



**REOLOGIA DE EMULSÕES DE GOTAS POLARES
SUJEITAS A CISALHAMENTO E CAMPO MAGNÉTICO**

Marcos Fabrício de Souza Aleixo Filho

**Dissertação de Mestrado
Ciências Mecânicas**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

REOLOGIA DE EMULSÕES DE GOTAS POLARES
SUJEITAS A CISALHAMENTO E CAMPO MAGNÉTICO

Marcos Fabrício de Souza Aleixo Filho

Orientador: Francisco Ricardo da Cunha, Ph.D ENM/ UnB

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PUBLICAÇÃO: ENM.DM - XXX.XXX

BRASÍLIA/DF: 31 de janeiro de 2024

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Reologia de Emulsões de Gotas Polares sujeitas a cisalhamento e
campo magnético

Marcos Fabrício de Souza Aleixo Filho

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PAR-
CIAIS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS
MECÂNICAS.

APROVADA POR:

Francisco Ricardo da Cunha, Ph.D ENM/ UnB
(Orientador)

Rafael Gabler Gontijo, Ph.D ENM/ UnB
(Examinadora Interna)

Convidado 2, Gesse Arantes de Roure Neto, Ph.D Universidade do Missouri -
EUA
(Examinadora Externa)

BRASÍLIA/DF, 31 DE JANEIRO DE 2024.

FICHA CATALOGRÁFICA

Completo, S. N.

Reologia de Emulsões de Gotas Polares sujeitas a cisalhamento e campo magnético
[Distrito Federal] 2023.

xvii, 84p. (ENM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2023.

Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília.

Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica.

Palavras-chave:

- | | |
|-----------------------------|------------------------|
| 1. efeito magnetoviscoso | 2. pseudoplasticidade |
| 3. gotas polares | 4. emulsão magnética |
| 5. tensão interfacial | 6. relaxação de tensão |
| 7. viscoelasticidade linear | |
| I. ENM/FT/UnB | II. Título (série) |

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Completo, S. N.(2023). Reologia de Emulsões de Gotas Polares sujeitas a cisalhamento e campo magnético. Dissertação de Mestrado, Publicação ENM.DM - XXX.XXX, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, Distrito Federal, xvii, 84p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Marcos Fabrício de Souza Aleixo Filho.

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO: Reologia de Emulsões de Gotas Polares sujeitas a cisalhamento e campo magnético.

GRAU / ANO: MESTRE / 2023

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Marcos Fabrício de Souza Aleixo Filho

Aos meus pais que sacrificaram muito para que eu tivesse tudo.

“Se desistirmos da luta só porque as chances de vitória são pequenas, onde fica nosso valor? Que nossa motivação seja sempre o que nos leva em frente e não as chances de sucesso.”

(Surfista Prateado - Parábola)

Agradecimentos

Ao professor Francisco Ricardo por toda a orientação e atenção dada durante a pesquisa. Devo também a ele meu crescimento e maturidade no meio acadêmico.

Agradeço aos meus amigos e colegas do grupo Vortex, em especial ao Igor Dal Osto que foi um grande colaborador e amigo durante todo o trajeto do trabalho e me ajudou a manipular maior parte dos aparatos laboratoriais. Grato também ao Yuri Sinzato que me ensinou o uso do tensiômetro e também foi um grande parceiro no início da pesquisa. Aos alunos de iniciação científica, Jeferson e Bruna. A ajuda deles foi muito importante em alguns processos mais exaustivos. Gostaria de tecer agradecimentos aos colegas e amigos Victor Shumyatsky, Leonardo Afonso, Érick Marcelino e Luís Henrique (Wide). Pessoas maravilhosas que foram um apoio emocional nos momentos mais difíceis.

Grato à CAPES pelo suporte financeiro.

Resumo

Reologia de Emulsões de Gotas Polares sujeitas a cisalhamento e campo magnético

Autor: Marcos Fabrício de Souza Aleixo Filho

Orientador: Francisco Ricardo da Cunha, Ph.D ENM/ UnB

Programa de Pós Graduação em Ciências Mecânicas

Brasília, 31 de janeiro de 2024

Nesta dissertação, o comportamento reológico de emulsões de gotas polares é caracterizado experimentalmente através do uso de um reômetro de discos paralelos equipado com uma célula magnética. As emulsões examinadas variam em termos da razão de viscosidades entre o fluido do interior da gota e o líquido circundante. Nesse contexto foram geradas quatro emulsões, cada uma com sua razão de viscosidade definida e diferentes entre si, mas todas com a mesma fração volumétrica de gota (5% v/v). Foram realizados testes estáticos de microscopia para determinação de diâmetro médio das gotas, bem como da polidispersidade. Quando aplicado um campo magnético externo verificou-se também a distribuição de tamanho de cadeias formadas pela agregação de gotas devido as interações dipolares. Três metodologias experimentais foram utilizadas para caracterizar o comportamento reológico das emulsões. A primeira refere-se aos ensaios em regime de cisalhamento permanente na ausência e na presença de campo magnético. Com isso, pode-se examinar o comportamento da viscosidade aparente e da tensão de cisalhamento das emulsões em função da taxa de cisalhamento e da intensidade do campo magnético. Isto permite a descrição do comportamento reológico desses fluidos complexos por modelos de fluidos newtonianos generalizado. Além disso, comparações do comportamento da viscosidade na ausência de campo magnético externo com o modelo de emulsão infinitamente diluída de Taylor são realizadas. A segunda metodologia diz respeito aos ensaios experimentais com escoamentos do tipo transiente, em regime de impulso de deformação na presença de campo magnético. A partir desta análise experimental obtiveram-se, para uma emulsão de razão de viscosidade fixa, suas funções relaxação de tensão dependentes da intensidade de campo magnético externo aplicado. Efetuaram-se o cálculo de seus tempos de relaxação associados.

A terceira metodologia refere-se a testes em cisalhamento oscilatório na presença de campo magnético externo, em regime de viscoelasticidade linear. Dessa metodologia, obtiveram-se os módulos viscoelásticos para uma emulsão polar de razão de viscosidade definida. Tais funções materiais foram obtidas em função da frequência e da intensidade do campo magnético em uma condição de pequenas deformações. Observou-se a existência de modo elástico de cisalhamento quando a emulsão polar é sujeita à presença de campo magnético externo o que indica uma mudança microestrutural induzida por interações dipolares. Nota-se também que a aplicação do campo magnético resulta num efeito elástico do fluido e consequentemente ganho de um memória complexa tendo em vista o espectro de tempo de relaxação observado. Verificações de compatibilidade entre o módulo viscoso e a viscosidade aparente para valores iguais de frequência e taxa de cisalhamento são realizadas e, com base nisso, a primeira diferença de tensões normais é calculada usando a regra de Laun.

Palavras-chaves: efeito magnetoviscoso; pseudoplasticidade; gotas polares; emulsão magnética; tensão interfacial; relaxação de tensão; viscoelasticidade linear.

Abstract

RHEOLOGY OF POLAR DROP EMULSIONS SUBJECTED TO SHEAR AND MAGNETIC FIELD

Author: Marcos Fabrício de Souza Aleixo Filho

Supervisor: Francisco Ricardo da Cunha, Ph.D ENM/ UnB

Master/ PhD in Mechanical Sciences

Brasília, 2023

In this dissertation, the rheological behavior of polar droplet emulsions is experimentally characterized through the use of a parallel disk rheometer equipped with a magnetic cell. The emulsions examined vary in terms of the viscosity ratio between the fluid inside the droplet and the surrounding liquid. In this context, four emulsions were generated, each with its defined viscosity ratio and different from each other, but all with the same droplet volume fraction (5% v/v). Static microscopy tests were carried out to determine the average diameter of the drops, as well as polydispersity. When an external magnetic field was applied, the size distribution of chains formed by the aggregation of drops due to dipolar interactions was also verified. Three experimental methodologies were used to characterize the rheological behavior of the emulsions. The first refers to tests under permanent shear in the absence and presence of a magnetic field. With this, it is possible to examine the behavior of the apparent viscosity and shear stress of emulsions as a function of the shear rate and the intensity of the magnetic field. This allows the description of the rheological behavior of these complex fluids by generalized Newtonian fluid models. Furthermore, comparisons of viscosity behavior in the absence of an external magnetic field with Taylor's infinitely dilute emulsion model are performed. The second methodology concerns experimental tests with transient-type flows, in a deformation impulse regime in the presence of a magnetic field. From this experimental analysis, for an emulsion with a fixed viscosity ratio, its stress relaxation functions were obtained, depending on the intensity of the applied external magnetic field. The associated relaxation times were calculated. The third methodology refers to tests in oscillatory shear in the presence of an external magnetic field, in a regime of linear viscoelasticity. From this methodology,

the viscoelastic moduli were obtained for a polar emulsion with a defined viscosity ratio. Such material functions were obtained as a function of the frequency and intensity of the magnetic field in a condition of small deformations. The existence of an elastic shear mode was observed when the polar emulsion is subjected to the presence of an external magnetic field, which indicates a microstructural change induced by dipolar interactions. It is also noted that the application of the magnetic field results in an elastic effect of the fluid and consequently the gain of a complex memory in view of the observed relaxation time spectrum. Compatibility checks between viscous modulus and apparent viscosity for equal values of frequency and shear rate are carried out and, based on this, the first normal stress difference is calculated using Laun's rule.

