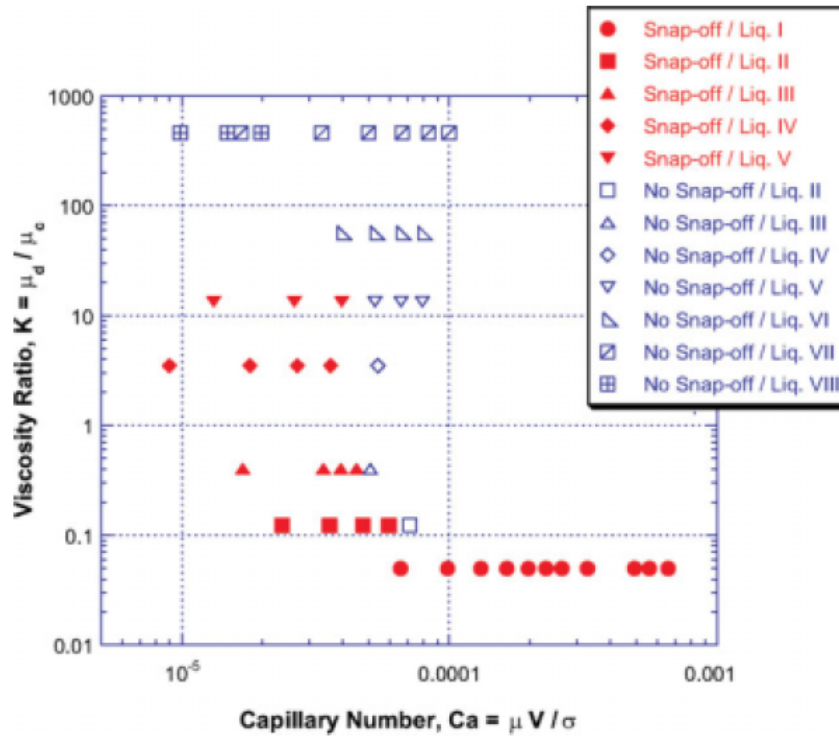


Figura 2.10: Mapa das condições de operação em que o *snap-off* foi visualizado. Fonte: Peña *et al.* (2009).

De acordo com seus resultados, para menores razões houve o sucesso da quebra para toda faixa de capilar analisado. Interpreta-se que a quebra sempre vai ocorrer em um capilar constrito quando essa razão for muito baixa. Este resultado está de acordo com outros trabalhos como o de Amyot [12], que utilizaram bolha como fase não-molhante e obtiveram sucesso do mecanismo para todo número de capilaridade. Entretanto, outros estudos, como o de Gaugltiz *et al.* [14], associam o tamanho de bolha ao *snap-off*.

Além disso, Amyot [12] ainda sugere que, para bolhas, o número de capilaridade e a geometria do canal são muito mais influente no mecanismo do *snap-off* do que a natureza dos fluidos envolvidos.

2.5.3

Geometria do Canal e Gradiente de Pressão

Em um capilar com garganta a geometria do canal, através do qual os fluidos estão escoando, influencia fortemente o processo de *snap-off*. Isso porque o gradiente de pressão no canal depende da sua disposição geométrica.

É necessário uma diferença de pressão em direção ao escoamento para uma bolha (gota) atravessar a garganta do poro. Sendo assim, o movimento da fase molhante, e consequentemente seu acúmulo, causa o *snap-off*. Afirma-se que esta diferença se relaciona com o número de Reynolds tal que ela diminui se a razão desse número com o de capilar aumentar. Gauglitz [14] considerou uma gota dispersa em um líquido escoando através de um capilar constrito. A figura 2.11 ilustra o perfil de velocidade dessa gota e a diferença de pressão desse movimento:

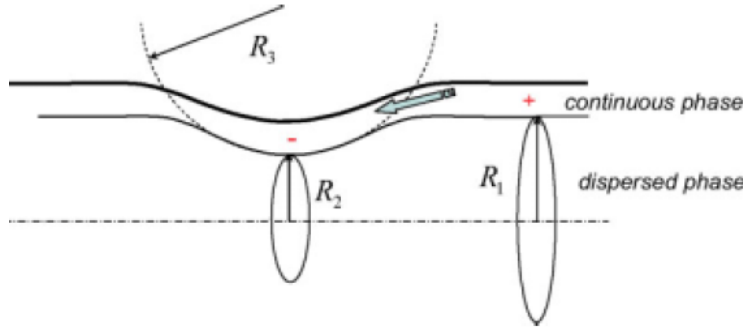


Figura 2.11: Esquema dos perfis dos raios na garganta de um capilar constrito. Fonte: Peña *et al.*(2009).

A equação (2-5) quantifica a diferença de pressão e os parâmetros envolvidos em cada seção do tubo:

$$\Delta P = P_{L1} - P_{L2} = \sigma \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_3} \right) \quad (2-5)$$

Onde:

- R_1 : é o raio da gota na seção 1 mostrada na ilustração 2.11
- R_2 : é o raio circunferencial da gota na seção 2
- R_3 : é o raio transversal da geometria da constrição.
- P_L : é a pressão do líquido nos pontos 1 e 2

Foi visto acima que, num capilar constrito, a diferença de pressão da fase contínua, que escoar adjacente à parede, depende da geometria do canal em questão. Os resultados de Olbritch [7], para números capilares tendendo

à zero, o tempo de quebra depende da geometria do canal que influencia os escoamento de filme contínuo. Outros estudos mostraram que para gotas com diâmetros muito maiores em relação ao poro, a quebra ocorre várias vezes. Além disso, as gotas podem passar pela contração e não quebrar, o que está relacionado ao tempo de residência de fluido molhante na garganta, em que caso o tempo de escoamento na garganta seja rápido demais, não há acúmulo suficiente de resíduo de fase molhante, o que acarreta apenas na deformação da interface, sem ocorrer a quebra.

2.5.4

Outros Fatores

Por último, mas não menos importantes estão alguns outros fatores que influenciam diretamente no mecanismo de *snap-off*.

A molhabilidade é a tendência do fluido em espalhar-se em uma superfície sólida sob outra fase imiscível. Esse fator está diretamente ligado ao ângulo de contato do líquido com essa superfície. Estudos anteriores realizados por Jensen *et al.* [15], mostraram que em uma emulsificação de uma mistura água/óleo (sendo o óleo a fase molhante) as gotas são produzidas com diâmetros maiores se comparado com uma mistura óleo/água (molhada por água), onde as gotas são bem menores.

Já o estudo de Cuthiell *et al.* [16] demonstrou que sob meios em mesma permeabilidade mas banhados (molhados) por óleo as emulsões foram produzidas com um menor número de capilar se comparado à mistura óleo/água (molhado por água).

Outro fator que acelera o mecanismo de *snap-off* é a concentração de surfactante na interface da gota. Quando essa passa pela constrição, há um acúmulo de fase molhante nessa região. Consequentemente ocorre uma maior interação entre a fase contínua (aumentando seu volume) e fase dispersa (diminuindo seu volume), dessa forma há uma queda de tensão interfacial devido ao aumento da concentração de fase contínua. Nesse momento a gota possui uma parte a quebra.

Além desses, fatores como a razão dos raios da bolha e do tubo, natureza físico-química dos fluidos, temperatura, razão das densidades dos fluidos, posição inicial da gota no capilar e a taxa de cisalhamento são algumas de outra gama de características que influenciam esse mecanismo de quebra de bolha ou gota.

2.6

Snap-off de Interfaces Elásticas

Como foi dito anteriormente, o *snap-off* ocorre nas mais diversas situações desde processos bioquímicos até escoamento multifásico em meios porosos. Esse mecanismo de quebra sempre foi analisado tanto teoricamente quanto experimentalmente com interfaces puras, ou simples, quando as forças superficiais são isotrópicas, definidas apenas pela curvatura da interface e sua tensão interfacial.

Segundo Hoyer *et al.* [10], uma interface complexa pode apresentar comportamento elástico e viscoso, culminando numa distribuição de forças na interface que alteram seu comportamento de deformação e, conseqüentemente, sua quebra. Sua análise teórica desse problema mostrou que o tempo de quebra de gota é determinado por uma função que depende da geometria do capilar e das propriedades dos líquidos envolvidos, como o módulo elástico da interface complexa.

Seus resultados demonstraram que uma interface elástica possui um efeito estabilizador durante o processo de quebra, pois o processo de acúmulo residual de líquido (aumento do colar de fase contínua na garganta) seria atrasado devido à esses fatores, gerando um tempo maior de quebra em relação à uma interface mais simples.

3

Procedimento Experimental

Este capítulo tem como objetivo explicitar cada componente experimental que foi utilizado nesse trabalho e o porquê da escolha desses ao invés de outros tipos de equipamentos. Todos os testes que serão abordados neste capítulo foram realizados no Laboratório de Microhidrodinâmica e Escoamento em Meios Porosos (LMMP).

Foram realizados testes de caracterização dos fluidos como a tensão interfacial, viscosidade, elasticidade e densidade. Na parte de microfluídica realizou-se o experimento principal, que tem como objetivo a visualização do *snap-off* de bolhas com superfícies elásticas e não-elásticas. Para efetuar esse mecanismo foi necessário criar dispositivos microfluídicos, contendo nós e gargantas, como um simulador de uma pequena fração de uma rede de capilares reais. Todos esses componentes experimentais serão detalhados ao longo do capítulo.

3.1

A Caracterização

Antes de abordar o assunto principal desse trabalho é importante contextualizar o processo de *snap-off*. Por isso, a caracterização dos fluidos de trabalho são imprescindíveis para entender melhor os parâmetros que influenciam esse mecanismo. A caracterização tem como objetivo situar o leitor com a natureza dos fluidos envolvidos.

3.1.1

As Soluções

Foram preparadas soluções aquosas poliméricas envolviam: água deionizada, surfactante e polímero. A figura 3.1 abaixo mostram os surfactante e polímero utilizados

O polímero polietilamina (PEI) utilizada nos experimentos foi a da cadeia denominada "long", o que representa o tamanho de sua cadeia molecular em comparação com outros tipos de cadeia da mesma substância. A massa atômica dessa substância é de $M_w = 750000 \text{ Da}$, enquanto que a sua porcentagem de polímero em solução aquosa, recebida no laboratório, era de 50g de LPEI para cada 100ml de água, ou seja, 50% *w/v* de LPEI em água. Já o surfactante brometo de cetrinônio foi fornecido em sua forma mais concentrada ($\geq 99\%$ CTAB). Esses solutos foram misturados nas mais diversas concentrações para

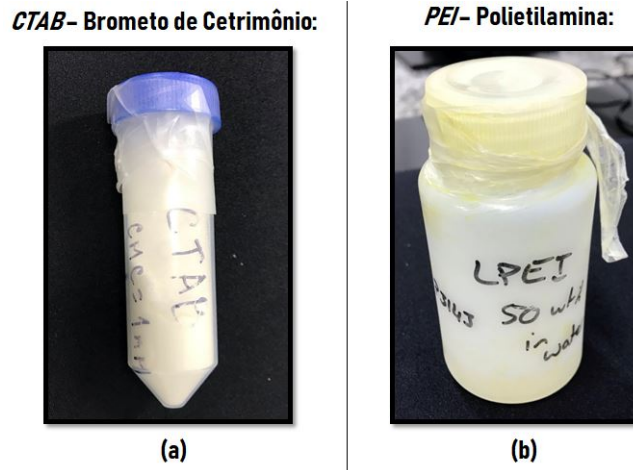


Figura 3.1: Substâncias utilizadas na mistura: a)Brometo de Cetrimônio (CTAB); b)Polietilamina (PEI).

formarem uma solução em água deionizada, porém antes de preparar essas soluções foi preciso preparar as soluções de estoque.

Devido à alta viscosidade das condições do polímero (PEI) e do estado sólido ao qual o surfactante (CTAB) foi fornecido, era necessário diluir essas substância em soluções de estoque, para que sempre que fosse preciso, partindo dessa estocagem diluída, criar as soluções de teste desejada. A diluição da equação 3-1 está formulada da seguinte forma:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (3-1)$$

Onde C_1 é a concentração da substância na solução em estoque; C_2 é a concentração da substância desejada na nova solução; V_1 é o volume que deve ser retirado do estoque antes de injetar na nova solução; V_2 é volume total final da nova solução.

A tabela 3.1 mostra todas as misturas que foram preparadas durante a caracterização dos fluidos e também as dos experimento principal de *snap-off*:

Mistura	H_2O (ml)	CTAB (mmol/l)	LPEI (% w/v)
10-X	20	0,1 a 1,5	-
105-X	20	0,01 a 0,4	0,5
120CL	100	1,2	-
21	100	2	1

Tabela 3.1: As misturas e as respectivas concentrações de soluto e solvente em solução final

3.1.2

O Tensiômetro

O tensiômetro utilizado nos experimentos é o *Teclis Tracker-S*. Esse equipamento permite medir a tensão interfacial e superficial em tempo real através de uma gota de fluido desejado. Além disso, o tensiômetro é capaz de determinar o módulo elástico da superfície, ao longo do tempo, devido à oscilação que a sensibilidade do motor pode gerar à gota.

3.1.2.1

Tensão Interfacial

O cálculo da tensão baseia-se no equacionamento de Young-Laplace, da equação 2-1, abordado no capítulo anterior, enquanto que o módulo elástico vai ser a resposta da tensão interfacial à variação senoidal da área dessa interface. Reologia da superfície, características de agentes tensoativos, ângulo e diâmetro de contato, volume e superfície da gota em função do tempo são outras medições que o tensiômetro é capaz de realizar.

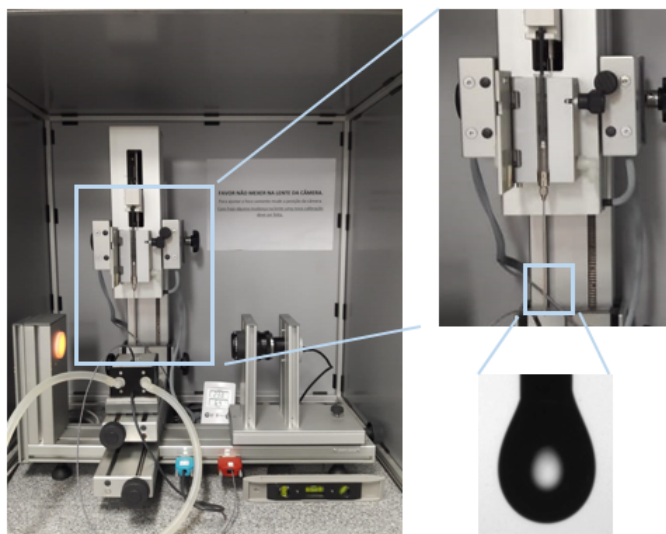


Figura 3.2: Procedimento de gota pendente do tensiômetro *Teclis Tracker-S*

Para a realização dos testes é necessário a pré-definição de certos parâmetros, como a densidade dos fluidos envolvidos, que são essenciais para o cálculo exato de tensão naquelas condições. Antes disso é preciso ajustar alguns modos de exibição como o foco de luz, área limite de teste, verticalidade da gota.

Outro ponto importante que deve ser abordado é a forma laplaciana que a gota deve ter. Quanto menos disperso e tendencioso o gráfico de erro for, pior será a condição do seu teste. Sendo assim, a pré-visualização desses parâmetros são imprescindíveis para a realização ideal de teste.

Os fluidos foram colocados em uma seringa *Hamilton* 500 μ l de forma que todas as bolhas, que porventura aparecessem, deviam ser extraídas da seringa, pois elas interferem no resultado final. Na troca de fluidos, de um teste para o outro, era necessário limpar a seringa com sabão, etanol e água para tirar todos os resíduos dos testes anteriores.

Os fluidos em questão são similares aos do estudo feito por Hansel *et al.* [2]. Como forma de validação de resultados, os testes de tensão foram refeitos. Esses testes consistem, basicamente, na determinação dos pontos de CMC e de CAC do surfactante. O teste de concentração molar crítica, consiste no aumento de concentração de surfactante em solução até alcançar um ponto crítico. A partir desse ponto, a tensão não varia com o aumento da concentração de surfactante, logo, o ponto de CMC é justamente o primeiro ponto de estabilidade de tensão para determinada concentração. A figura 3.3 representa as curvas de tensão ao longo do tempo para diversas concentrações.

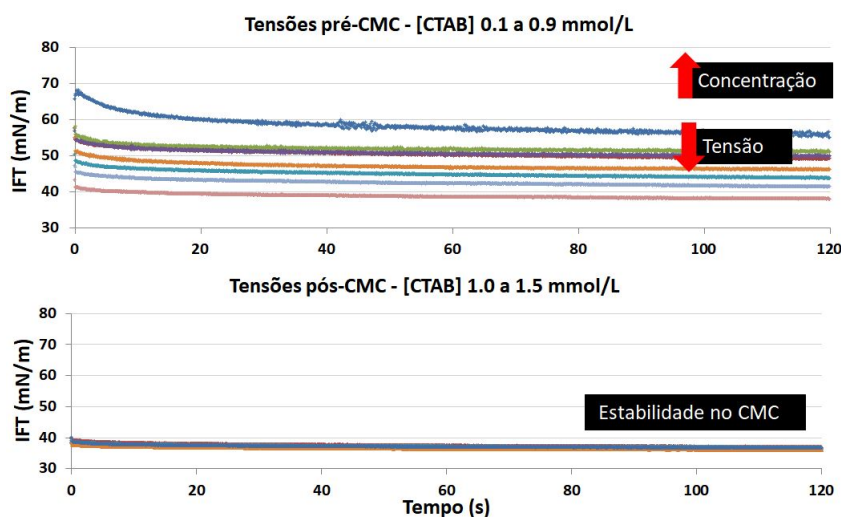


Figura 3.3: Tensão interfacial ao longo do tempo: comportamento das tensões para diferentes concentrações de surfactante

Observa-se que com o aumento da concentração de surfactante a tensão interfacial diminui. Porém, ao atingir esse ponto crítico percebe-se que o aumento de concentração não faz tanta diferença na questão de tensão da interface. Mais à frente, um gráfico sintetizado será mostrado e comparado com o teste citado de um trabalho anterior.

Já na determinação da concentração de agregação crítica (CAC), por se tratar de uma solução polimérica, a interface é muito mais complexa pois há a interação entre o polímero e o surfactante. Neste caso, ao adicionar 0, 5% *LPEI* às soluções de surfactante, o período de testes aumentou, ou seja, levou mais tempo para estabelecer-se um equilíbrio entre as substâncias envolvidas na

interface. Além disso, existe uma força viscoelástica atuante entre elas. A figura 3.4 reflete bem essa ideia de complexidade:

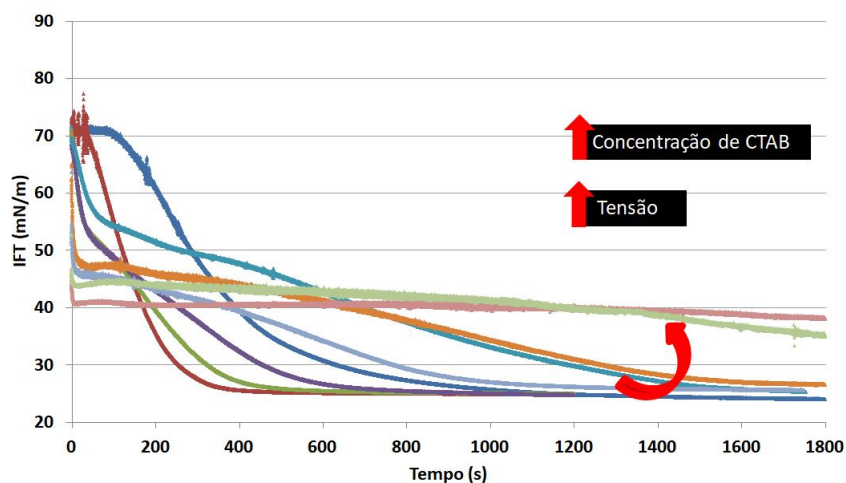


Figura 3.4: Comportamento da tensão interfacial quando adiciona-se o polímero LPEI à solução.

Percebe-se um comportamento diferente. Ao contrário do gráfico anterior, aumentando a concentração de surfactante-CTAB, a tensão tende a aumentar a partir de certo ponto, enquanto que para menores concentrações a tensão estava estabilizada. Justamente no ponto de aumento de tensão tem-se o valor crítico de CAC.

O gráfico da figura 3.5 seguir sintetiza esses estudos compactando-os em uma mesma janela. A construção dele foi baseada nas tensões interfaciais de estabilização (onde a tensão não variava). Os teste foram realizados à 23°C.

Dessa forma o estudo fica bem mais legível e compactado de maneira mais simples. Os estudos de CAC foram realizados com concentrações mais baixas de surfactante com a adição de polímero às soluções. Enquanto que o CMC precisou de maiores concentrações, caso o contrário a tensão interfacial seria muito parecida com a da água deionizada já que a atuação do surfactante não seria tão significativa. Vale ressaltar a atuação do polímero para concentrações mais baixas de surfactantes que diminuíram bastante a tensão.

A caracterização realizada está de acordo com os estudos de Hansel *et al.* [2] que estão na seção 2.1.1.1 do capítulo 2.

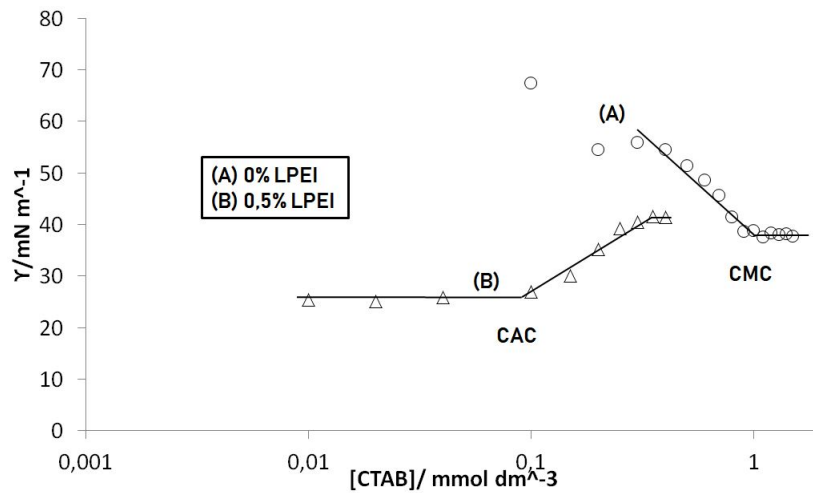


Figura 3.5: Comportamento da tensão interfacial com LPEI (B) e sem o polímero (A)

3.1.2.2 Elasticidade

Nesse equipamento também é possível calcular a elasticidade. Ela nada mais é do que uma resposta da tensão interfacial à variação senoidal da área dessa interface de acordo com a equação 3-2 abaixo:

$$E = A' \frac{d\sigma}{dA'} \quad (3-2)$$

O tensiômetro calcula essa resposta de duas maneiras: pela parte real e imaginária da curva senoidal e pelo módulo e diferença entre as fases (tensão e área). A figura 3.6 mostra as curvas senoidais de tensão e área ao longo do tempo.

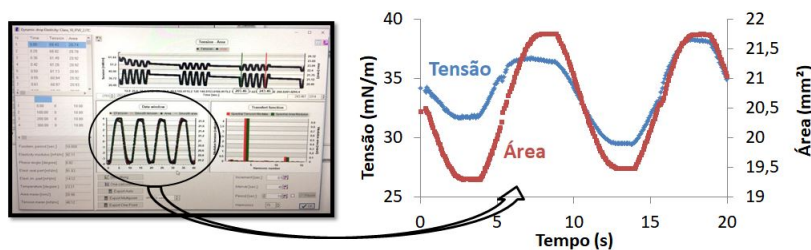


Figura 3.6: Elasticidade no tensiômetro.

Os testes de elasticidade foram realizados à 23°C enquanto que a amplitude máxima de oscilação do volume de gota representa 10% do seu volume inicial. A caracterização de elasticidade dos gráficos abaixo foram feitas para as soluções da tabela 3.2

Como um dos objetivos desse trabalho é comparar interfaces elásticas e não elásticas, era necessário estudar o comportamento do módulo elástico das

CTAB (mmol/l)	LPEI ($\% w/v$)
1 - 2	0
	0,25
	0,5
	1

Tabela 3.2: Soluções testadas no ensaio de elasticidade

interfaces complexas para justificar a seleção de mistura que será comparada com uma interface sem forças viscoelásticas. Os gráficos, das figuras 3.7 e 3.8 abaixo, representam esse comportamento:

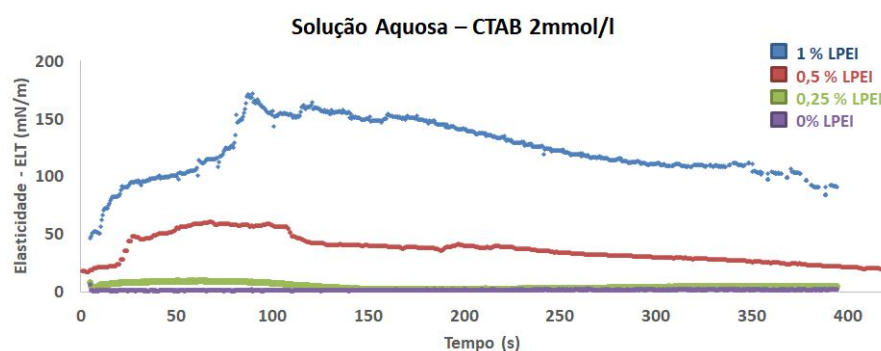


Figura 3.7: Elasticidade das soluções com surfactante ao longo do tempo para diferentes concentrações de polímero. Surfactante : CTAB 2mmol/l.