Key-words: magneto viscous effect; pseudoplasticity; polar droplets; magnetic emulsion; interfacial tension; stress relaxation; linear viscoelasticity.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos	3
2	FLUIDOS COMPLEXOS	5
2.1	Materiais Viscoelásticos	5
2.2	Fluidos Newtonianos Generalizados	6
2.2.1	Modelo de Ostwald	7
2.2.2	Fluidos de Bingham	8
2.2.3	Modelo de Carreau-Yasuda e Cross	8
2.2.4	Modelo de Sisko	9
2.3	Viscoelasticidade Linear	10
2.3.1	Modelo Constitutivo de Maxwell para Viscoelasticidade Linear	11
2.3.2	Impulso de deformação	12
2.3.3	Cisalhamento oscilatório de pequena amplitude	14
2.4	Correlações empíricas de funções materiais	16
2.4.1	Regra de Cox-Merz	17
2.4.2	Regra de Laun	17
3	AS EMULSÕES	18
3.1	Características relevantes de uma emulsão	18
3.2	Um pouco de fluidos magnéticos	24
3.2.1	Fluidos magnéticos e emulsões	25
3.2.1.1	Gotas polares	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	Materiais e processo de síntese das emulsões	30
4.2	Tensão Superficial	36
4.3	Microscopia	39
4.4	Densímetro	40
4.5	Reômetro	41

4.5.1	Fundamentos de reometria	45
4.5.2	Procedimentos para cisalhamento simples	47
4.5.3	Procedimentos para cisalhamento oscilatório e do tipo impulso	48
4.6	Campo magnético produzido por um ímã permanente	49
5	RESULTADOS DE MICROSCOPIA	53
5.1	Distribuição de tamanhos de gotas	53
5.2	Microscopia com a formação de cadeias	60
6	RESULTADOS REOLÓGICOS	66
6.1	Testes de cisalhamento simples	66
6.1.1	Cisalhamento simples na ausência de campo magnético externo	67
6.1.2	Cisalhamento simples quando aplicado campo magnético externo	70
6.2	Cisalhamento Transiente	85
6.2.1	Cisalhamento oscilatório	86
6.2.1.1	Usando Cox-Merz para determinação da primeira diferença de tensões normais	92
6.2.2	Impulso de Deformação	95
7	CONCLUSÃO	98
7.1	Recomendações para futuras pesquisas	100
	REFERÊNCIAS	102
	APÊNDICES	108
	APÊNDICE A – DADOS GERAIS DO EFH3.	109
	APÊNDICE B – DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS.	110
	APÊNDICE C – DADOS ESTATÍSTICOS DE TAMANHO DE CADEIA DE GOTAS POLARES.	113
	APÊNDICE D – RESULTADOS DE VISCOSIDADE.	117
	APÊNDICE E – NÚMERO DE CAPILARIDADE MAGNÉTICO.	118
	APÊNDICE F – RESULTADOS DE CISALHAMENTO SIMPLES	119
F.1	Razão de viscosidade de 1,4	119
F.2	Razão de viscosidade de 5,8	121
F.3	Razão de viscosidade de 7,8	127

APÊNDICE G – OUTROS RESULTADOS DE CISALHAMENTO OSCILATÓRIO.	129
APÊNDICE H – OUTROS RESULTADOS DE CISALHAMENTO DO TIPO IMPULSO.	133

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Representação gráfica do modelo de Ostwald para os três casos de fluido newtoniano generalizado, destacando-se alguns exemplos observados em pesquisa para o caso de fluido dilatante e pseudoplástico.	7
Figura 2.2 – Representação gráfica dos platoes newtonianos que podem existir entre um regime pseudoplástico. Destaca-se, em um esquema representativo de solução polimérica e emulsão, as etapas da mudança da microestrutura à medida que a intensidade de um escoamento aumenta.	9
Figura 2.3 – Simples esquema representativo do modelo viscoelástico de Maxwell generalizado.	11
Figura 2.4 – (a) Degrau de deformação, (b) Taxa de cisalhamento aplicada (função impulso). Imagem retirada de (PEREIRA; CUNHA, 2020).	13
Figura 3.1 – (a) - Imagem extraída de (BIBETTE, 1993). Geometria semelhante à cristalina para emulsões de ferrofluido concentradas e quando submetidas a campo magnético externo. (b) - Adaptado de (FLORES et al., 1999). Formas características que cadeias de gotas polares podem assumir.	27
Figura 4.1 – Testes preliminares de imiscibilidade em água dos ferrofluidos disponíveis no Laboratório de Microhidrodinâmica e Reologia - MicroReo - VORTEX - Universidade de Brasília. (a) - Mistura dos ferrofluidos APG 1134, APG S10n e APG L11, respectivamente, em água. (b) - Mistura dos ferrofluidos EFH1, EFH3 e APG O27n, respectivamente, em água. (c) - Visão microscópica da mistura do APG S10n em água.	31
Figura 4.2 – Tabela fornecendo viscosidades para mistura de água e glicerina a partir da concentração de glicerina e da temperatura. Reproduzido de (SEGUR; OBERSTAR, 1951)	32
Figura 4.3 – Homogeneizador mecânico da marca IKA (modelo T25 digital) disponível no Laboratório de Microhidrodinâmica e Reologia - MicroReo - VORTEX - Universidade de Brasília. (a) - Destaque do visor digital. (b) - Homogeneizador e uma emulsão pronta depois de misturada.	33

Figura 4.4 – Emulsão de EFH3 misturado em solução de água e glicerina. Razão de viscosidade de aproximadamente 1 e fração volumétrica de 0,1%. (a) - Emulsão como fluido homogêneo. (b) - Microestrutura típica. Aumento de 500 vezes no microscópio óptico modelo BX51 da Olympus. Amostra coletada após dois dias da emulsão em repouso. (c) - Microestrutura da mesma amostra mas aplicado um campo magnético externo, conforme indica a seta vermelha.	34
Figura 4.5 – Microestrutura típica de uma emulsão de gotas polares diluída. Razão de viscosidades próxima de 1 e fração volumétrica de 0,1%. (a) - Microestrutura observada com aumento de 200X no microscópio modelo BX51 da Olympus. (b) - Microestrutura típica com cadeias de gotas polares.	35
Figura 4.6 – (a) - Tensiômetro modelo Lauda TVT2 presente no Laboratório de Microhidrodinâmica e Reologia - MicroReo - VORTEX - Universidade de Brasília. (b) - Formação de uma gota de ferrofluido imersa na mistura de glicerina e água. (c) - Sistema de monitoramento do aparelho que possui ligação com um sistema computacional. (d) - Itens necessários para os testes. Na esquerda tem-se a camisa de banho térmico e à direita a seringa junto com os capilares e a cubeta.	38
Figura 4.7 – Microscópio Olympus BX51 com câmera UC30 e ampliação ocular é 10X. As lentes disponíveis têm ampliação de 2X, 5X, 10X, 20X e 50X.	39
Figura 4.8 – Densímetro Anton Paar modelo DMA38 pertencente ao Laboratório de Microhidrodinâmica e Reologia - MicroReo - VORTEX - Universidade de Brasília.. . . .	41
Figura 4.9 – (a) - Reômetro Anton Paar - modelo Physica MCR 301. (b) - Modelo esquemático.	42
Figura 4.10 – Aparelhos e sistemas suporte para o reômetro. (a) - Sistema de tratamento de ar: (1) - filtro de água com manômetro; (2) - filtro de partículas sólidas; (3) - desumidificador; (4) - filtro de óleo. (b) - Compressor Oil-free MSV6 (Schulz S.A., Brasil). (c) - Banho térmico Ecoline Starredition RE104 (Lauda GmbH, Germany) (d) - Fonte PS-MRD DC (Anton Paar GmbH, Germany).	43
Figura 4.11 – Modelo esquemático do sistema do reômetro. (1) - Compressor; (2) Unidade de filtro de ar; (3) Sistema de controle pneumático; (4) Disco rotativo; (5) Amostra; (6) Banho térmico; (7) Célula magnética; (8) Unidade computacional.	45
Figura 4.12 – Esquema dos discos paralelos sendo R o raio máximo, h o espaçamento dos discos e Ω a rotação.	47
Figura 4.13 – Gaussmeter utilizado para coletar dados de campo magnético. Modelo 5070.	49

Figura 4.14–Foto da configuração experimental para se medir a intensidade de campo magnético gerado por um ímã permanente de acordo com uma distância perpendicular horizontal da posição em que se colocaria a amostra de emulsão.	50
Figura 4.15–Campo magnético produzido por um ímã permanente de NdFeB com geometria retangular. A linha contínua representa o campo calculado pela equação (4.27) e os pontos são dados experimentais obtidos usando-se o Gaussmeter F.W.BELL. Para esse ajuste considerou-se B_r igual a 0,77 Tesla. Os demais parâmetros do ímã são: $a = 20\text{cm}$, $b = 10\text{cm}$ e $L_0 = 1\text{cm}$. Erro experimental corresponde ao erro instrumental de 0,1Gauss, equivalente a 10A/m.	51
Figura 4.16–Figura esquemática da configuração do ímã permanente em relação à amostra de emulsão magnética.	52
Figura 4.17–Foto da configuração dos testes estáticos com ímã permanente.	52
Figura 5.1 – Imagem obtida com o sistema de microscopia óptica da emulsão de gotas polares (sem influência de campo) obtida pelo programa de pós-processamento de imagem do sistema de microscopia pelas qual os diâmetros de gotas eram medidos. As partículas eram selecionadas de forma manual entre as gotas cujo perímetro era delineado com contorno vermelho. Para marcar uma gota para medida de diâmetro eram selecionados três pontos na imagem para definir a circunferência que delimitava o contorno da gota. Nesta imagem pode-se observar a polidispersidade de tamanho de gotas da emulsão com diâmetros variando desde 0,8 a 20 μm . No lado direito inferior apresenta-se uma escala de referência para imagem em tela de 50 micros.	54
Figura 5.2 – Imagem de Microscopia óptica da emulsão de gota polar com razão de viscosidade de aproximadamente 7,8. Fração volumétrica de gotas polares de 5%. Tamanho típico de gota de 3,6 μm . Imagens registradas pelo microscópio óptico modelo BX51 da Olympus.	55
Figura 5.3 – Distribuição de tamanho de gota para emulsão de razão de viscosidade de aproximadamente 7,8. Dados estatísticos coletados: $N_{gotas} = 2212$; Diâmetro Médio = 3,6 \pm 0,4 μm ; Polidispersidade = 0,65.	56
Figura 5.4 – Função densidade de probabilidade associada ao histograma da Figura 5.3. As linhas tracejada representam um ajuste dos dados experimentais por uma distribuição log normal (Equação 5.4) com constantes de calibração $C_1 = 0,91$ e $C_2 = 1$	57