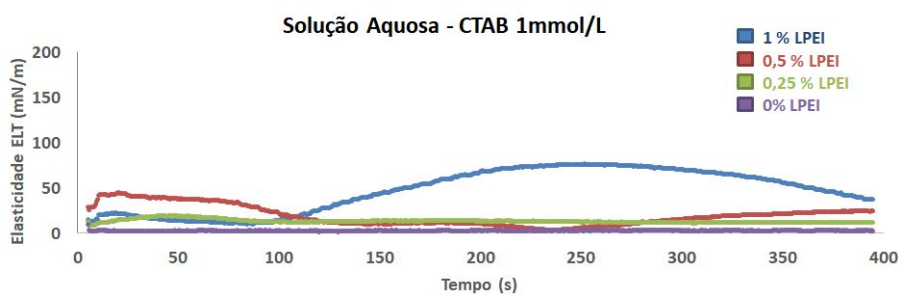


Figura 3.8: Elasticidade da solução com surfactante ao longo do tempo para diferentes concentrações de polímero. Surfactante : CTAB 1mmol/l.

Portanto, decidiu-se estudar a mistura que possuía uma complexidade maior na interface: Solução aquosa de CTAB 2 mmol/l com 1% w/v LPEI - Mistura 21

3.1.3

Densidade

O cálculo das densidades foi realizado com um picnômetro, que precisa de uma balança de precisão para medir a sua massa (figura 3.9). Os testes foram realizados à 23°C , o valor da densidade do ar foi retirada da literatura. Todos os valores estão na tabela 3.5. .



Figura 3.9: Preparação dos ensaios de densidade.

A equação 3-3 que fornece as densidades é:

$$\rho = \frac{m_{total} - m_{pic}}{v_{pic}} \quad (3-3)$$

- m_{total} é a massa do picnômetro preenchido;
- m_{pic} é a massa do picnômetro vazio;
- $v_{pic} = 10,6 \text{ ml}$ é o volume do picnômetro, fornecido pelo fabricante.

3.1.4 Viscosidade

A viscosidade foi medida através de um reômetro rotacional e o viscosímetro capilar ubbelohde. O reômetro foi o equipamento utilizado para medir a viscosidade do fluido polimérico enquanto que o capilar foi utilizado para os fluidos menos complexos. À 23°C , o reômetro traçou o gráfico da viscosidade, em $\text{Pa}\cdot\text{s}$, e tensão de cisalhamento, em Pa , em função da taxa de cisalhamento, $1/\text{s}$, da solução polimérica. O gráfico em questão está representado pela figura 3.10 abaixo:

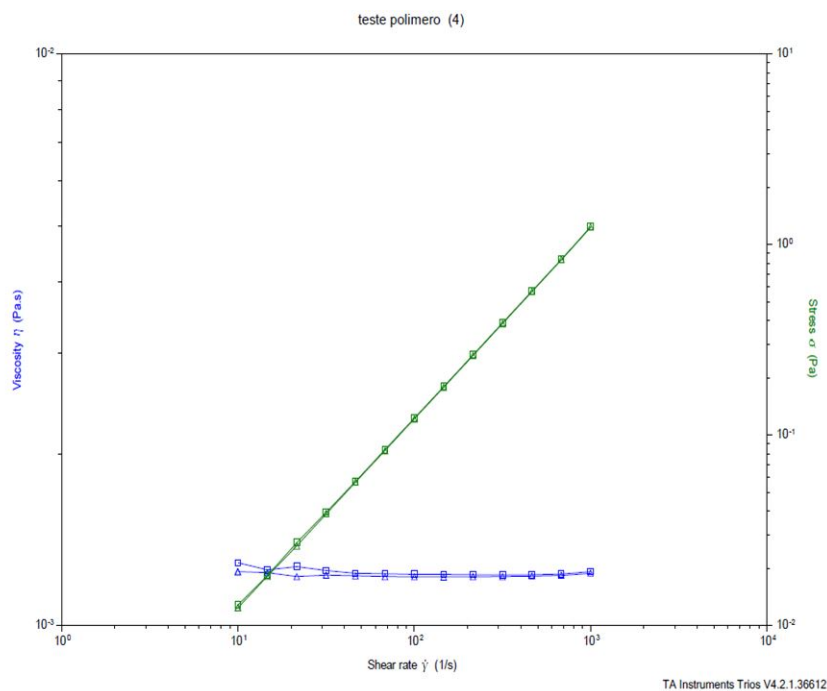


Figura 3.10: Comportamento da viscosidade da solução polimérica CTAB-PEI.

Observa-se que a viscosidade se manteve praticamente constante ao longo da taxa de cisalhamento e mesmo com o aumento da sua tensão cisalhante, não se teve uma alteração relevante de viscosidade.

Já para solução que não envolve polímero, o viscosímetro ubbelohde foi utilizado. Ele fornece a viscosidade cinemática do fluido. O teste basicamente consiste na cronometragem do tempo que o fluido escoa na região de teste do capilar. Sabendo a densidade do fluido testado, a viscosidade dinâmica pode ser calculada. Todos os resultados encontram-se na tabela 3.5.

3.2

Dispositivo Microfluídico

Ao longo dos anos, os micromodelos tem proporcionado a visualização das interfaces durante o escoamento e o melhor entendimento das interações entre fluidos e fluido-sólido. Esses modelos promovem a simulação de regiões que são tortuosas em um meio poroso real. Essas tortuosidades, ou descontinuidades, alteram a área de uma estrutura porosa e, conseqüentemente, modificam a seção reta dos canais porosos.

O objetivo desse trabalho é analisar o mecanismo de quebra de bolha em um escoamento bifásico, em um canal simples, na região da constrição (garganta) de um capilar de vidro. Por isso, foi preciso construir um modelo (figura 3.11) que fosse capaz simular o escoamento, na escala de poros, para a região desejada.

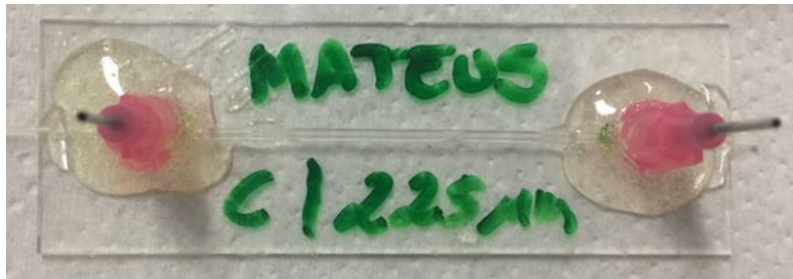


Figura 3.11: Modelo final do dispositivo microfluídico fabricado.

Foram construídos quatro dispositivos microfluídicos similares. As dimensões do canal foram definidas de maneira a atingir uma razão entre a entrada do canal e da garganta de 2:1, isto é, o diâmetro do capilar circular reto sendo duas vezes maior que o diâmetro da garganta e assim promoveria o *snap-off* [9]. As gargantas foram fabricada com o equipamento "Puller" e estiveram limitadas nessa relação de 2:1, caso contrário o capilar fraturava e rompia.

A tabela 3.3 a seguir sintetiza os valores do diâmetro do capilar e da garganta.

Diâmetro do capilar (mm)	Diâmetro da garganta (mm)
0,580 mm	0,225 mm

Tabela 3.3: Diâmetros do capilar (D_c) e de sua garganta(D_g). Relação de 2 : 1.

Outra característica importante na fabricação desses dispositivos é o alinhamento entre a injeção e coleção do escoamento. A figura 3.12 a seguir mostra o distanciamento entre o capilar que estará escoando ar (esquerda) e a produção de um escoamento bifásico (direita) provinda de líquido escoante por fora e flui para o capilar da direita.

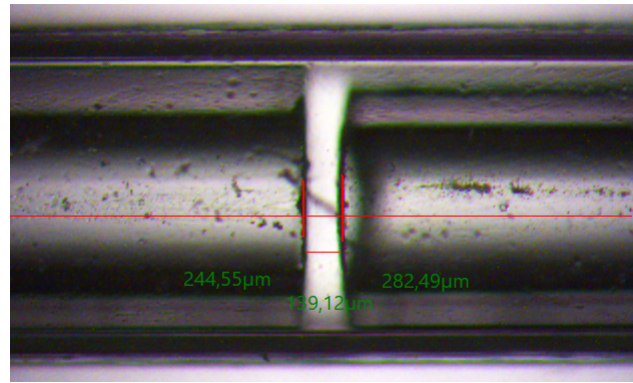


Figura 3.12: Régua para o distanciamento dos capilares no momento de fixação dos mesmos.

Uma forma mais didática de demonstrar o que está acontecendo no dispositivo no momento do escoamento está esboçado na figura 3.13 a seguir, onde também mostra por onde os fluidos serão injetados.

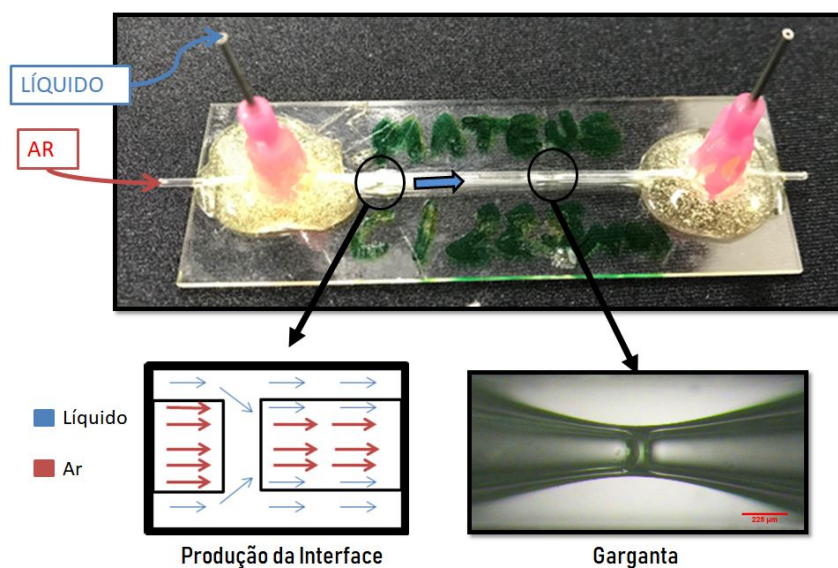


Figura 3.13: Modelo final do dispositivo microfluídico fabricado.

3.3

Descrição da Bancada Experimental

No Laboratório de Microhidrodinâmica e Escoamento em Meios Porosos (LMMP) a bancada experimental dos testes de *snap-off* foi montada com temperatura controlada, por um aparelho de ar condicionado, em 23°C , com variações de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. A figura 3.14 é a ilustração dos componentes que constituem o experimento.

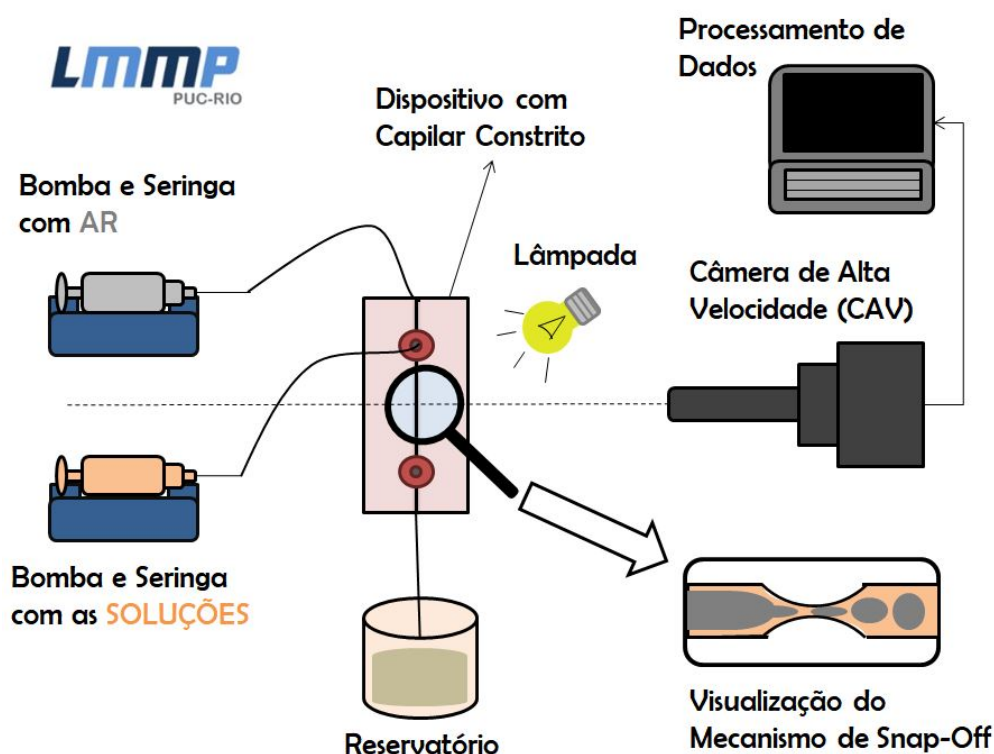


Figura 3.14: Ilustração da bancada experimental.