Figura 5.5 – Comparação da microestrutura das três emulsões estudadas em uma mesma escala de 20 micros. Fotos registradas pelo microscópio óptico modelo BX51 da Olympus. (a) - Microestrutura da emulsão polar com razão de viscosidade 1,4 e fração volumétrica de 5%; (b) - Microestrutura da emulsão polar com razão de viscosidade 5,8 e fração volumétrica de 5%; (c) - Microestrutura da emulsão polar com razão de viscosidade 7,8 e fração volumétrica de 5%.	58
Figura 5.6 – Imagem de microscopia da microestrutura da emulsão com $\lambda = 7,8$ e $\phi = 5\%$. O detalhe da estrutura da emulsão ampliada 500 X mostra a formação de cadeias com um tamanho médio linear típico de $100\mu\text{m}$. Vale observar o alinhamento das gotas polares e conseqüentemente a cadeia como um todo na direção do campo aplicado.	61
Figura 5.7 – Imagem de microscopia da microestrutura da emulsão com $\lambda = 7,8$ e $\phi = 5\%$. A amplificação apresentada é a menor possível no microscópio Olympus BX51 com a escala de 500 microns. O detalhe é uma amplificação com uma escala de 200 micros. Destaque também para as marcações em vermelho que demonstram a forma com que se aferiu o tamanho das cadeias.	61
Figura 5.8 – Fotos sequenciadas extraídas de um vídeo gravado no laboratório capturando o momento da formação de cadeias de gotas polares ao se aplicar um campo magnético externo usando um ímã permanente. Vídeo completo em https://youtu.be/FtUkD0Yqv64	62
Figura 5.9 – Histograma da distribuição de tamanho de cadeias para emulsão de gotas magnéticas com $\lambda = 7,8$, $\phi = 5\%$, na presença de um campo externo de intensidade 43 Gauss. Características da microestrutura: $N_{\text{cadeias}}=1036$, Tamanho Médio = $15,7\pm 1,9\mu\text{m}$ com polidispersidade de 0,63.	63
Figura 5.10 – Função densidade de probabilidade associada ao histograma da Figura 5.9. As linhas tracejada representam um ajuste dos dados experimentais por uma distribuição log normal (Equação 5.4) com constantes de calibração $C_1 = 0,9$ e $C_2 = 1$. É importante destacar que cadeias com comprimento em torno de $10\mu\text{m}$ ou com um número de gotas em torno de 4 apresentam a maior probabilidade de ocorrência com campo de 43 Gauss.	64
Figura 5.11 – Tamanho médio de estruturas em função da intensidade de campo magnético externo aplicado para a emulsão com razão de viscosidade de 7,8 e fração volumétrica de 5%. O primeiro ponto relativo à ausência de campo indica o tamanho do diâmetro médio de gotas, que para essa emulsão é de $3,6\pm 0,4$ micrômetros. A linha tracejada indica um ajuste linear do tipo $f(x) = p_1x + p_2$, em que $p_1 = 3,2\mu\text{m}$ e $p_2 = 0,3\mu\text{m}/\text{Gauss}$	65

- Figura 6.1 – Viscosidade adimensional em função do número de capilaridade hidrodinâmico avaliado com a viscosidade do fluido base (C_{ab}) para uma emulsão de gotas polares com fração volumétrica de 5% e $\lambda = 1,4$ sujeita a cisalhamento simples permanente na ausência de campo magnético ($C_{am} = 0$). Linha tracejada indica a viscosidade efetiva de Taylor dividida pela viscosidade do fluido base ($\tilde{\eta}_t = \eta_t/\eta_b = 1,094 \pm 0,001$) calculada segundo a Equação 3.2. ● - Dados de viscosidade adimensionais sem influência de campo magnético. A linha traço ponto indica a viscosidade adimensional média da emulsão de $1,69 \pm 0,05$ 68
- Figura 6.2 – Viscosidade adimensional em função do número de capilaridade hidrodinâmico avaliado com a viscosidade do fluido base (C_{ab}) para uma emulsão de gotas polares com fração volumétrica de 5% e $\lambda = 5,8$ sujeita a cisalhamento simples permanente na ausência de campo magnético ($C_{am} = 0$). Linha tracejada indica a viscosidade efetiva de Taylor dividida pela viscosidade do fluido base ($\eta/\eta_b = 1,114 \pm 0,001$) calculada segundo a Equação 3.2. ● - Dados de viscosidade adimensionais sem influência de campo magnético. 69
- Figura 6.3 – Viscosidade adimensional em função do número de capilaridade hidrodinâmico avaliado com a viscosidade do fluido base (C_{ab}) para uma emulsão de gotas polares com fração volumétrica de 5% e $\lambda = 7,8$ sujeita a cisalhamento simples permanente na ausência de campo magnético ($C_{am} = 0$). Linha tracejada indica a viscosidade efetiva de Taylor dividida pela viscosidade do fluido base ($\eta/\eta_b = 1,116 \pm 0,001$) calculada segundo a Equação 3.2. ● - Dados de viscosidade adimensionais sem influência de campo magnético. 70
- Figura 6.4 – Esquema fora de escala dos experimentos de cisalhamento simples no reômetro imposto um campo magnético externo pelo sistema MRD. . . . 71
- Figura 6.5 – (a) ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{am} = 0,2$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é $\lambda = 1,4$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de potência (Equação 2.4). As imagens são fotos de microscopia das cadeias de gotas polares em diferentes regimes de escoamento. Nelas a seta branca horizontal indica a direção das linhas de campo do escoamento e a seta vertical para cima a orientação do campo magnético externo aplicado pelo reômetro. (b) - Ajuste (linha tracejada) para os dados experimentais até um C_a de aproximadamente 3×10^4 , cuja equação de ajuste é dada por: $\tilde{\eta} = KC_a^m$, sendo $K = 1,3 \times 10^{-1}$ e $m = -1/2$. (c) - Ajuste (linha traço ponto) para os parâmetros: $K = 2,5 \times 10^{-1}$ e $m = -9/25$ 72

- Figura 6.6 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{am} = 0,4$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é $\lambda = 1,4$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Os encartes destacam, em escala logarítmica, dois ajustes do modelo de potência (Equação 2.4). O primeiro à direita apresenta o ajuste (linha tracejada) para os dados experimentais até um C_a de aproximadamente 4×10^4 , cuja equação de ajuste é dada por: $\tilde{\eta} = KC_a^m$, sendo $K = 1,4 \times 10^{-1}$ e $m = -9/20$. O segundo encarte destaca o ajuste (linha traço ponto) para os parâmetros: $K = 3,6 \times 10^{-1}$ e $m = -8/25$ 73
- Figura 6.7 – Viscosidade adimensional em função do número de capilaridade magnético (C_{am}) para dois números de capilaridade hidrodinâmicos fixos. ● - $C_a = 1,4 \times 10^{-4}$. ○ - $C_a = 1,4 \times 10^{-3}$. Emulsão de razão de viscosidade $\lambda = 1,4$ e fração volumétrica de $\phi = 5\%$. O ponto ★ destaca a viscosidade média adimensional da emulsão na ausência de campo magnético ($C_{am} = 0$). 74
- Figura 6.8 – Modelo esquemático demonstrando o fenômeno de quebra e orientação de cadeias de gotas polares. A visualização desse mecanismo também pode ser conferida em um vídeo gravado em laboratório no endereço eletrônico <https://youtu.be/MCuwrpKaRsw>. 75
- Figura 6.9 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{am} = 0,14$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é de $\lambda = 5,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Os encartes destacam, em escala logarítmica, dois ajustes do modelo de potência $\tilde{\eta} = KC_a^m$ (Equação 2.4). O primeiro à direita apresenta o ajuste (linha tracejada) para os dados experimentais até um C_a de aproximadamente 3×10^4 . Parâmetros de ajuste são: $K = 6,1 \times 10^{-2}$ e $m = -14/25$. O segundo encarte destaca o ajuste (linha traço ponto) para o restante dos pontos. São os parâmetros: $K = 3,3$ e $m = -17/50$ 76

Figura 6.10—● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,14$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 10^3 a 10^4 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é de $\lambda = 5,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. O encarte destaca, em escala logarítmica, os pontos experimentais na faixa do número de capilaridade hidrodinâmico entre 1 a 5×10^{-3} e a linha tracejada representa uma equação de ajuste pelo modelo de potência $\tilde{\eta} = KC_a^m$ (Equação 2.4), sendo os parâmetros $K = 3,3$ e $m = -17/50$. A linha traço ponto representa um ajuste aos pontos experimentais usando-se o modelo de (SISKO, 1958) ($\tilde{\eta} = \tilde{\eta}_\infty + KC_a^m$) a partir de $C_a \times 10^3 = 5$, sendo os parâmetros: $\tilde{\eta}_\infty = 1,8$; $k = 4,9 \times 10^{-5}$ e $m = -17/10$ 77

Figura 6.11—Viscosidade adimensional como função do número de capilaridade magnético (C_{a_m}) para capilaridades hidrodinâmicos fixos. □ - $C_a = 1,5 \times 10^{-4}$. △ - $C_a = 1,4 \times 10^{-3}$. ○ - $C_a = 2,3 \times 10^{-2}$. O ponto ★ destaca a viscosidade adimensional média da emulsão na ausência de campo ($C_{a_m} = 0$). 78

Figura 6.12—● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,3$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é $\lambda = 7,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Linha traço-ponto representa a curva de ajuste pelo modelo de (SISKO, 1958). São os parâmetros: $\tilde{\eta}_\infty = 2$; $K = 4 \times 10^{-4}$ e $m = -11/10$. O encarte destaca, em escala logarítmica, um ajuste do modelo de potência (Equação 2.4) aos dados experimentais até um C_a de 4×10^4 . Os parâmetros são: $K = 5,7 \times 10^{-2}$ e $m = -11/20$ 79

Figura 6.13—● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,45$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão foi $\lambda = 7,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Linha tracejada representa uma curva de potência (Equação 2.4) ajustada aos dados experimentais até um $C_a \times 10^3 = 0,4$. O encarte, em escala logarítmica, destaca esse ajuste sendo os parâmetros dados por: $K = 2,7 \times 10^{-2}$ e $m = -73/100$. A linha traço-ponto representa a curva de ajuste pelo modelo de (SISKO, 1958) a partir de $C_a \times 10^3 = 0,4$, sendo os parâmetros: $\tilde{\eta}_\infty = 3$; $K = 2,4 \times 10^{-7}$ e $m = -11/5$ 80

- Figura 6.14–Viscosidade adimensional em relação ao número de capilaridade magnético para dois números de capilaridade hidrodinâmico fixos ($\lambda = 7,8$). A razão de viscosidade da emulsão foi $\lambda = 7,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. \bullet - $C_a = 6,5 \times 10^{-4}$. \circ - $C_a = 6,5 \times 10^{-3}$. O ponto \star destaca a viscosidade adimensional média da emulsão na ausência de campo ($C_{am} = 0$). 81
- Figura 6.15–Capilaridade hidrodinâmico crítico (C_{ac}) como função da razão de viscosidades (λ). 83
- Figura 6.16–Denota-se por $\tilde{\eta}_i$ valores de viscosidade adimensional para $C_a = 3 \times 10^{-4}$. \bullet - $\tilde{\eta}_i$ para $C_{am} = 0,3$. \circ - $\tilde{\eta}_i$ para $C_{am} = 0,4$ 84
- Figura 6.17–Denota-se por $\tilde{\eta}_f$ valores adimensionais de viscosidade para $C_a = 1,4 \times 10^{-3}$. \bullet - $\tilde{\eta}_f$ para $C_{am} = 0,3$. \circ - $\tilde{\eta}_f$ para $C_{am} = 0,4$ 84
- Figura 6.18–Módulo elástico adimensional (\tilde{G}') em função da deformação angular para emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica $\phi = 5\%$. Regime de capilaridade magnético igual a $0,3$. Realização com frequência fixa de $10s^{-1}$. Linha tracejada representa o regime linear (\tilde{G}' independe de γ). 87
- Figura 6.19–Módulo elástico adimensional (\tilde{G}') em função da deformação angular para emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica $\phi = 5\%$. Regime de capilaridade magnético igual a $0,7$. Realização com frequência fixa de $10s^{-1}$. Linha tracejada representa o regime linear (\tilde{G}' independe de γ). 87
- Figura 6.20–Relação entre deformação crítica (γ_c) e número de capilaridade magnético (C_{am}). Linha tracejada representa um ajuste linear do tipo: $\gamma_c = p_1 C_{am} + p_2$, sendo $p_1 = -2,1 \times 10^{-3}$ e $p_2 = 2,4 \times 10^{-3}$ 88
- Figura 6.21–Média dos módulos elásticos identificados no regime SAOS (\tilde{G}') em função do número de capilaridade magnético (C_{am}). 88
- Figura 6.22– \circ - Pontos experimentais adimensionais para o segundo coeficiente de viscosidade ($\tilde{\eta}''$) obtidos experimentalmente. \square - Dados numéricos da transformada rápida de Fourier sobre os dados coletados da função relaxação de tensão ($\tilde{\Phi}$). Os dois resultados são referentes à emulsão de gota polar com razão de viscosidade igual a $7,8$ e fração volumétrica de 5% submetida a um campo cujo número de capilaridade magnético equivale a $0,3$ 89
- Figura 6.23– \blacktriangle - Módulo elástico adimensional (\tilde{G}'). \blacksquare - Módulo viscoso adimensional (\tilde{G}''). Ambos em função do número de Deborah (D_e). Regime para número de capilaridade magnético de $0,3$. Emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica de gotas de $\phi = 5\%$. Curva sólida ajustada pela equação (6.7), enquanto a tracejada é um ajuste pela equação (6.8). 90

- Figura 6.24—▲ - Módulo elástico adimensional (\tilde{G}'). ■ - Módulo viscoso adimensional (\tilde{G}''). Ambos em função do número de Deborah (D_e). Regime para número de capilaridade magnético de 0,7. Emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica de gotas de $\phi = 5\%$. Curva sólida ajustada pela equação (6.7), enquanto a tracejada é um ajuste pela Equação (6.8). 91
- Figura 6.25—Módulo elástico de cisalhamento em relação ao número de capilaridade magnético. Os dados para \tilde{G}'_o foram obtidos pelo ajuste da equação (6.7) aos dados experimentais de G' . Linha tracejada representa um ajuste de potência, cuja expressão é dada por: $\tilde{G}'_o(C_{am}) = KC_{am}^n$, sendo $K = 13,9 \times 10^5$ e $n = 2$ 92
- Figura 6.26—● - Dados relativos ao valor absoluto de viscosidade complexa adimensional ($|\tilde{\eta}_c|$) obtidos experimentalmente. ○ - Pontos experimentais de viscosidade adimensionais ($\tilde{\eta}$) coletados em uma faixa de número de capilaridade entre 10^{-8} e 10^{-3} (valores de taxa de cisalhamento correspondentes a $0,01s^{-1}$ e $10s^{-1}$, respectivamente). Os dois resultados são referentes à emulsão de gota polar com razão de viscosidade igual a 7,8 e fração volumétrica de 5% submetida a um campo cujo número de capilaridade magnético equivale a 0,3. 93
- Figura 6.27—Primeira diferença de tensões normais adimensional como função do número de capilaridade hidrodinâmico. Valores obtidos aplicando-se a regra de Laun (equação 2.42) sobre os valores de \tilde{G}' e \tilde{G}'' . A linha tracejada representa um ajuste linear do tipo $\tilde{N}_1 = p_1C_a + p_2$ para pontos experimentais no intervalo de C_a entre 0 e $2,5 \times 10^{-7}$. Os parâmetros de ajuste são $p_1 = 8 \times 10^8$ e $p_2 = 6 \times 10^4$ 94
- Figura 6.28—Função relaxação de tensão adimensional ($\tilde{\Phi}$) versus da diferença temporal adimensional (\tilde{s}) para emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica $\phi = 5\%$. Regime de capilaridade magnético igual a 0,3. A curva cheia representa o ajuste dos pontos experimentais pelo modelo de Maxwell generalizado conforme a equação (6.9). No encarte é apresentado o espectro de tempos de relaxação com as amplitudes de tensão adimensionais ($A_j = \tilde{\eta}_j/\tilde{\alpha}_j$) em função dos respectivos tempos de relaxação ($\tilde{\alpha}_j$), cujos valores estão detalhados na Tabela 7. 96
- Figura 6.29—Função relaxação de tensão adimensional ($\tilde{\Phi}$) versus da diferença temporal adimensional (\tilde{s}) para emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica $\phi = 5\%$. Regime de capilaridade magnético igual a 0,7. A curva cheia representa o ajuste dos pontos experimentais pelo modelo de Maxwell generalizado conforme a equação (6.9). No encarte é apresentado o espectro de tempos de relaxação com as amplitudes de tensão adimensionais ($A_j = \tilde{\eta}_j/\tilde{\alpha}_j$) em função dos respectivos tempos de relaxação ($\tilde{\alpha}_j$), cujos valores estão detalhados na Tabela 7. 97

Figura B.1– <i>Distribuição de tamanho de gota para emulsão de razão de viscosidade de aproximadamente 1,4 e fração volumétrica de 5%. Dados estatísticos coletados: $N_{gotas} = 1371$; Diâmetro Médio = $1,44 \pm 0,07 \mu m$; Polidispersidade = 0,28.</i>	110
Figura B.2– <i>Função densidade de probabilidade associada ao histograma da Figura B.1. As linhas tracejada representam um ajuste dos dados experimentais por uma distribuição log normal (Equação 5.4) com constantes de calibração $C_1 = 0,95$ e $C_2 = 1$.</i>	111
Figura B.3– <i>Distribuição de tamanho de gota para emulsão de razão de viscosidade de aproximadamente 5,8 e fração volumétrica de 5%. Dados estatísticos coletados: $N_{gotas} = 1596$; Diâmetro Médio = $1,7 \pm 0,1 \mu m$; Polidispersidade = 0,44.</i>	111
Figura B.4– <i>Função densidade de probabilidade associada ao histograma da Figura B.3. As linhas tracejada representam um ajuste dos dados experimentais por uma distribuição log normal (Equação 5.4) com constantes de calibração $C_1 = 1,1$ e $C_2 = 1$.</i>	112
Figura C.1– <i>Histograma da distribuição de tamanho de cadeias para emulsão de gotas magnéticas com $\lambda = 7,8$, $\phi = 0,05$, na presença de um campo externo de intensidade 209 Gauss. Características da microestrutura: $N_{cadeias} = 1602$, Tamanho Médio = $66,98 \pm 6,50 \mu m$ com polidispersidade de 0,5.</i>	113
Figura C.2– <i>Função densidade de probabilidade associada ao histograma da Figura C.1. As linhas tracejada representam um ajuste dos dados experimentais por uma distribuição log normal (Equação 5.4) com constantes de calibração $C_1 = 0,9$ e $C_2 = 1$. É importante destacar que cadeias com comprimento em torno de $10 \mu m$ ou com um número de gotas em torno de 3 apresentam a maior probabilidade de ocorrência com campo de 209 Gauss.</i>	114
Figura C.3– <i>Histograma da distribuição de tamanho de cadeias para emulsão de gotas magnéticas com $\lambda = 8$, $\phi = 0,05$, na presença de um campo externo de intensidade de 1945 Gauss. Características da microestrutura: $N_{cadeias} = 1326$; Tamanho médio = $169,6 \pm 2,5 \mu m$; Polidispersidade = 0,62.</i>	115
Figura C.4– <i>Função densidade de probabilidade associada ao histograma da Figura C.3. As linhas tracejada representam um ajuste dos dados experimentais por uma distribuição log normal (Equação 5.4) com constantes de calibração $C_1 = 0,92$ e $C_2 = 1$. É importante destacar que cadeias com comprimento em torno de $150 \mu m$ ou com um número de gotas em torno de 47 apresentam a maior probabilidade de ocorrência com campo de 1945 Gauss.</i>	116

Figura F.1 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{am} = 0,1$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é de $\lambda = 1,4$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Os encartes destacam, em escala logarítmica, dois ajustes do modelo de potência (Equação 2.4). O primeiro à direita apresenta o ajuste (linha tracejada) para os dados experimentais até um C_a de aproximadamente 3×10^4 , cuja equação de ajuste é dada por: $\tilde{\eta} = KC_a^m$, sendo $K = 1,4$ e $m = -2/5$. O segundo encarte destaca o ajuste (linha traço ponto) para os parâmetros: $K = 3,5$ e $m = -3/10$ 119

Figura F.2 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{am} = 0,3$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é $\lambda = 1,4$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Os encartes destacam, em escala logarítmica, dois ajustes do modelo de potência (Equação 2.4). O primeiro à direita apresenta o ajuste (linha tracejada) para os dados experimentais até um C_a de aproximadamente 4×10^4 , cuja equação de ajuste é dada por: $\tilde{\eta} = KC_a^m$, sendo $K = 1,2 \times 10^{-1}$ e $m = -23/5$. O segundo encarte destaca o ajuste (linha traço ponto) para os parâmetros: $K = 2,5 \times 10^{-1}$ e $m = -9/25$ 120

Figura F.3 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{am} = 0,21$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão foi $\lambda = 5,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Os encartes destacam, em escala logarítmica, dois ajustes do modelo de potência $\tilde{\eta} = KC_a^m$ (Equação 2.4). O primeiro à direita apresenta o ajuste (linha tracejada) para os dados experimentais até um C_a de aproximadamente 3×10^4 . São os parâmetros de ajuste: $K = 3,7 \times 10^{-2}$ e $m = -16/25$. O segundo encarte destaca o ajuste (linha traço ponto) para o restante dos pontos. São os parâmetros: $K = 4,6 \times 10^{-1}$ e $m = -31/100$ 121