A bancada experimental (figura 3.15) é constituída por um sistema de injeção de fluidos e de iluminação, uma câmera de alta velocidade preto e branco, por um dispositivo para o processamento dos dados e das imagens capturadas, um dispositivo microfluídico (detalhado na seção anterior) e por um bquer (para coletar o líquido escoado).

O sistema de injeção de fluidos é composto por duas bombas de seringa com injeção de vazão constante (*Harvard Apparatus - Pump 11 Elite*), duas seringas (*BD 20 ml e 60 ml*) responsáveis por armazenar e injetar as soluções e o ar, quatro mangueiras conectadas às seringas e saídas do dispositivo microfluídicos.

Os registros dos dados coletados foram realizados por uma câmera de alta velocidade (*Photron FASTCAM mini UX100*) e um notebook. Além disso, posicionava-se uma lâmpada para iluminar o experimento.

3.4 Procedimento Experimental

Os experimentos constituíram basicamente na visualização do mecanismo de *snap-off* de bolhas de ar (fase não molhante), com interfaces elástica e não elásticas, escoando adjacente a um líquido (fase molhante) através de um capilar com uma garganta. Esses testes podem ser separados em etapas: bolha longa, ou "inifinitas", e bolhas monodispersas.

1. Os testes de bolhas longas consistiam em mapear a quebra de bolha para diferentes interfaces. Esse mapeamento baseava-se em encontrar as vazões que satisfaziam o processo de *snap-off* na região da garganta. Além disso, traçou-se um perfil de espessura do filme, da fase dispersa, ao longo do tempo. Esse perfil consistia em analisar cada quadro do filme nos programas *ImageJ* e *Photron FASTCAM Viewer*, a fim de comparar o comportamento das interfaces estudadas no *snap-off*. As vazões de ar variavam de 5 ml/h a 15 ml/h . Enquanto que as vazões de líquido variavam de 0,005 ml/h a 0,8 ml/h .

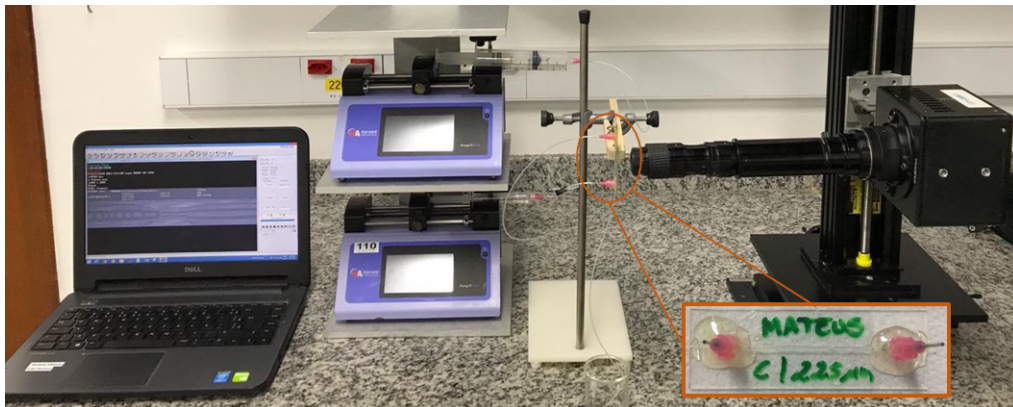


Figura 3.15: Bancada experimental: Notebook, bombas de seringa, dispositivo, câmera de alta velocidade, seringas.

2. Para os testes de *snap-off* com bolhas monodispersas o processo era um pouco diferente. Produzia-se as bolhas no próprio dispositivo microfluídico da seguinte forma: injetava-se líquido e ar, simultaneamente, à vazões de 0,5 ml/h e 10 ml/h , respectivamente. Após a bolha infinita estabilizar (sem alterar sua interface ao longo do capilar), zerava-se a injeção de ar de modo a deixar a produção da interface pressurizada. A partir desse ponto a vazão de líquido era configurada à 5 ml/h e então as bolhas monodispersas eram produzidas. Consequentemente, depois de sua fabricação as bolhas escoavam até a garganta em direção à saída do dispositivo. Uma mangueira era colocada na saída para armazenar as

bolhas para, horas depois, recoloca-las no mesmo dispositivo com o objetivo de analisar se, com a dispersão do polímero para interface dessas bolhas, haveria mudanças nas condições de *snap-off*.

A limpeza dos dispositivos era feita à base de água deionizada, isopropanol, etanol e sabão com uma seringa de plástico descartável . Mesmo com 2 dispositivos para cada tipo de fluido injetado, ao final dos testes era imprescindível limpar, principalmente naqueles que escoavam a solução com polímero que poderiam modificar a repetibilidade do processo com os resíduos que ficariam armazenados.

3.4.1

Experimentos Complementares

Como testes complementares, foram realizados experimentos que buscavam diferenciar o comportamento de "coating" de diferentes superfícies com o objetivo de analisar o processo de estabilização na interface de revestimento do líquido. A ideia básica era compreender se uma interface viscoelástica ajuda ou dificulta esse processo de estabilização. Apesar da motivação desse experimento complementar ser diferente do experimento principal, observou-se o efeito da capilaridade na estabilidade de uma superfície.

1. Os testes de quebra da superfície eram realizados com uma placa de vidro côncava, onde o centro dele foi tratado de forma hidrofóbica para facilitar a quebra. Ao redor desse vidro colou-se um plástico com silicone. Os equipamentos e o dispositivo construído estão detalhado na figura 3.16. Os testes eram realizado com uma bomba de seringa (*Harvard - Pump 11 Elite*) e com uma seringa de vidro (*Hamilton 25 ml*). Os fluidos eram injetados nesse dispositivo até 16 *ml* e, logo depois, sugados com volume de 12 *ml* de volta à seringa. A visualização da quebra era realizada com o microscópio *Nikon*.

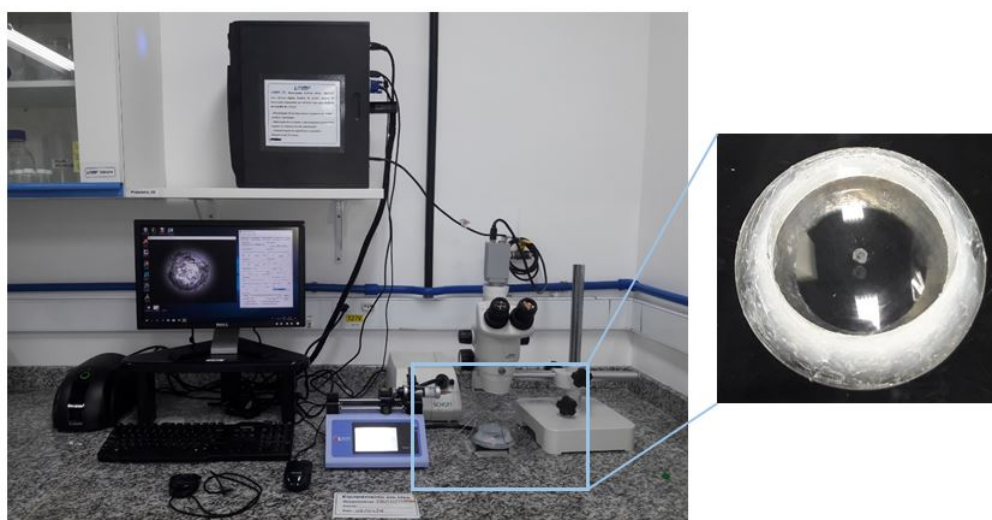


Figura 3.16: Bancada dos testes complementares de quebra.

2. O teste de secagem (figura 3.17) foi realizado para estudar a quantidade de massa perdida ao longo do tempo a uma temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Utilizou-se uma balança *Quimis 500L210C*. Em uma placa circular de 10 *cm* de diâmetro, inseria-se 25 *g* de líquido e analisava-se a perda de massa ao longo do tempo com o auxílio de um cronômetro, durante 6 minutos.

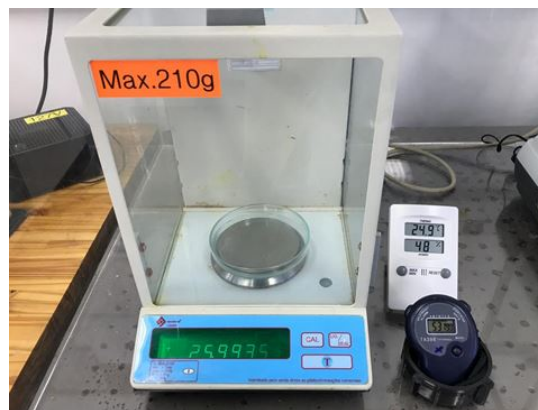


Figura 3.17: Balança, cronômetro e termômetro utilizados para realizar os testes de secagem.

As tabelas 3.4 e 3.5 mostram os fluidos de teste e alguns dos parâmetros que os caracterizam:

Mistura	H_2O (ml)	CTAB (mmol)	LPEI (g)	Glicerina (ml)
20	100	2	0	-
21	100	2	1	-
20G	100	2	0	10

Tabela 3.4: Quantidade das misturas testadas

Mistura	Viscosidade (mPa.s)	Densidade (g/ml)
20	0,9080	0,99685
21	1,2245	1,02698
20G	1,2428	0,99824

Tabela 3.5: Parâmetros das misturas testadas

3.5

Dificuldades Encontradas

Um dos maiores problemas durante a execução dos testes foi a repetibilidade do processo. Era de extrema importância a limpeza do dispositivo após a realização dos experimentos, retirando ao máximo o líquido residual. Além disso, as bolhas que se formavam deveriam ser retiradas, já que influenciavam no escoamento e durante a captura das imagens. Dessa maneira, esses ajustes precisavam ser feitos para aumentar a repetibilidade dos testes.

A construção do dispositivo também se mostrou bem trabalhosa, visto que erros humanos poderiam influenciar o alinhamento dos capilares, por exemplo. Por causa do excesso de cola epóxi havia a possibilidade do dispositivo

estar entupido, fazendo com que esse seja descartado, resultando na construção de outro dispositivo. Desse modo, perdia-se alguns dias de trabalho.

O transporte das bolhas monodispersas armazenadas para os capilares com garganta também era um problema, já que a mangueira possuía um diâmetro maior que o do capilar. Durante o processo de escoamento das bolhas entre a mangueira e o capilar, as bolhas eram deformadas causando alterações nas características de suas interfaces.

4

Resultados

Esse capítulo tem como objetivo discutir e analisar os resultados dos experimentos mencionados no capítulo 3. Todos os testes foram realizados à $23 \pm 1^\circ\text{C}$ controlados por um aparelho de ar condicionado. Dentre os resultados, estão análises visuais e analíticas podendo concordar ou não aos estudos mencionados no capítulo 2.

4.1

Snap-off de bolhas grandes

Os experimentos envolveram a injeção de ar e líquido de forma simultânea. O modelo foi construído para que os líquidos (das misturas 120CL e 21) fossem a fase molhante e o ar a fase não-molhante. Os parâmetros de entrada do escoamento foram as vazões volumétricas injetadas através das bombas.

Antes de tudo, era preciso visualizar o comportamento do escoamento e do mecanismo de *snap-off* para diferentes vazões. Era esperado que, ao manter-se a mesma vazão de fase molhante (líquido), para maiores vazões de fase não-molhante (ar) o processo de quebra tende a gerar bolhas maiores e em menor quantidade. Já para uma vazão de ar menor, temos bolhas de tamanhos menores em maior quantidade. A figura 4.1 do experimento escoando a mistura 21 com polímero e ar comprova essa ideia inicial:

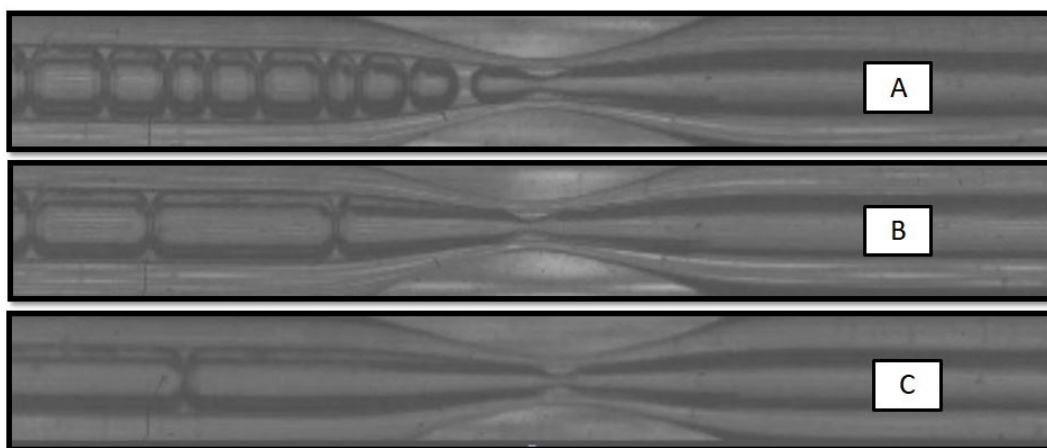


Figura 4.1: Mecanismo de *snap-off* para $0,1 \text{ ml/h}$ de mistura 21 (com polímero) para as respectivas vazões de ar: A) 5 ml/h ; B) 10 ml/h ; C) 15 ml/h

Isso é explicado pelo tempo residual que leva para o líquido acumular na garganta. Com o aumento da vazão de ar no escoamento, a bolha gerada aumentará pois vai escoar uma maior quantidade de ar por segundo e, como a

vazão de líquido continua a mesma, tem-se menos bolhas formadas no mesmo intervalo de tempo. Não há líquido suficiente pro *snap-off* ocorrer da mesma forma.