Figura F.4—● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,21$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 10^3 a 10^4 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão foi de $\lambda = 5,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. O encarte destaca, em escala logarítmica, os pontos experimentais na faixa do número de capilaridade hidrodinâmico entre 1 a 5×10^{-3} e linha tracejada representa uma equação de ajuste pelo modelo de potência $\tilde{\eta} = KC_a^m$ (Equação 2.4), cujos parâmetros são: $K = 4,2 \times 10^{-1}$ e $m = -7/50$. A linha traço ponto representa um ajuste aos pontos experimentais usando-se o modelo de (SISKO, 1958) ($\tilde{\eta} = \tilde{\eta}_\infty + KC_a^m$) a partir de $C_a \times 10^3 = 5$. São os parâmetros de ajuste: $\tilde{\eta}_\infty = 1,7$, $K = 1,3 \times 10^{-3}$ e $m = -13/10$ 122

Figura F.5—● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,28$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão foi $\lambda = 5,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Os encartes destacam, em escala logarítmica, dois ajustes do modelo de potência $\tilde{\eta} = KC_a^m$ (Equação 2.4). O primeiro à direita apresenta o ajuste (linha tracejada) para os dados experimentais até um C_a de aproximadamente 4×10^4 . São os parâmetros de ajuste: $K = 1,2 \times 10^{-1}$ e $m = -23/5$. O segundo encarte destaca o ajuste (linha traço ponto) para o restante dos pontos. São os parâmetros: $K = 2,5 \times 10^{-1}$ e $m = -9/25$ 123

Figura F.6—● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,28$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 10^3 a 10^4 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão foi de $\lambda = 5,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. O encarte destaca, em escala logarítmica, os pontos experimentais na faixa do número de capilaridade hidrodinâmico entre 1 a 5×10^{-3} e linha tracejada representa uma equação de ajuste pelo modelo de potência $\tilde{\eta} = KC_a^m$ (Equação 2.4). Os parâmetros de ajuste são: $K = 4 \times 10^{-1}$ e $m = -37/10$. A linha traço ponto representa um ajuste aos pontos experimentais usando-se o modelo de (SISKO, 1958) ($\tilde{\eta} = \tilde{\eta}_\infty + KC_a^m$) a partir de $C_a \times 10^3 = 5$. São os parâmetros de ajuste: $\tilde{\eta}_\infty = 1,9$, $K = 4,4 \times 10^{-5}$ e $m = -19/10$ 124

Figura F.7–● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,34$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão foi $\lambda = 5,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Os encartes destacam, em escala logarítmica, dois ajustes do modelo de potência $\tilde{\eta} = KC_a^m$ (Equação 2.4). O primeiro à direita apresenta o ajuste (linha tracejada) para os dados experimentais até um C_a de aproximadamente 4×10^4 . São os parâmetros: $K = 1,4 \times 10^{-1}$ e $m = -9/20$. O segundo encarte destaca o ajuste (linha traço ponto) para o restante dos pontos. Os parâmetros são: $K = 3,6 \times 10^{-1}$ e $m = -8/25$ 125

Figura F.8–● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,34$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 10^3 a 10^4 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão foi de $\lambda = 5,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. O encarte destaca, em escala logarítmica, os pontos experimentais na faixa do número de capilaridade hidrodinâmico entre 1 a 5×10^3 e linha tracejada representa uma equação de ajuste pelo modelo de potência $\tilde{\eta} = KC_a^m$ (Equação 2.4). São os parâmetros de ajuste: $K = 3,4 \times 10^{-1}$ e $m = -21/50$. A linha traço ponto representa um ajuste aos pontos experimentais usando-se o modelo de (SISKO, 1958) ($\tilde{\eta} = \tilde{\eta}_\infty + KC_a^m$) a partir de $C_a \times 10^3 = 10$, sendo os parâmetros: $\tilde{\eta}_\infty = 2$; $k = 7,23 \times 10^{-8}$ e $m = -17/50$ 126

Figura F.9–● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,60$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é $\lambda = 7,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Linha tracejada representa uma curva de potência (Equação 2.4) ajustada aos dados experimentais até um $C_a \times 10^3 = 0,4$. O encarte, em escala logarítmica, destaca esse ajuste, sendo os parâmetros: $K = 5,4 \times 10^{-2}$ e $m = -7/10$. Linha traço-ponto representa a curva de ajuste pelo modelo de (SISKO, 1958) a partir de $C_a \times 10^3 = 0,4$, sendo os parâmetros: $\tilde{\eta}_\infty = 3,7$; $K = 2,9 \times 10^{-8}$ e $m = -27/100$ 127

- Figura F.10—● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{am} = 0,72$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é $\lambda = 7,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Linha tracejada representa uma curva de potência (Equação 2.4) ajustada aos dados experimentais até um $C_a \times 10^3 = 0,4$. O encarte, em escala logarítmica, destaca esse ajuste, sendo os parâmetros: $K = 2 \times 10^{-1}$ e $m = -14/25$. Linha traço-ponto representa a curva de ajuste pelo modelo de (SISKO, 1958) a partir de $C_a \times 10^3 = 0,4$, sendo os parâmetros: $\tilde{\eta}_\infty = 3,9$; $K = 7,7 \times 10^{-7}$ e $m = -11/50$ 128
- Figura G.1—Módulo elástico adimensional (\tilde{G}') em função da deformação angular para emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 7,8$ e fração volumétrica $\phi = 5\%$. Regime de capilaridade magnético igual a 0,4. Realização com frequência fixa de $10s^{-1}$. Linha tracejada representa o regime linear (\tilde{G}' independe de γ). 129
- Figura G.2—Módulo elástico adimensional (\tilde{G}') em função da deformação angular para emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 7,8$ e fração volumétrica $\phi = 5\%$. Regime de capilaridade magnético igual a 0,6. Realização com frequência fixa de $10s^{-1}$. Linha tracejada representa o regime linear (\tilde{G}' independe de γ). 130
- Figura G.3—▲ - Módulo elástico adimensional (\tilde{G}'). ■ - Módulo viscoso adimensional (\tilde{G}''). Ambos em função do número de Deborah (D_e). Regime para número de capilaridade magnético de 0,4. Emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica de gotas de $\phi = 5\%$. Curva sólida ajustada pela equação (6.7), enquanto a tracejada é um ajuste pela equação (6.8). 130
- Figura G.4—▲ - Módulo elástico adimensional (\tilde{G}'). ■ - Módulo viscoso adimensional (\tilde{G}''). Ambos em função do número de Deborah (D_e). Regime para número de capilaridade magnético de 0,6. Emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica de gotas de $\phi = 5\%$. Curva sólida ajustada pela equação (6.7), enquanto a tracejada é um ajuste pela Equação (6.8). 131
- Figura H.1—Função relaxação de tensão adimensional ($\tilde{\Phi}$) versus da diferença temporal adimensional (\tilde{s}) para emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica $\phi = 5\%$. Regime de capilaridade magnético igual a 0,4. A curva cheia representa o ajuste dos pontos experimentais pelo modelo de Maxwell generalizado conforme a equação (6.9). No encarte é apresentado o espectro de tempos de relaxação com as amplitudes de tensão adimensionais ($A_j = \tilde{\eta}_j/\tilde{\alpha}_j$) em função dos respectivos tempos de relaxação ($\tilde{\alpha}_j$), cujos valores estão detalhados na Tabela 7. 133

Figura H.2–*Função relaxação de tensão adimensional ($\tilde{\Phi}$) versus da diferença temporal adimensional (\tilde{t}) para emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica $\phi = 5\%$. Regime de capilaridade magnético igual a 0,6. A curva cheia representa o ajuste dos pontos experimentais pelo modelo de Maxwell generalizado conforme a equação (6.9). No encarte é apresentado o espectro de tempos de relaxação com as amplitudes de tensão adimensionais ($A_j = \tilde{\eta}_j/\tilde{\alpha}_j$) em função dos respectivos tempos de relaxação ($\tilde{\alpha}_j$), cujos valores estão detalhados na Tabela 7. 134*

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Dados relativos à sedimentação de gotas para as emulsões sintetizadas. Tempo experimental típico de 1×10^{-2} segundos.	36
Tabela 2 – Espaçamento ideal dos discos paralelos dada a ordem de magnitude da viscosidade do fluido.	44
Tabela 3 – Dados relativos às características gerais das três emulsões geradas em laboratório.	59
Tabela 4 – Dados estatísticos relativos a tamanho de cadeias de gotas polares para a emulsão com razão de viscosidade de 7,8 e fração volumétrica de 5% na presença de três intensidades de campo magnético diferentes.	65
Tabela 5 – Parâmetros adimensionais principais para os testes de cisalhamento simples.	80
Tabela 6 – Parâmetros adimensionais principais.	96
Tabela 7 – Parâmetros principais para ajuste do modelo de Maxwell aos dados experimentais. Tempo de relaxação principal escolhido como parâmetro característico igual a 58,7 segundos.	97
Tabela 8 – short	109
Tabela 9 – Dados gerais de viscosidade.	117
Tabela 10 – Relação de campo magnético aplicado à amostra e número de capilaridade magnético (C_{am}).	118
Tabela 11 – Parâmetros de ajuste para módulo elástico (\tilde{G}') modelando a emulsão sob ação de campo magnético como fluido de Maxwell. Tempo de relaxação principal escolhido como parâmetro característico igual a 58,7 segundos.	131
Tabela 12 – Parâmetros de ajuste para módulo viscoso (\tilde{G}'') modelando a emulsão sob ação de campo magnético como fluido de Maxwell. Tempo de relaxação principal escolhido como parâmetro característico igual a 58,7 segundos.	132

Lista de Abreviaturas e Siglas

EDO	Equação diferencial ordinária
FFT	Transformada rápida de Fourier (<i>Fast Fourier Transform</i>)
SAOS	Escoamento oscilatório de pequena amplitude (<i>Small amplitude oscillatory shear</i>)
LAOS	Escoamento oscilatório de elevada amplitude (<i>Large amplitude oscillatory shear</i>)
MRD	<i>Magneto-rheological Device</i>

Lista de Símbolos

C_a	Número de Capilaridade.
C_{am}	Número de Capilaridade Magnético.
C_{ac}	Número de Capilaridade Hidrodinâmico Crítico.
C_m	Concentração mássica de glicerina em água.
D_e	Número de Deborah.
W_i	Número de Wisenberg.
M_a	Número de Marangoni.
D	Tensor taxa de deformação.
\mathbf{d}	Vetor deslocamento.
\bar{d}	Diâmetro médio [μm].
\bar{a}	Raio médio [μm].
\mathbf{E}	Tensor deformação.
g	Aceleração da gravidade.
G	Coefficiente de restituição elástica [P_a].
$G'(\omega)$	Módulo elástico [P_a].
$G''(\omega)$	Módulo viscoso [$P_a s$].
h	Espaçamento entre os discos paralelos do reômetro.
H_o	Campo magnético externo aplicado.
m	Magnitude de um dipolo magnético.
M_s	Magnetização de saturação.
N_1	Primeira diferença de tensões normais [P_a].

N_2	Segunda diferença de tensões normais [P_a].
r	Variável radial do sistema de coordenadas cilíndricos.
R	Raio máximo dos discos do reômetro.
R_c	Raio do capilar.
Re	Número de Reynolds.
Pe	Número de Peclét.
T	Temperatura.
\mathbf{u}	Vetor velocidade.
u_θ	Componente da velocidade na direção θ .
U_t	Velocidade de sedimentação de um corpo esférico [m/s].
V	Volume da gota.
v_p	Volume de partícula.
α	Tempo característico [s].
α_o	Tempo de relaxação principal de um material [s].
α_e	Tempo característico de observação ou experimento [s].
α_d	Tempo de deformação da gota provocada por ação de um escoamento externo.
α_c	Tempo para a formação de cadeias.
α_s	Tempo de restauração elástica por efeitos de tensão superficial.
α_t	Tempo de sedimentação de um corpo esférico [s].
α_m	Tempo de deformação para uma gota devido às forças magnéticas.
ρ	Massa específica.
ρ_g	Massa específica do fluido da gota.
ρ_b	Massa específica do fluido base.
ξ	Constante para o cálculo da concentração mássica de glicerina em água.
γ	Deformação.
γ_c	Deformação crítica de transição entre SAOS e LAOS.

$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento [s^{-1}].
\mathcal{T}	Torque.
ε	Parâmetro magnético.
ω_e	Frequência angular [s^{-1}].
ω_e	Frequência angular de um cisalhamento oscilatório [s^{-1}].
η	Viscosidade [$P_a s$].
η_{w+g}	Viscosidade da mistura de água com glicerina [$P_a s$].
η_b	Viscosidade da fase contínua da emulsão [$P_a s$].
η_g	Viscosidade da gota [$P_a s$].
η_w	Viscosidade da água [$P_a s$].
η_g	Viscosidade da glicerina [$P_a s$].
η_p	Viscosidade plástica [$P_a s$].
η_r	Viscosidade rotacional.
η_o	Viscosidade avaliada para escoamentos fracos [$P_a s$].
η_∞	Viscosidade avaliada para escoamentos intensos [$P_a s$].
$\eta'(\omega)$	Módulo Viscoso [$P_a s$].
$\eta''(\omega)$	Módulo elástico [P_a].
$\eta^*(\omega)$	Viscosidade Complexa [$P_a s$].
μ_o	Permeabilidade magnética.
θ	Componente angular das coordenadas cilíndricas.
λ	Razão entre a viscosidade do fluido da gota e a do fluido base da emulsão.
ϕ	Fração Volumétrica.
ϕ_p	Fração volumétrica de partícula.
$\Phi(s)$	Função relaxação de tensão.
σ	Tensor de tensões.
σ_o	Tensão mínima de escoamento [P_a].
σ_s	Tensão interfacial.

κ_B	Constante de Boltzman.
ω	Frequência angular [s^{-1}].
Ω	Rotação do eixo rotativo do reômetro.
∇	Operador nabla.

1 Introdução

Emulsões são o tipo de fluido complexo mais comum ao ser humano. O primeiro contato com esse material é o leite materno, uma emulsão natural em que a gordura oleosa está dispersa em gotas na fase aquosa. Além do leite, mas ainda no ramo alimentício, pode-se pensar na manteiga, na maionese, nos iogurtes e assim por diante. Fora do âmbito culinário ou da indústria alimentícia, as emulsões são utilizadas de forma recorrente na indústria farmacêutica para fabricação de medicamentos ou cosméticos. No ramo industrial, as emulsões são comuns fluidos de amortecimento e lubrificação (BIBETTE; CALDERON; POULIN, 1999).

Emulsões são constituídas pela mistura de dois fluidos imiscíveis de tal forma que um deles se configura em gotas imersas no outro (CLAUSSE et al., 2005). A fase constituída de gotas é denominada de dispersa enquanto a outra é a base da emulsão. Uma das maneiras mais básicas de gerar uma emulsão é pela mistura das duas fases por meio de uma taxa de cisalhamento intensa que provoca um reagrupamento em gotas de um dos fluidos devido à tensão interfacial entre os líquidos (STONE, 1994). Inclusive estudos sobre deformação de gotas até o rompimento em certos regimes de escoamento são cruciais para o entendimento da síntese de emulsões (RALLISON, 1984).

Em geral esse salto de tensão na interface não é o suficiente para manter os líquidos separados e as gotas estáveis por muito tempo. A tendência natural é ocorrer coalescência e a separação das fases. Se a diferença entre as massas específicas for grande, ainda é possível ocorrer a sedimentação ou a suspensão das gotas e a posterior coalescência (BIBETTE; CALDERON; POULIN, 1999).

A estabilidade de um emulsão é mantida a partir do uso de surfactantes, que são substâncias cujas moléculas apresentam afinidade com um meio mais aquoso e repulsão por uma parte mais oleosa, ou o contrário. Dessa maneira, ao se adicionar um surfactante a uma emulsão ocorre que as moléculas deste se agregam na superfície das gotas promovendo a repulsão entre as mesmas e dificultando o fenômeno da coalescência.

Todavia, existe uma quantidade adequada de surfactante a ser adicionada à mistura uma vez que a concentração de surfactantes afeta a reologia das emulsões. Esses efeitos foram abordados por (PAL, 1992). Os autores estudaram emulsões óleo/água (O/A) em que a fase dispersa é composta por petróleo. Destacou que o comportamento não Newtoniano de emulsões com elevada concentração de surfactantes é devido a formação de

miscelas (agregados de surfactante). As emulsões com alta concentração de surfactantes exibiram uma tensão crítica (*yield stress*). O mesmo aconteceu com as emulsões de baixa concentração de surfactante mas com alta concentração de óleo. Na síntese das emulsões foi observado que o aumento da concentração de surfactante faz com que as gotas sejam menores, para a mesma taxa de cisalhamento do homogenizador. Observaram também um aumento de floculação com o aumento da concentração de surfactante.

Outro fluido singular e extremamente útil é o ferrofluido. Consiste em uma suspensão coloidal de nanopartículas¹ ferromagnéticas (comumente magnetita - Fe_3O_4) dispersas em um fluido carreador, em geral sendo óleos, esteres ou querosene com comportamento Newtoniano (ROSENSWEIG, 2013). Essa classe de material foi desenvolvido a primeira vez pela NASA em 1965 com o intuito de criar um combustível de baixa viscosidade em ambientes com gravidade mínima (STEPHEN, 1965). Devido às propriedades magnéticas e ao fato de ser um material controlado por um campo magnético externo, o uso de ferrofluidos em novas tecnologias é vastíssimo. Apontando algumas aplicações, têm-se discos rígidos de computador projetados com eixos rotativos sem vazamento (BAILEY, 1983), o projeto de máquinas rotativas elétricas com maior eficiência, nas quais o ferrofluido é colocado entre o estator e o rotor para aumentar a resistência, e a quantidade de movimento (NETHE; SCHOLZ; STAHLMANN, 2006). Além dessas aplicações, os ferrofluidos são altamente aplicados hoje em dia nos alto-falantes de sistemas de som Hi-Fi. Nestes dispositivos, a membrana do alto-falante é fixada à bobina de voz controlada por um campo magnético gerado por um ímã toroidal permanente. Submeter um ferrofluido a um campo magnético ao redor de uma bobina de voz aumenta a condutividade térmica nesta região, resultando em uma maior transferência de calor para a estrutura do alto-falante (ODENBACH, 2003).

Quando usa-se o ferrofluido de base oleosa na síntese de emulsões misturando-o com um fluido de base aquosa, cria-se um fluido magneto-reológico caso as gotas sofram magnetização na presença de um campo magnético externo. Nesse contexto as gotas da emulsão tornam-se polares.

Emulsões de gotas polares já foram abordadas em muitas pesquisas (MONTAGNE et al., 2002). Todavia, o foco dos estudos tende a ser mais microestrutural e óptico, ou seja, os trabalhos nesse tema tendem a focar na formação de microestruturas quando a emulsão polar é sujeita a campo magnético na ausência de escoamento. Procura-se avaliar como um campo externo influencia na construção de cadeias e que forças atuam entre as gotas e essas microestruturas (BROWN et al., 2012). Pouco se investiga a respeito das respostas reológicas desse tipo de material sujeito a ação de campo magnético, ou seja, o comportamento da viscosidade em relação à taxa de cisalhamento ou respostas viscoelásticas. Trabalhos voltados nessa vertente em geral se utilizam de metodologia analítico-numérica e assumem um regime extremamente diluído para as emulsões, o que exclui as interações hidrodinâmicas entre as gotas e a formação de cadeias.

¹ Diâmetro médio de 10 nanômetros

Dito isso, o presente trabalho procura contribuir para a pesquisa de emulsões de gotas polares não só com uma investigação microestrutural do material na ausência de escoamento externo (análise estática), mas também com resultados reológicos experimentais, englobando testes de cisalhamento simples, oscilatório e do tipo impulso que geram dados de viscosidade por taxa de cisalhamento e também respostas dentro do regime viscoelástico linear.

1.1 Objetivos

O trabalho tem por principal objetivo investigar respostas reológicas de emulsões polares sujeitas a campo magnético externo. Propõe-se fazer essas análises para três emulsões com diferentes razões de viscosidade. Tal propriedade é alterada modificando-se a viscosidade do fluido base, constituído da mistura de água mais glicerina. Assim sendo, a concentração desse último material era alterada. A menor razão de viscosidade foi próxima de 1 enquanto a mais elevada foi próxima de 10. A terceira foi um valor intermediário. A fração volumétrica de gotas foi mantido constante para as três na faixa dos 5%. O ferrofluido utilizado na síntese das três emulsões foi o EFH3 que tem sua base em éster. A razão de viscosidade entre o fluido das gotas e o fluido base de uma emulsão é um dos parâmetros que mais influencia o comportamento reológico desse material junto com a concentração volumétrica de gotas. O intuito de investigar três emulsões magnéticas com diferentes razões de viscosidade é verificar como essa propriedade, atrelada à aplicação de campo magnético externo, influencia nas respostas reológicas do fluido. Cumpriu-se as seguintes metas a fim de alcançar o propósito final do trabalho. São elas:

1. Síntese de emulsões magnéticas estáveis a fim de garantir a integridade do material durante os experimentos de cisalhamento e quando submetido a campo magnético externo;
2. Caracterização da microscopia de cada uma das três emulsões escolhidas como objeto de estudo na ausência de campo magnético externo. Isso implica em um descrição estatística da distribuição de tamanho de gotas e conseqüentemente a determinação da polidispersidade;
3. Caracterização da microscopia mas na presença de campo magnético externo. Como as gotas respondem à magnetização? Há a formação de estruturas? Investigação dessa resposta microestrutural para diferentes intensidades de campo magnético externo;
4. Testes para a determinação de tensão superficial entre as gotas e o fluido base em que estão imersas;

5. Verificação das propriedades reológicas das emulsões em cisalhamento simples na ausência de campo magnético externo. Para os três valores de razão de viscosidade distintos mas para a mesma concentração de 5% as emulsões apresentam características newtonianas ou já são fluidos complexos na ausência de campo magnético?
6. Mesma verificação anterior mas aplicando intensidades de campo magnético externo. Analisar como os resultados coletados nesse momento se relacionam com a microestrutura das emulsões magnetizadas?
7. Realização de testes viscoelásticos para a emulsão de maior razão de viscosidade na presença de diferentes intensidades de campo magnético. O intuito é verificar tempos de relaxação bem como módulos elásticos e viscosos.