O passo seguinte dos experimentos foi mapear o mecanismo de *snap-off* para diferentes interfaces, com o objetivo de identificar os limites desse processo na garganta do dispositivo. Outro fator observado foi como a complexidade da interface alterava o mecanismo de quebra. Esse mapa mostrou que para uma interface mais complexa, o *snap-off* ocorreu com mais facilidade. Esse mapeamento foi realizado padronizando uma vazão de ar e variando as vazões de líquido, como mostra a figura 4.2. Lembrando que comparou-se um escoamento bifásico com a fase líquida molhante e a fase gasosa não-molhante.

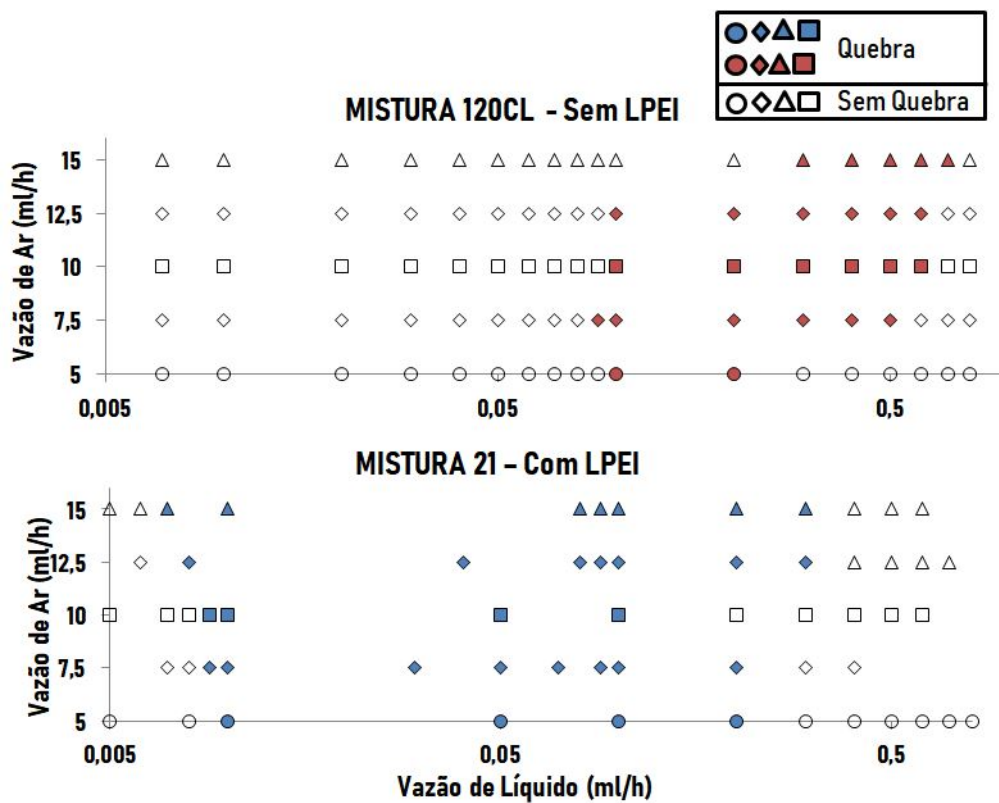


Figura 4.2: Mapa do mecanismo de *snap-off* com diferentes vazões para uma interface mais simples (A) e para uma interface viscoelástica (B)

O mapa da figura anterior representa a janela de *snap-off* para diferentes composições de fluidos nas mesmas condições de vazão. Os limites inferiores representam os primeiros pontos observados de quebra na garganta. Os limites superiores representam o fim desse mecanismo nessa região, mas outro processo de quebra ocorria antes mesmo de chegar na constricção, gerado pela instabilidade da bolha. Ou seja, a bolha longa já escoava "quebrada" na garganta.

O número de capilaridade, como mencionado na seção 2 deste trabalho, é uma função que depende da viscosidade, da velocidade e da tensão interfacial

dos fluidos envolvidos. Para calcular as velocidades dos fluidos que escoam de forma simultânea no capilar era preciso saber as área que o escoamento acontecia para ambos os fluidos. A forma mais apropriada de analisar as velocidade do líquido seria usando o conceito de saturação dos fluidos no escoamento. Dessa forma, desenvolveu-se um cálculo para a saturação e assim chegar a essa velocidade de forma teórica e aplica-la na prática.

Partindo de hipóteses simples de escoamento laminar de um fluido dentro de um tubo e fluido newtoniano, a saturação de ar em relação ao escoamento total dos dois fluidos está demonstrado na equação 4-1, desenvolvida no Apêndice A:

$$S = \frac{-(1 + \beta) + \sqrt{1 + \alpha\beta}}{\alpha - (\beta + 2)} \quad (4-1)$$

Onde:

$$\begin{cases} \beta = \frac{Q_G}{Q_L} - \text{Razão de Vazões} \\ \alpha = \frac{\mu_L}{\mu_G} - \text{Razão de Viscosidades} \end{cases}$$

Dessa forma, a velocidade do líquido para o cálculo do número de capilaridade (equação 2-3) pode ser descrita de acordo com a equação 4-2 abaixo:

$$U(R_L) = \frac{4Q_L}{\pi R_T^2(1 - S)} \quad (4-2)$$

Conforme a figura abaixo, a vista frontal do escoamento possui basicamente esse formato:

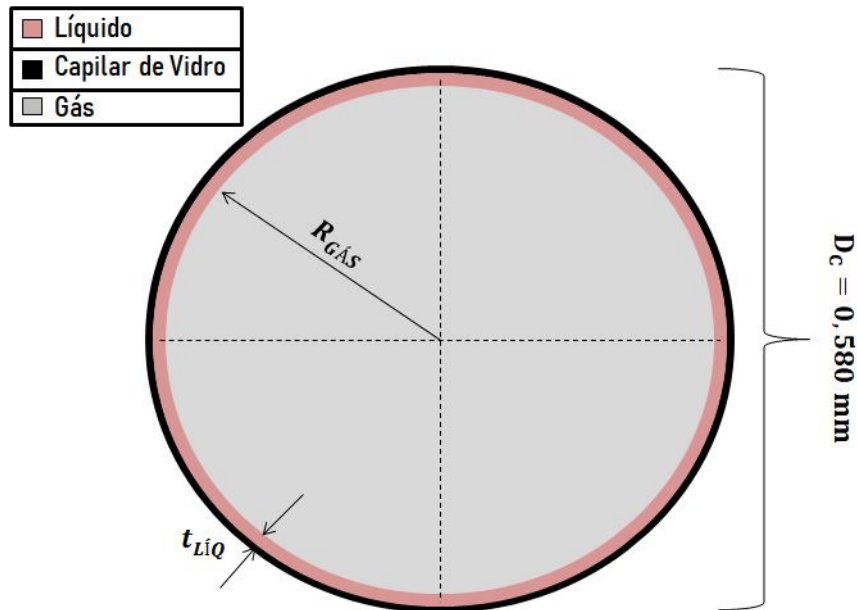


Figura 4.3: Ilustração da distribuição de fases no capilar.

Comprovando as indagações de Tsai [13] e Gauglitz [14], existe uma faixa de capilaridade para qual acontece o *snap-off* e está representado na figura 4.4 a seguir. Segundo eles, caso o filme contínuo escoasse lentamente, sua espessura seria bem delgada e não geraria a instabilidade precursora da quebra e se o escoamento for muito rápido, não haveria tempo residual suficiente para o acúmulo de fluido contínuo na garganta.

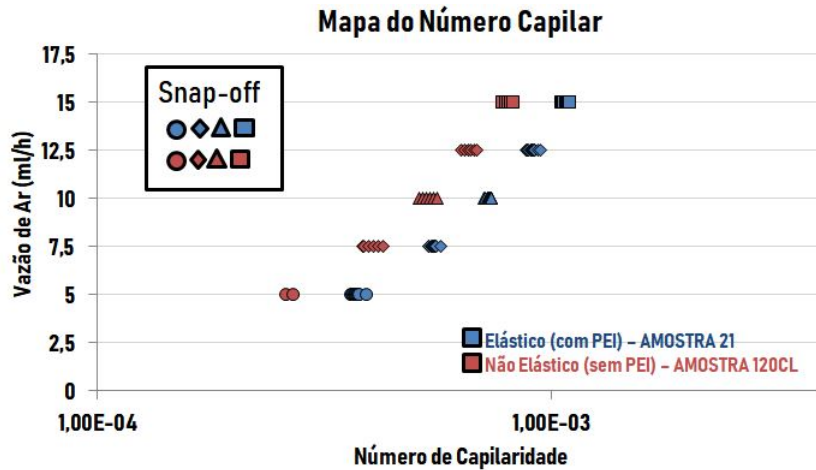


Figura 4.4: Faixa de capilaridade ótima para o mecanismo de *snap-off* para essas misturas

Fora dessa faixa, não ocorre *snap-off* para os fluidos envolvidos. Esses dois perfis são uma segunda interpretação para o mapeamento da figura 4.2 só que agora com os parâmetros de capilaridade levados em consideração, como a viscosidade do líquido, sua velocidade e tensão interfacial. Para uma faixa capilar entre $2,60 \cdot 10^{-4} \leq Ca \leq 8,23 \cdot 10^{-4}$ da mistura não elástica, houve o *snap-off*. Enquanto que na mistura elástica essa faixa foi deslocada para $3,62 \cdot 10^{-4} \leq Ca \leq 1,10 \cdot 10^{-3}$.

Outro objetivo desse trabalho era diferenciar o comportamento da interface dos fluidos durante o processo de *snap-off*. Para isso os programas *ImageJ* e *Photron Fastcam Viewer* (10000 quadros por segundo) foram utilizados. O foco foi comparar o perfil da espessura de filme até o momento do *snap-off*, sob as mesmas condições de vazão de ar e líquido, e analisar as diferenças. A tabela 4.1 mostra os valores de vazão que quebraram para ambas as interfaces, estando em comum para se estudar o perfil de quebra.

Vazão de Ar (ml/h)	Vazão de Líquido(ml/h)
15	0,3

Tabela 4.1: Vazões comuns para o snap-off ocorrer escoando com ambas misturas

Os testes aconteceram para escoamentos diferentes: um com ar e surfactante, e outro nas mesmas condições porém com a adição de um polímero na mistura (o resultado desse processo será comentando mais a frente).

Mas antes, vale ressaltar que a tensão interfacial de ambos os fluidos é similar, sendo o fator viscoelástico o diferencial desses testes. A igualdade de tensão interfacial demonstra que a diferença é justamente o comportamento elástico da mistura 21. Portanto, era preciso calcular do módulo elástico atuando durante o processo de quebra da bolha (seção 3.1.2.2) e que será realizado mais à frente.

A tabela 4.2 abaixo mostra as características das misturas envolvidas, seus parâmetros e os valores de algumas das forças que estão atuando na interface.

Força e Característica	Mistura 120CL	Mistura 21	Ar
ρ (g/ml)	0,9965	0,9982	$1,18 \cdot 10^{-3}$
μ (mPa.s)	0,907	1,223	$17,2 \cdot 10^{-3}$
σ (mN/m)	38,1	35,3	-

Tabela 4.2: Forças e parâmetros das misturas que serão utilizadas durante essa seção.

As tensões que estão relacionadas à mistura estão relacionadas às interfaces mistura-ar, por isso não há valor para a tensão na coluna do ar.