2 Fluidos Complexos

O presente capítulo apresenta os aspectos teóricos mais relevantes para a pesquisa relativos a fluidos complexos em geral. Introduce-se o que seria um material viscoelástico apresentando-se já um dos parâmetros mais relevantes nesse contexto que é o número de Deborah (D_e). Segue-se com a apresentação dos modelos mais relevantes de fluidos newtonianos generalizados em que existe uma dependência entre viscosidade e taxa de cisalhamento. Finaliza-se com o tema de viscoelasticidade linear, explicando-se o modelo de Maxwell para fluidos não newtonianos bem como os escoamentos mais convenientes para se avaliar os materiais que seguem o modelo, sendo eles o cisalhamento do tipo impulso e o oscilatório. São abordadas as regras de Cox-Merz e Laun, que são leis empíricas para se calcular a primeira diferença de tensões normais (N_1) via ajuste de resultados experimentais.

2.1 Materiais Viscoelásticos

Materiais viscoelásticos são os que apresentam tanto características viscosas quanto elásticas. Numa perspectiva mais abrangente, tendo por base também o que afirma ([BIRD et al., 1987](#)), alguns materiais apresentam características viscosas e elásticas, sejam sólidos ou fluidos. Tal afirmação tem sentido pleno numa perspectiva entre observador e objeto. Por exemplo, um material puramente sólido a princípio como o asfalto, também apresenta um comportamento viscoso se observado dentro de uma larga escala de tempo, o suficiente para observá-lo escoar à medida que os veículos impõem uma taxa de cisalhamento no material. Pode-se ainda ir mais longe e imaginar que as montanhas inclusive, com o passar de gerações, sofrem uma espécie de escoamento devido ao intemperismo. Do contrário, materiais líquidos numa primeira análise podem chegar a se comportar como sólido numa escala de tempo muito pequena. Um exemplo bem comum é o do amido de milho que quando submetido a uma taxa de cisalhamento num tempo mínimo reage de forma elástica resistindo à perturbação aplicada e não escoando.

Isso leva à definição de um parâmetro super importante para o estudo de fluidos não newtonianos. Se trata do número de Deborah (D_e), definido como a razão entre um tempo característico do material (devido a características microscópicas), ou tempo de

relaxação, e o tempo de observação ou experimental (propriamente macro).

$$D_e = \frac{\alpha_o}{\alpha_e} \quad \text{ou} \quad D_e = \alpha_o \omega_e, \quad (2.1)$$

em que α_o é o tempo de relaxação principal do material¹, α_e é o tempo característico de observação e ω_e denota uma frequência (usa-se para escoamentos oscilatórios).

Valores altos de Deborah indicam materiais mais elásticos que viscosos, dado que o tempo de relaxação característico é sempre muito maior que escalas experimentais comuns. De outra maneira, $D_e \ll 1$ implica em um comportamento mais viscoso dado um tempo de relaxação tão pequeno que o material não apresenta restauração elástica em tempos comuns de observação.

Além de Deborah, outro parâmetro adimensional interessante é para se avaliar viscoelasticidade é o número de Wisenberg. Este é mais apropriado para escoamentos de líquido mais complexo como aqueles na presença de gradiente de pressão cuja escala de tempo $1/\dot{\gamma}_o = \ell/U$, em que U é a velocidade média do escoamento e ℓ um comprimento característico. Em cisalhamento simples permanente D_e e W_i coincidem, no entanto para cisalhamento oscilatório em que além da escala de tempo $1/\dot{\gamma}_o$ temos também $1/\omega D_e$ e W_i já são diferentes (MALVAR; CUNHA, 2021). Uma maneira de expressar Wisenberg seria:

$$W_i = \alpha_o \dot{\gamma}, \quad (2.2)$$

sendo $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento do escoamento.

2.2 Fluidos Newtonianos Generalizados

O tensor de tensões para um fluido não newtoniano puramente viscoso é expresso por:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\eta(\dot{\gamma})\mathbf{D}. \quad (2.3)$$

Nota-se que para esse tipo de material a viscosidade passa a ser uma propriedade dependente da taxa de cisalhamento e não mais uma constante material.

Mesmo que a Equação 2.3 represente o tensor de tensões para um fluido newtoniano generalizado, é essencial determinar modelos constitutivos de $\eta(\dot{\gamma})$ próprios a cada material. Isso só é possível via dados coletados experimentalmente, observando-se in loco o comportamento do material quando submetido a um determinado escoamento, como argumenta (BIRD; ARMSTRONG; HASSAGER, 1987).

¹ Escala de tempo referente a propriedades de restauração do material. Tempos de relaxação muito pequenos indicam materiais ditos instantâneos enquanto altos tempos de relaxação são próprios de materiais com memória.

2.2.1 Modelo de Ostwald

O modelo de Ostwald, também apelidado de modelo *power law* (MORRISON, 2001), prevê uma relação de viscosidade aparente e taxa de cisalhamento como uma relação de potência dada por:

$$\eta(\dot{\gamma}) = C\dot{\gamma}^{n-1}, \quad (2.4)$$

em que n e C são constantes do material que podem ser determinadas ajustando a função da dados experimentais. Para o caso de n igual a 1 e C como a viscosidade, tem-se o caso de fluido newtoniano. Se $n > 1$ há o caso de fluido dilatante em que a viscosidade tende a aumentar com a taxa de cisalhamento. Inversamente, para $n < 1$, tem-se os fluidos pseudoplásticos, para os quais a viscosidade decai com a taxa de cisalhamento. A Figura 2.1 apresenta uma representação gráfica da dependência de η e $\dot{\gamma}$ para os três casos principais do modelo de Ostwald.

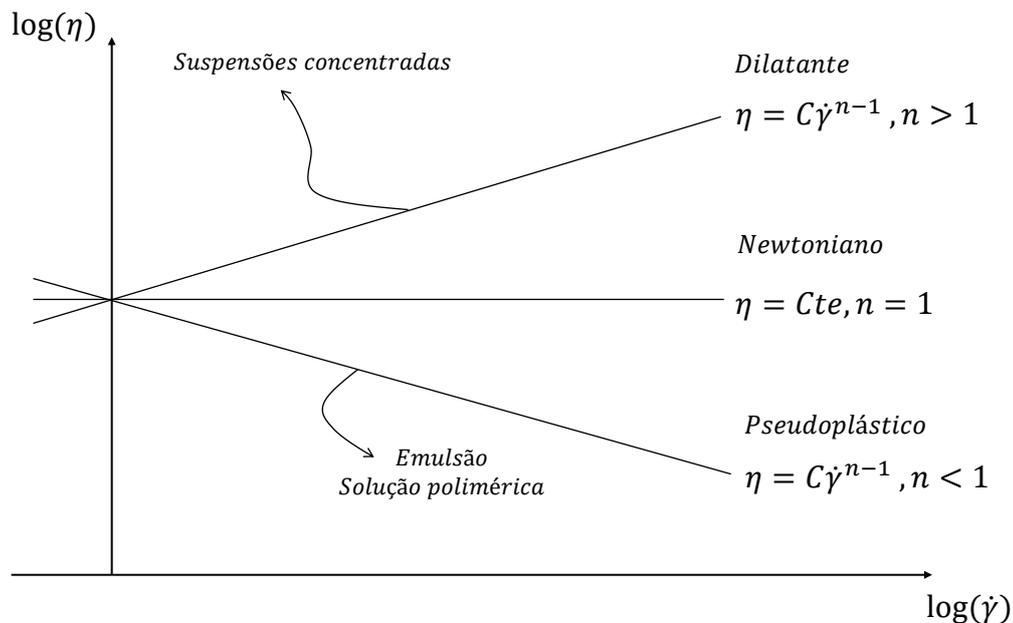


Figura 2.1 – Representação gráfica do modelo de Ostwald para os três casos de fluido newtoniano generalizado, destacando-se alguns exemplos observados em pesquisa para o caso de fluido dilatante e pseudoplástico.

Em geral, fluidos dilatantes são aqueles cujas partículas tendem a se aglomerar à medida que o escoamento se intensifica, seja pela concentração elevada de partículas, seja por uma geometria das mesmas que promova a formação de agregados, como é o caso do sangue de pessoas com anemia falciforme em que as hemácias tem um formato de foice e tendem a acoplar uma nas outra com a intensidade da corrente sanguínea.

Já os fluidos pseudoplásticos de forma geral contém partículas que se conformam na direção preferencial do escoamento ou sofrem quebra com o aumento da taxa de cisalhamento. No caso específico das emulsões, o comportamento pseudoplástico tende

a ser melhor observado para baixas razões de viscosidade, em que as gotas tendem a deformar mais que rotacionar. Para altas de cisalhamento as gotas tendem a deformar na direção do campo de velocidades, favorecendo o escoamento e reduzindo a viscosidade efetiva do fluido.

2.2.2 Fluidos de Bingham

O modelo de Bingham descreve fluidos que precisam de uma taxa de cisalhamento mínima para começar a escoar, como é o caso da pasta de dente que sai do tubo depois de aplicada uma pressão mínima, ou a manteiga que se deforma com a ação de uma faca sobre ela (MORRISON, 2001).

Nesse caso a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento segue a seguinte função:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \begin{cases} \infty & \text{se } |\sigma| \leq \sigma_o, \\ \frac{\sigma_o}{\dot{\gamma}} + \eta_p, & \text{se } |\sigma| > \sigma_o, \end{cases} \quad (2.5)$$

sendo σ_o a tensão mínima para escoamento e η_p denota uma viscosidade plástica, que indica uma viscosidade efetiva do fluido para altas taxas de cisalhamento. Para tensões abaixo da tensão mínima, o modelo prevê viscosidade infinita, ou seja, o material se comporta como sólido. A tensão, portanto, segue a seguinte relação:

$$\begin{cases} \sigma - \sigma_o = \eta_p \dot{\gamma} & \text{se } |\sigma| > \sigma_o, \\ \dot{\gamma} = 0 & \text{se } |\sigma| \leq \sigma_o. \end{cases} \quad (2.6)$$

Nota-se nesse caso que o modelo prevê nesse caso uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento depois de alcançado a tensão mínima σ_o .