Um ponto importante é a questão da maturação da interface. Isso seria dado pelo tempo que o escoamento leva desde a formação da interface (quando o líquido escoa adjacente ao gás no capilar) até a garganta do dispositivo. Para melhor visualização, a figura 4.5 abaixo mostra a distância entre a produção da interface e a garganta:

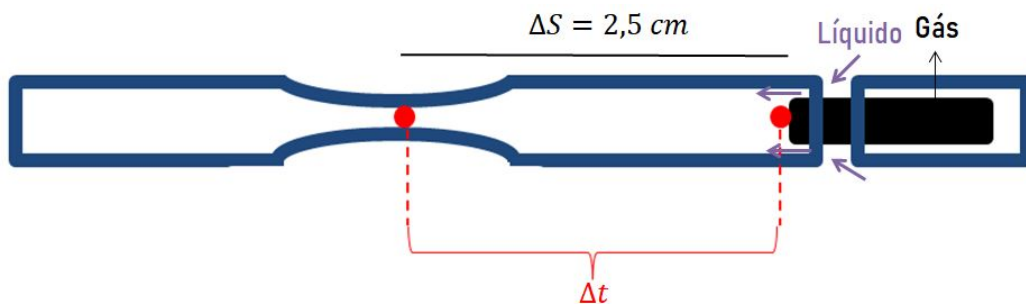


Figura 4.5: Ilustração 2D do dispositivo - Criação da interface ar-mistura

Para cada vazão de líquido na janela de *snap-off*, a sua velocidade média foi calculada. Como a velocidade, da equação 4-2, depende também da vazão de ar, essa foi calculada de forma gradativa. Calculava-se a velocidade média do líquido quando a vazão de ar era 5ml/h até 15ml/h . Dessa forma, o tempo entre a produção da interface até a garganta foi estabelecido, como mostra a figura 4.6 a seguir:

Interface Elástica		
Vazão de Ar (ml/h)	Velocidade Média do Líquido (mm/s)	Tempo (s)
15,00	31,48	0,79
12,50	26,33	0,95
10,00	21,11	1,18
7,50	15,97	1,57
5,00	10,78	2,32

Interface Não Elástica		
Vazão de Ar (ml/h)	Velocidade Média do Líquido (mm/s)	Tempo (s)
15,00	33,63	0,74
12,50	27,74	0,90
10,00	22,49	1,11
7,50	16,88	1,48
5,00	11,14	2,24

Figura 4.6: Os tempo de maturação para cada escoamento.

Sendo assim, o tempo médio para a interface atingir a garganta do dispositivo para ambos os casos, diferenciam-se em centésimos de segundos:

$$\begin{cases} \Delta t_E = 1,36 \text{ s} \\ \Delta t_{NE} = 1,30 \text{ s} \end{cases}$$

De acordo com a caracterização da **mistura 21** (tabelas 3.4 e 3.5) e o tempo total de estudo da maturação da interface elástica, o módulo elástico, de acordo com a figura 3.7 é:

$$E = 46,76 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$$

Portanto, a diferença de velocidades entre as misturas elásticas e não elásticas e, conseqüentemente, dos tempos de escoamento até a garganta pode estar diretamente ligada à atuação polimérica na interface entre os fluidos. Isto significa que as forças viscoelásticas estão surtindo um efeito estabilizador na interface, atrasando o escoamento devido aos componentes elásticos que retardam o fluxo das fases. Caso existisse tempo suficiente (entre a produção da interface gás-líquido) para o polímero se difundir na interface e alcançar todo o seu potencial elástico ($E = +150 \text{ mN/m}$), visto na seção 3.1.2.2, de fator essa diferença iria aumentar.

Perfil da figura 4.7 é resultado de uma bolha longa (infinita) escoando através do capilar. Porém, a câmera de alta velocidade só era capaz de filmar o processo de 3 quebras consecutivas dessa bolha devido à resolução e a quantidade de quadros por segundo desejado durante o filme. Desse modo os perfis aqui traçados representam os valores médios das espessuras do filmes, da fase dispersa, durante o *snap-off* das 3 bolhas menores geradas. Lembrando que essas espessuras foram medidas no programa *ImageJ*. O diâmetro da garganta era de $D_G = 225\mu m$ como já foi mencionado na seção 3.2. Portanto, a espessura do filme de bolha iniciaria com esse diâmetro de bolha (comprimida) até seu rompimento (o valor negativo no tempo só demonstra que o final da quebra seria no tempo 0)

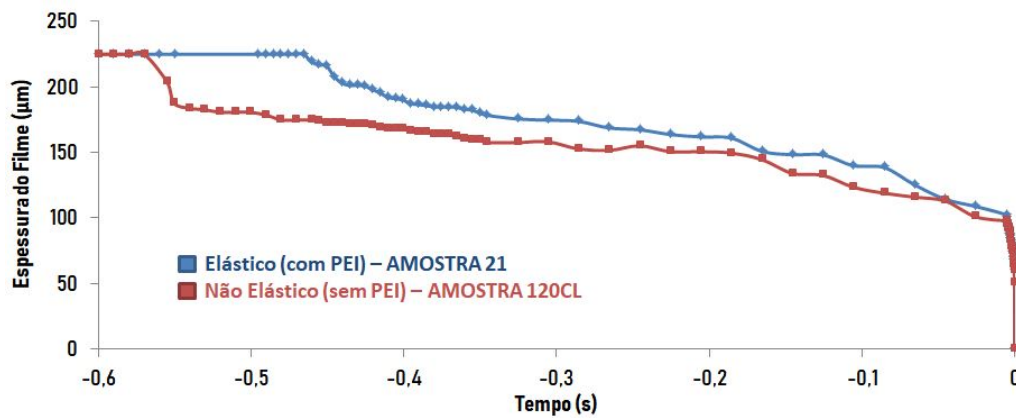


Figura 4.7: Perfil da espessura para misturas com e sem polímero.

Comparando os dois perfis (figura 4.7) percebe-se que há claras diferenças entre eles, mas nenhuma diferença gritante. Segundo Hoyer *et al.* [10], espera-se que o perfil da mistura 120CL possua um comportamento bem mais rígido pois a composição molecular, dessa interface mais pura, não possuiria forças suficientes capazes de esticar esse filme disperso e logo iria se romper. Enquanto que a interface da mistura 21 exerceria componentes elásticos capazes de estender o momento de ruptura, ou seja, teria uma maior capacidade de absorver impacto, atrasando o momento de quebra da bolha. Portanto, a ideia seria observar essa teoria na prática, mas não foi exatamente isso que ocorreu.

Nota-se que, para o perfil elástico, houve um acúmulo mais lento de líquido na garganta, ou seja, a primeira deformação na interface da bolha infinita demorou mais pra acontecer em relação à interface não elástica, o que já pode ser interpretado como uma influência das forças viscoelásticas da mistura 21. Porém, ao longo do acúmulo de líquido na garganta não houve grandes mudanças de comportamento entre as interfaces. A estrutura do perfil 120CL que seria mais rígida e que iria romper de forma mais rápida, obteve

um comportamento parecido com o perfil elástico e o tempo do mecanismo de *snap-off* também foi um pouco mais rápido.

Gaugltiz *et al.* [14] teorizou o tempo de quebra adimensional (t_b) como uma função $f(\mu, R, \sigma)$ do tempo característico ($t^* = \mu R_x / \sigma$) da seguinte forma:

$$\tau_b = \frac{t_b}{3\mu R_x / \sigma} = f\left(\frac{\mu U_T}{\sigma}, \frac{\mu}{(\rho \sigma R_x)^{1/2}}\right) \quad (4-3)$$

Onde ainda existiria uma razão (γ) do raio variável (R_x) pela velocidade característica do filme de líquido (U^*). Esse raio varia desde seu maior valor (raio do tubo) até o seu menor valor (raio da garganta). Como visualizou-se a quebra no ponto mínimo de raio variável, então vamos assumir esse valor como o raio da garganta ($R_x = R_G$). Dessa forma temos a razão:

$$\gamma = \frac{R_G}{\sigma / \mu} \quad (4-4)$$

Hammond *et al.* [17] demonstrou que o tempo do escoamento do filme de líquido ao longo do capilar é proporcional ao inverso do quadrado do número de capilar nas regiões do tubo, da seguinte forma:

$$\tau_b = Ca_T^{-2} \quad (4-5)$$

Essas demonstrações proporcionam uma ideia de tempo de quebra adimensional que poderia ser utilizada como forma de comparação entre os resultados experimentais. Logo, os resultados desse equacionamento estão demonstrados na tabela 4.3 , abaixo:

Variável	Não Elástico	Elástico
t^*	2,68.10 ⁻⁶	3,89.10 ⁻⁶
Ca	7,82.10 ⁻⁴	1,13.10 ⁻³
τ_b	1,63.10 ⁶	7,79.10 ⁵
t_b	13,16	9,50

Tabela 4.3: Valores adimensionais das variáveis do tempo de quebra (t_b).

Observando os valores do tempo de quebra adimensional percebe-se que o resultado foi um pouco maior para a interface não elástica. No entanto, nesse equacionamento não está proposto o fator elástico mencionado por Hoyer [10], que equacionou esse problema analiticamente e encontrou resultados satisfatórios para a ideia inicial de estabilização da interface e de maior tempo de quebra para interfaces complexas.

Devido à complexidade do problema e pela limitação de referências bibliográficas do assunto o fator elástico nesse trabalho não foi incluído, já que não seria correto simplesmente acrescentar esse fator, pois é um problema bem mais complicado do que apenas somar à tensão interfacial do escoamento.

Seria necessário uma formulação para resolvê-lo. Portanto, é provável que teoricamente o tempo adimensional de quebra elástica seja de fato maior.

Os resultados experimentais conseguiram demonstrar, até certo ponto, coerência com a literatura pesquisada. Para a interface complexa, realmente há um atraso para o início do acúmulo de líquido residual na garganta em relação à interface simples, podendo ser uma característica do maior grau de estabilização dessa mistura elástica. No entanto, o aumento gradual da fase de líquido nessa região não se mostrou muito diferente para as duas interfaces.

O comportamento mais rígido da interface pura não foi observado, apenas um tempo de *snap-off* maior em relação à interface complexa. Dessa forma, o tempo adimensional de quebra confirmou esse menor tempo para a interface simples mas sem estar incluído o fator elástico de quebra.

O perfil da figura 4.7 é resultado das medições de espessura do filme ao longo do tempo, no programa *ImageJ*, coletando-a quadro por quadro para, assim, traçar o perfil estudado. Vale lembrar que adotou-se o tempo 0 como o final do teste, consequentemente os valores de tempo estão negativos.

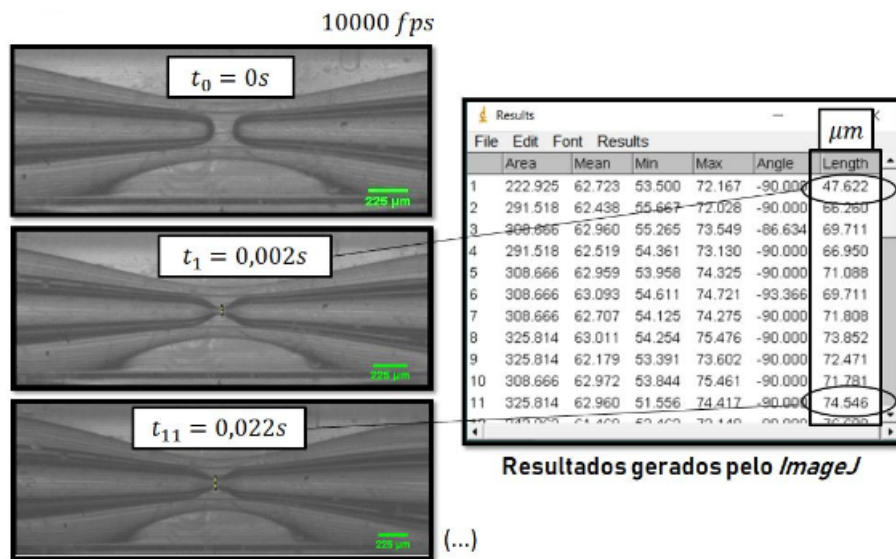


Figura 4.8: Processo de captação das imagens e medição da espessura no programa *ImageJ*.

Segundo Hoyer *et al.* [10], a interface elástica possui um efeito estabilizador já que atrasa o acúmulo residual de líquido na garganta, e consequentemente, leva mais tempo para ocorrer o *snap-off*. Os resultados mostraram que o tempo de acúmulo residual na garganta foi mais rápido para a interface mais simples, porém o início do acúmulo residual na garganta levou um tempo maior para a interface elástica.

4.2

Snap-off de bolhas monodispersas

Como foi descrito na seção experimental, as bolhas monodispersas eram produzidas e armazenadas em mangueiras (figura 4.9). Os diâmetros delas variavam de acordo com a vazão de líquido imposta ao escoamento pois quanto maior esse valor, menor era tamanho de bolha produzida. Como os dispositivos foram construídos com capilares de gotas grandes (nomenclatura para auxiliar o operador durante a sua construção), havia um limite de tamanho ao qual não se conseguiu diminuir o diâmetro da bolha produzida.

O armazenamento das bolhas tinha como objetivo gerar tempo suficiente para polímero, da solução 21, difundir à interface dos fluidos, amadurecendo-a, e comparar o *snap-off*, caso houvesse, de bolhas recém produzidas com aquelas já envelhecidas sob as mesmas condições geométricas.

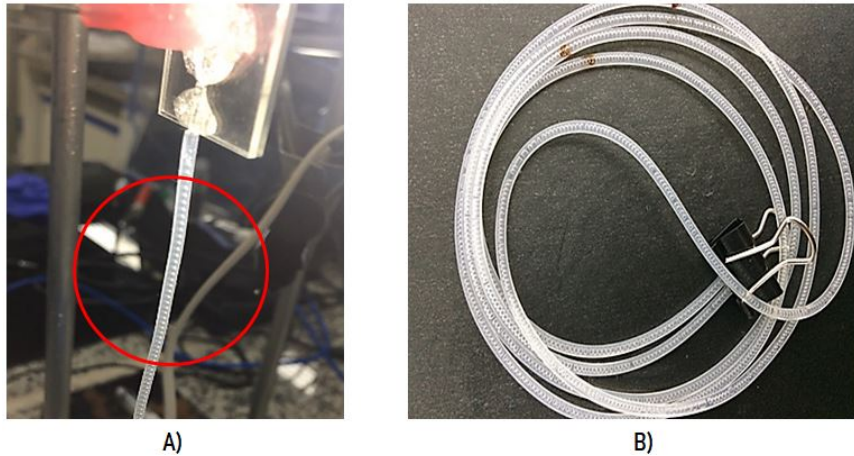


Figura 4.9: Maturação das bolhas: A) Produção; B) Armazenamento

A tabela 4.4 a seguir relaciona as vazões com o diâmetro das bolhas monodispersas produzidas e se houve, ou não, *snap-off* para cada caso. Lembrando que a vazão de ar foi nula para esse tipo de procedimento e as medidas do diâmetro eram realizadas em microscópio.

Vazão de Líquido (ml/h)	Diâmetro (μm)	<i>Snap-off</i>
1,0	± 1205	Não
2,0	± 1050	Não
3,0	± 922	Não
4,0	± 820	Não
5,0	± 710	Não

Tabela 4.4: Testes de *snap-off* para bolhas monodispersas.

Ao mesmo tempo em que era armazenado na mangueira, era possível coletar algumas das bolhas produzidas e medir os seus tamanho, podendo

verificar se elas eram de fato monodispersas ou não. A realização das medições dos diâmetros foram feitas no microscópio Omax, como mostra a figura 4.10 a seguir:

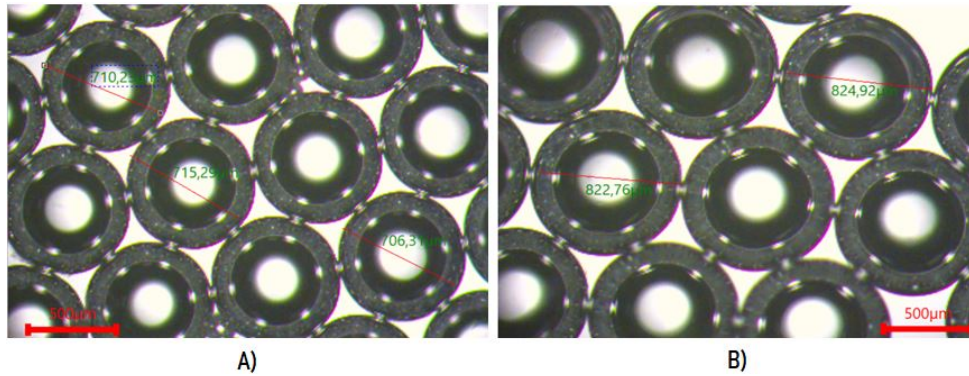


Figura 4.10: Resultado da produção de bolhas monodispersas para as vazões de A) 5 ml/h e B) 4 ml/h. Fotos tiradas no microscópio *Omax*.

Tanto para as bolhas recém produzidas quanto para as mais velhas não houve *snap-off* (mostrado na tabela 4.4). Por isso, foram realizadas tentativas de escoar essas bolhas em um capilar com garganta (fora do dispositivo) com uma relação capilar-garganta maior que 2:1 (figura 4.11). Porém, não houve sucesso.

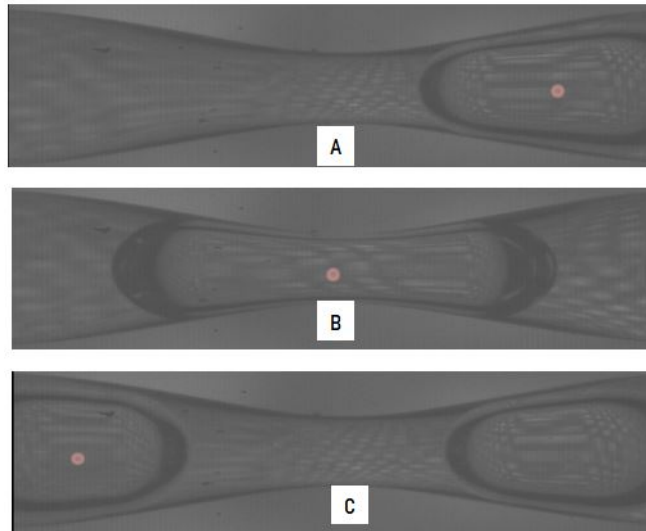


Figura 4.11: Bolhas com interfaces viscoelásticas maduras escoando (A) através de um capilar com garganta (B) para uma relação capilar-garganta de 3:1, sem sucesso de *snap-off* (C).

Estes testes, portanto, foram incapazes de produzir o resultado de *snap-off* esperado. Isso é consequência do tamanho da bolha, da relação capilar-garganta e principalmente do tempo de formação do colar de fase contínua, quando não houve tempo suficiente para o acúmulo dessa fase e,

consequentemente, não gerou descontinuidades no processo, acarretando na falha de *snap-off* de bolhas monodispersas.

4.3

Quebra de superfície e secagem das misturas

Como já falado na seção experimental, esse teste baseou-se em motivação diferente do tema principal do trabalho porém é um complemento para analisar o processo de estabilização na interface de revestimento do líquido. Seguindo o procedimento experimental para os três fluidos no dispositivo criado com uma placa côncava, os tempos médios para a quebra da interface estão exibidos na figura 4.12. Já o processo de quebra é mostrado na figura 4.13.

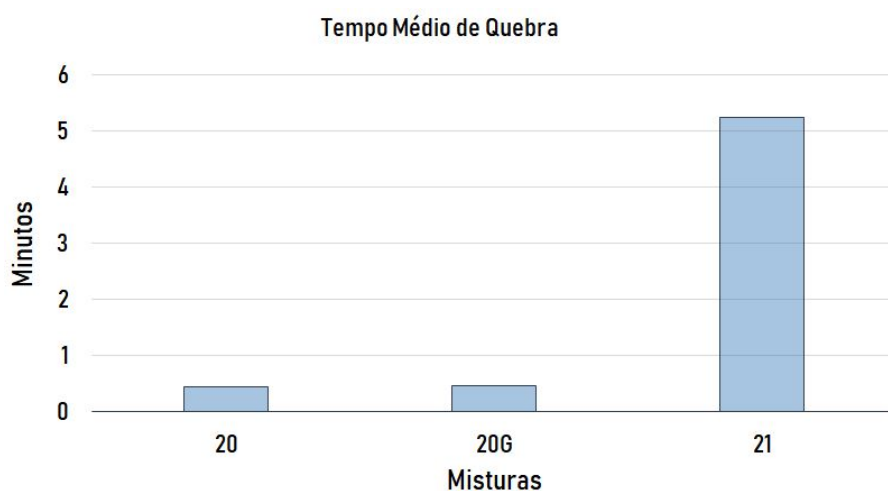


Figura 4.12: Resultado do tempo de quebra.

Foram realizados cinco testes para cada mistura. Como resultado, percebe-se que o tempo de quebra para a mistura 21 (que contém o polímero) demorou um tempo muito maior em relação às outras duas misturas. Isso pode significar que essa interface viscoelástica ajuda no processo de estabilização de recuperação de óleo, por exemplo. A quebra mais lenta, para esse tipo de substância, demonstra que não houve defeito imediato na película do substrato.

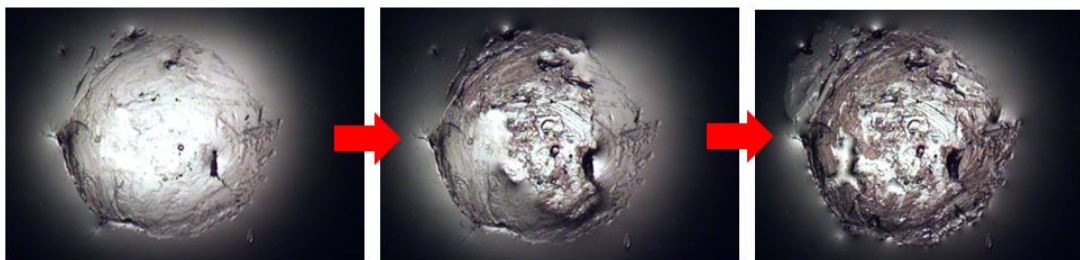


Figura 4.13: Processo de quebra na placa côncava hidrofóbica.

Vale ressaltar que os parâmetros dos fluidos de testes se encontram nas tabelas 3.5 e 3.4. A tensão interfacial dos fluidos, para o tempo total de teste, encontra-se na figura 4.14. Como complemento ao teste de quebra, o objetivo era analisar o fluido no "pós quebra" e como se dá a evaporação de uma superfície viscoelástica com essas características.

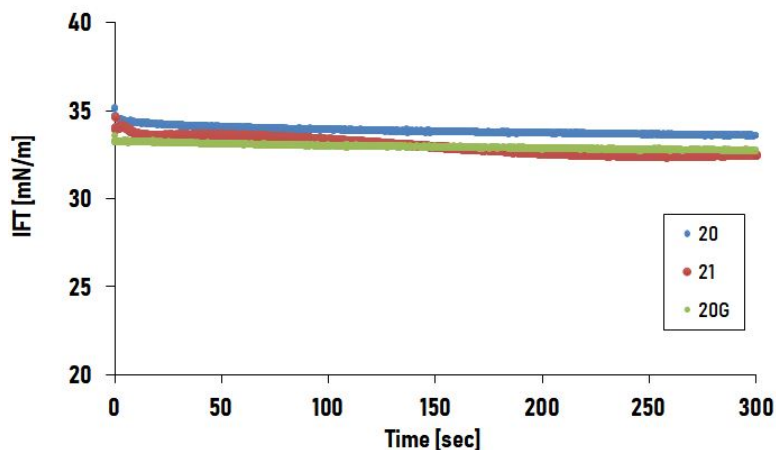


Figura 4.14: Perfil de tensão interfacial.

Os resultados de evaporação, da figura 4.15 abaixo, mostram que a mistura que mais sofreu perda de massa durante o período de teste foi a amostra 20G, que continha glicerina. O fato de adicionar-se agentes viscoelásticos (com essas características) à mistura não parece estar afetando significativamente esse processo. Isso é bom, pois os agentes que estabilizam a superfície no teste de quebra não parecem estar influenciando na perda de massa no líquido.

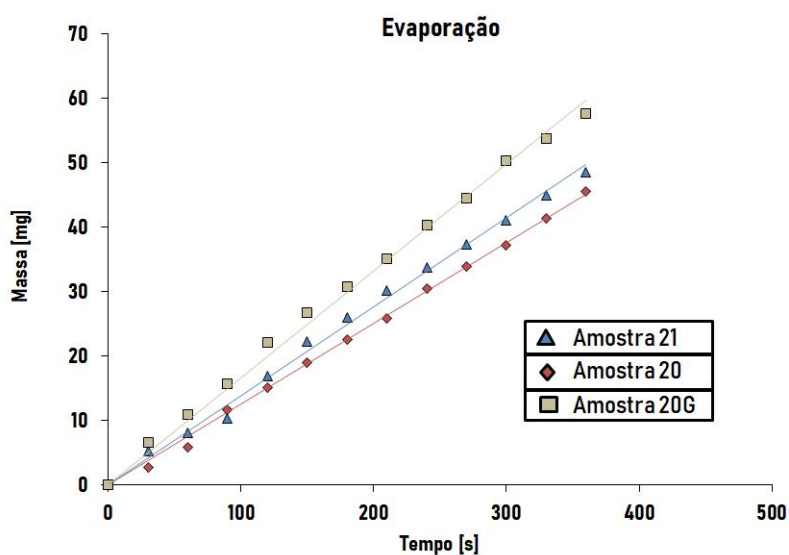


Figura 4.15: Evaporação das misturas.

5

Conclusão

Neste trabalho foram conduzidos experimentos em dispositivos microfluídicos como forma de simular o escoamento de bolhas com interfaces complexas através de uma garganta de poro. A geometria utilizada está configurada conforme explicitado na seção 3.2. A razão de raios (2:1) entre o poro e a garganta foi baseada na literatura que mostrava que essa relação seria a razão mínima para um possível sucesso de *snap-off*. Foi visto que existe uma gama de fatores físicos que influenciam esse mecanismo de quebra na garganta mas nem todos eles foram abordados nesse trabalho.

Os resultados conseguiram mapear a janela de *snap-off* e o número de capilaridade ótimo para o sucesso de quebra nas condições em que os testes foram feitos. O mapa mostrou que as interfaces complexas iniciaram as quebras com vazões menores em relação às simples. No entanto, a reinterpretação do mapa mostra que, mesmo para vazões mais baixas, o número de capilaridade é maior para a interface elástica, mostrando que a natureza dos fluidos também influencia nesse estudo e que nem sempre altas vazões são garantias de quebras. Vale ressaltar que os limites superiores das quebras representam os últimos valores aos quais se têm o *snap-off* na garganta do capilar. Caso ultrapassasse esse valor, a instabilidade do escoamento geraria a quebra muito antes da contração.

Foi estudado também que o tempo de escoamento da bolha, desde a produção da interface no início do tubo até a garganta, foi um pouco maior para interfaces elásticas visto que as forças viscoelásticas estão produzindo um efeito estabilizador nessa interface, retardando o fluxo das fases. Além disso, estudou-se do perfil de espessura do filme de fase dispersa durante o mecanismo de *snap-off* e concluiu-se que o começo da descontinuidade é retardado para uma interface complexa pelo mesmo princípio dito anteriormente por causa dos componentes viscoelásticos que estão atuando. Porém, a partir do momento de início da descontinuidade até o rompimento da bolha, os perfis não se comportaram de maneiras muito diferentes. Era esperado que o perfil não elástico possuísse um comportamento mais rígido do que foi apresentado enquanto que o perfil complexo se mostraria mais elástico durante a sua quebra, o que prolongaria o rompimento da interface e, conseqüentemente, levaria um tempo maior para a quebra. No entanto, o tempo de *snap-off* (desde o início do acúmulo de líquido até a quebra) para a interface mais simples foi mais lenta. Um dos fatores que influenciaram esse perfil, é o fato de não ter existido

tempo o suficiente para o polímero se difundir na interface, resultando também no baixo valor de elasticidade ($E = 46,76 \text{ mN/m}$) se comparado com todo o seu potencial ($E = +150 \text{ mN/m}$), mostrado na seção experimental da seção 3.1.2.2. Caso esse potencial fosse alcançado, teríamos um perfil mais elástico para a quebra de interface complexa, podendo retardar o *snap-off*.

O objetivo de analisar as quebras de bolhas para as pequenas e monodispersas não foi bem sucedido, devido à fatores humanos, da própria natureza dos fluidos e principalmente pela geometria (dos dispositivos) analisada para esses diâmetros de bolhas testados, que não eram suficientes para gerar acúmulo de líquido na garganta e por isso não quebraram.

Baseando-se na literatura, seria necessário acrescentar um fator elástico ao equacionamento proposto. Mas, pelo menos para essas misturas, o perfil elástico da complexa não foi totalmente visível, devido aos fatores mencionados acima. Como forma de acrescentar à pesquisa foram realizados teste de quebra e de secagem para as mesmas misturas envolvidas, visando determinar a estabilidade de uma interface e o quanto de massa iria ser perdido durante o processo. Concluiu-se que a mistura viscoelástica polimérica possui substâncias que realmente são capazes de estabilizar as superfícies sem secar de forma rápida. Para garantir esses resultados, seria necessário repeti-los com maiores tempos de testes.

5.1

Sugestões para Trabalhos Futuros

Um dos principais fatores que gostaria de ter acrescentado nessa pesquisa seria alterar a molhabilidade dos capilares envolvidos de forma hidrofílica, para o mesmo estar mais suscetível ao escoamento de líquido e, conseqüentemente, ao *snap-off*. Por não ter sido tratado durante a fabricação dos dispositivos, de fato o perfil de quebra poderia ter sido diferente. Outra ideia que tentou ser aplicada seria a de aumentar a relação de diâmetro do tubo com o diâmetro da garganta, com uma relação maior que 2 : 1. O equipamento puller utilizado para fabricar as gargantas limitou-se nessa relação, pois caso fosse aumentado o capilar fraturava e rompia. Além disso, seria interessante estudar a pressão nesse caso no processo de *snap-off*. O fato de se ter dispositivos com maiores capilares para a simulação, poderia influenciar no sucesso de quebra para as bolhas monodispersas produzidas, o que não ocorreu nesse trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] JL Salager, J Bullón, A Pizzino, M Rondón-González, L Tolosa, and P Somasundaran. Emulsion formulation engineering for the practitioner. *Encyclopedia of surface and colloid science*, 1(1):1–6, 2010.
- [2] Hansel Comas-Rojas, Eduardo Aluicio-Sarduy, Simón Rodríguez-Calvo, Aurora Pérez-Gramatges, Stephen J Roser, and Karen J Edler. Interactions and film formation in polyethylenimine–cetyltrimethylammonium bromide aqueous mixtures at low surfactant concentration. *Soft Matter*, 3(6):747–753, 2007.
- [3] Tom Frising, Christine Noik, Christine Dalmazzone, Yannick Peysson, and Thierry Palermo. Contribution of the sedimentation and coalescence mechanisms to the separation of concentrated water-in-oil emulsions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29(6):827–834, 2008.
- [4] John W Mitchell, Philip J Pritchard, Alan T McDonald, Robert W Fox, and John W Mitchell. *Fox and McDonald's Introduction to Fluid Mechanics*. Wiley, 2015.
- [5] TJ Peña, MS Carvalho, and V Alvarado. Snap-off of a liquid drop immersed in another liquid flowing through a constricted capillary. *AIChE journal*, 55(8):1993–1999, 2009.
- [6] J Ratulowski and HC Chang. Snap off at strong constrictions-effect of pore geometry. In *ACS Symposium Series*, volume 373, pages 282–294. AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036, 1988.
- [7] WL Olbricht and LG Leal. The creeping motion of immiscible drops through a converging/diverging tube. *Journal of fluid mechanics*, 134:329–355, 1983.
- [8] William R Rossen. Snap-off in constricted tubes and porous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 166(1-3):101–107, 2000.
- [9] JG Roof et al. Snap-off of oil droplets in water-wet pores. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 10(01):85–90, 1970.
- [10] P Hoyer, V Alvarado, and MS Carvalho. Snap-off in constricted capillary with elastic interface. *Physics of Fluids*, 28(1):012104, 2016.
- [11] Kevin T Chambers and CJ Radke. Capillary phenomena in foam flow through porous media. *Interfacial Phenomena in Oil Recovery*, 1990.

- [12] Olivier Amyot. *Contribution à l'étude des écoulements diphasiques à travers un contact rugueux*. PhD thesis, Poitiers, 2004.
- [13] TM Tsai and Michael J Miksis. Dynamics of a drop in a constricted capillary tube. *Journal of Fluid Mechanics*, 274:197–217, 1994.
- [14] PA Gauglitz, CM St. Laurent, and CJ Radke. Experimental determination of gas-bubble breakup in a constricted cylindrical capillary. *Industrial & engineering chemistry research*, 27(7):1282–1291, 1988.
- [15] Louise Helene Sjøgaard Jensen, C Loussert, Anna Frisenfeldt Horn, Charlotte Jacobsen, Nina Skall Nielsen, BM Humbel, and Andy Horsewell. Ultra structure of oil-in-water emulsions-a comparison of different microscopy- and preparation methods. In *Scandem 2013-Annual Meeting of the Nordic Microscopy Society*, 2013.
- [16] David Cuthiell, Kirk Green, Ross Chow, Gerald Kissel, Clare McCarthy, et al. The in situ formation of heavy oil emulsions. In *SPE International Heavy Oil Symposium*. Society of Petroleum Engineers, 1995.
- [17] PS Hammond. Nonlinear adjustment of a thin annular film of viscous fluid surrounding a thread of another within a circular cylindrical pipe. *Journal of fluid Mechanics*, 137:363–384, 1983.

A

Velocidade de Líquido para o Escoamento Bifásico em um Tubo

Pelo balanço de forças de um elemento de, de raio r temos:

$$\Delta P = \frac{2L}{R_T} \tau(r) \quad (i)$$

E assumindo um fluido newtoniano:

$$\tau = -\mu(r) \frac{dU}{dr} \quad (ii)$$

Mesclando (i) e (ii) temos :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{-2\mu(r)}{r} \frac{dU}{dr}$$

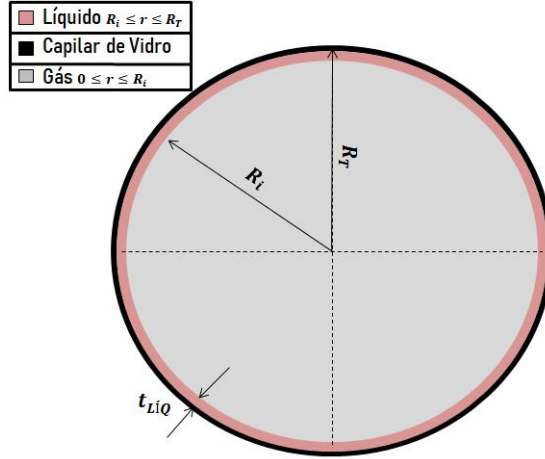


Figura A.1: Distribuição das fases no capilar cilíndrico.

Onde:

$$\begin{cases} du = \frac{-\Delta P}{L} \frac{1}{\mu(r)} \cdot r \, dr \\ \mu_G \rightarrow 0 \leq r \leq R_i \\ \mu_L \rightarrow R_i \leq r \leq R_T \end{cases}$$

$$p/ \quad 0 \leq r \leq R_i$$

$$U_1(r) = \frac{-\Delta P}{4\mu_G L} r^2 + C_1$$

$$p/ \quad R_i \leq r \leq R_T$$

$$U_2(r) = \frac{-\Delta P}{4\mu_L L} r^2 + C_2$$

As constantes C_1 e C_2 podem ser resolvidas com as seguintes condições de contorno:

$$\begin{cases} U_2(R_T) = 0 \\ U_1(R_i) = U_2(R_i) \end{cases}$$

Logo, as velocidades do gás e do líquido durante o escoamento ficam da seguinte forma:

$$U_1(r) = \frac{-\Delta P R_T^2}{2L} \left(\frac{(r/R_T)^2 - (R_i/R_T)^2}{\mu_G} + \frac{1 - (R_i/R_T)^2}{\mu_L} \right)$$

$$U_2(r) = \frac{-\Delta P R_T^2}{2\mu_L L} (1 - (r/R_T)^2)$$

Sabendo que a saturação é uma relação do volume de um fluido em relação ao total de volume que está escoando, temos a saturação de gás na seguinte forma:

$$S = \frac{V_{fluido}}{\phi V_{total}}$$

Como o volume poroso é o mesmo do volume total do capilar de vidro, então a saturação fica na forma:

$$S = \frac{A_i}{A_T} = \frac{\pi R_i^2}{\pi R_T^2} = \left(\frac{R_i}{R_T} \right)^2$$

Integrando a velocidade para encontramos a vazão ficamos com as vazões de gás e líquido da seguinte forma:

$$Q_G = \int_0^{R_i} U_1(r) 2\pi r dr = \left(\frac{\pi \Delta P}{8L} \right) R_T^4 \left(\frac{S^2}{\mu_G} + \frac{2}{\mu_L} (1 - S) S \right)$$

$$Q_L = \int_{R_i}^{R_T} U_2(r) 2\pi r dr = \left(\frac{\pi \Delta P}{8L} \right) R_T^4 \left(\frac{1 - S}{\mu_L} \right)$$

Igualando as duas equações ficamos com:

$$\frac{S^2}{\mu_G} + \frac{2}{\mu_L} (1 - S) S = \beta \frac{1}{\mu_L} (1 - S)^2$$

Onde:

$$\begin{cases} \beta = \frac{Q_G}{Q_L} \\ \alpha = \frac{\mu_L}{\mu_G} \end{cases}$$

E com as devidas simplificações vamos ter:

$$(\alpha - (2 + \beta))S^2 + 2(1 + \beta)S - \beta = 0$$

Logo, a saturação de gás é:

$$S = \frac{-(1 + \beta) \pm \sqrt{1 + \alpha\beta}}{\alpha - (\beta + 2)}$$

Sendo assim, a velocidade do líquido vai ser:

$$Q_L = \frac{\pi R_T^2}{4} (1 - S) U(R_i)$$

$$U(R_i) = \frac{4Q_L}{\pi R_T^2 (1 - S)}$$