No caso de escoamento em tubo capilar, fluidos que possuem altas concentrações de partícula tendem a formar uma aglomerado onde as tensões de cisalhamento são menores, no caso, o centro do tubo. Esse agregado tende a se comportar como um sólido em relação ao escoamento mais próximo às paredes, sendo necessário uma tensão mínima para carregá-lo. Dependendo da concentração e da razão de viscosidade, emulsões podem se comportar como fluido de Bingham em tubo capilar. Esse fenômeno deixa evidente como fluidos não newtonianos dependem bastante do escoamento ao qual são submetidos.

2.2.3 Modelo de Carreau-Yasuda e Cross

Na prática, fluidos não newtonianos com comportamento pseudoplástico podem apresentar dois patores de viscosidade efetiva. Um platô de alta para baixas taxas de cisalhamento e um de baixa para altas intensidades de escoamento em que a viscosidade geralmente se aproxima da viscosidade do fluido base, como se ilustra na Figura 2.2.

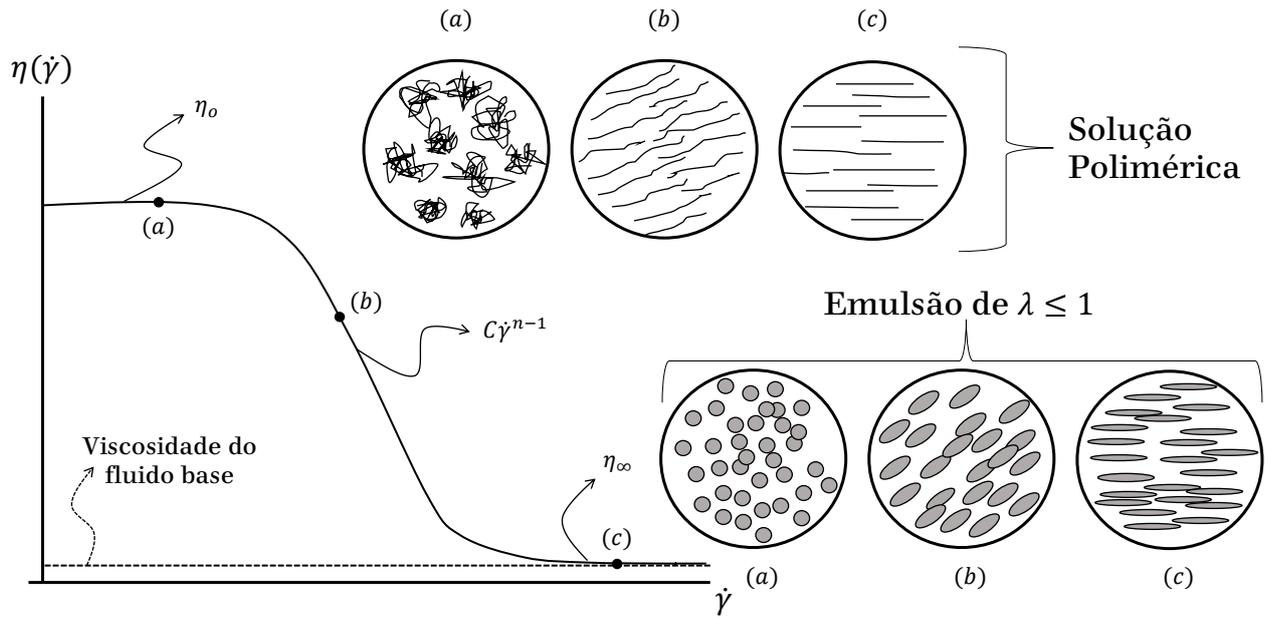


Figura 2.2 – Representação gráfica dos plateaus newtonianos que podem existir entre um regime pseudoplástico. Destaca-se, em um esquema representativo de solução polimérica e emulsão, as etapas da mudança da microestrutura à medida que a intensidade de um escoamento aumenta.

O modelo Carreau-Yasuda (MORRISON, 2001) procura cobrir esses dois limites assintóticos propondo a seguinte equação:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (K\dot{\gamma})^a]^{(n-1)/a}, \quad (2.7)$$

sendo K uma constante de tempo do material, podendo-se falar nesse modelo de dependência temporal. Além disso, a e n são também constantes materiais.

O modelo de Cross também cobre os dois limites de η_0 e η_{∞} apresentando algumas diferenças em termos de constantes materiais quando comparado ao de Carreau-Yasuda. A equação desse modelo é a seguinte:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = (K\dot{\gamma})^m, \quad (2.8)$$

em que η_0 , η_{∞} , K e m constantes materiais. Nas condições de $\eta \ll \eta_0$ e $\eta \gg \eta_{\infty}$, o modelo de Cross recupera o de Ostwald. E em uma condição menos restritiva de $\eta \ll \eta_0$, por meio de Cross é possível ainda chegar no modelo de Sisko.

2.2.4 Modelo de Sisko

Esse modelo foi proposto por (SISKO, 1958) como uma ótima alternativa para descrever o comportamento de fluidos pseudoplásticos, tais como graxas emulsões e muitos outros fluidos complexos submetidos a escoamentos de taxa de cisalhamento médio. A

equação constitutiva do modelo que relaciona viscosidade aparente e taxa de cisalhamento é a seguinte:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + K_s \dot{\gamma}^{(n-1)}. \quad (2.9)$$

Nota-se que, assim como mencionado na seção anterior, que o modelo abrange o regime de relação de potência entre viscosidade aparente e taxa de cisalhamento e o platô de viscosidade constante para altas taxas de cisalhamento. Se $n = 0$ na equação 2.9, é possível recuperar a função 2.5 chamando-se K_m de σ_o e η_{∞} de η_p . Dessa forma, Bingham é um caso especial de Sisko.

2.3 Viscoelasticidade Linear

A viscoelasticidade linear é uma descrição da resposta viscoelástica de fluidos não newtonianos para um regime de pequenas deformações ($D_e \approx 1$). Foi, segundo (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989), a primeira descrição transiente para fluidos não newtonianos, onde a resposta elástica do fluido torna-se relevante. Nesse tipo de abordagem, a resposta do fluido, ou seja, a tensão em qualquer instante, é diretamente proporcional à deformação ou à taxa de deformação.

Nesse contexto de pequenos gradientes de deslocamento, tem-se que

$$|\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}| \sim \gamma^2 \lll 1,$$

dado que γ consiste em um deslocamento muito pequeno e $\mathbf{E} = 1/2[\nabla \mathbf{d} + (\nabla \mathbf{d})^T]$ é o tensor deformação. Diante dessa aproximação, os tensores de Cauchy-Green podem ser aproximados ao tensor deformação (\mathbf{E}). Assim

$$\frac{D\mathbf{E}}{Dt} \approx \mathbf{D} \Rightarrow (\text{no caso unidirecional mais simples}) \quad \dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}. \quad (2.10)$$

Devido à linearidade, as equações diferenciais que governam o fenômeno são lineares e os coeficientes das derivadas temporais são constantes, ou seja, independem da deformação e da tensão. A resposta da tensão do fluido em qualquer tempo é diretamente proporcional a taxa de deformação $\dot{\gamma}$ incluindo derivadas temporais de σ e γ . A consequência direta desse princípio é a superposição de efeitos. Uma equação diferencial geral para regime de viscoelasticidade linear foi proposto por (OLDROYD, 1956) da forma

$$\left(1 + \alpha_1 \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \alpha_n \frac{\partial^n}{\partial t^n}\right) \sigma = \left(\beta_0 + \beta_1 \frac{\partial}{\partial t} + \beta_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \beta_n \frac{\partial^m}{\partial t^m}\right) \gamma, \quad (2.11)$$

em que $n = m$ ou $n = m - 1$. Os coeficientes materiais que aparecem neste modelo independem de γ ou $\dot{\gamma}$ e da própria tensão.²

² Como já apresentado, em viscoelasticidade linear temos que: $\gamma = 2\mathbf{E} = (\nabla \mathbf{d} + (\nabla \mathbf{d})^T)$.

2.3.1 Modelo Constitutivo de Maxwell para Viscoelasticidade Linear

A partir do princípio da superposição, o modelo de viscoelasticidade generalizado de Maxwell consiste na representação do fluido como sendo um material cujo comportamento pode ser representada por elementos de Maxwell em paralelo. Por sua vez, um único elemento de Maxwell é constituído por um fator de amortecimento em série com um fator elástico. A figura 2.3 apresenta um esquema gráfico do modelo.

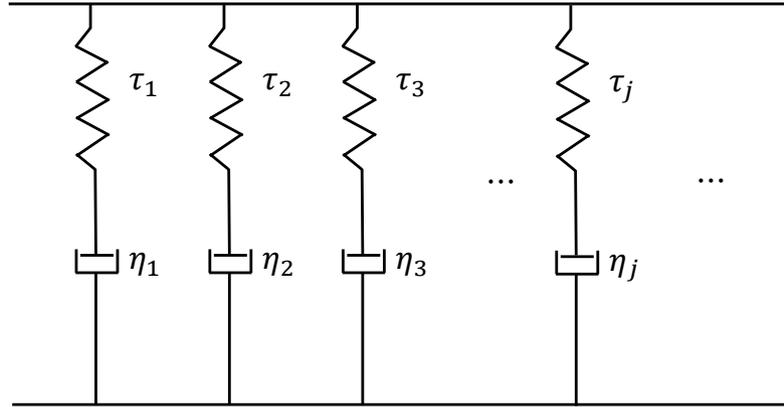


Figura 2.3 – *Simple esquema representativo do modelo viscoelástico de Maxwell generalizado.*

Para um único elemento de Maxwell, avalia-se a parte elástica e dissipativa. Considerando a parte elástica, tem-se que a tensão é dada por:

$$\sigma_E = G\gamma_E, \quad (2.12)$$

em que G seria o coeficiente de restituição elástica. Tomando a derivada temporal de 2.12, então

$$\dot{\sigma}_E = G\dot{\gamma}_E. \quad (2.13)$$

De outro modo, pela parte do amortecimento:

$$\sigma_v = \eta\dot{\gamma}_v. \quad (2.14)$$

Dado que o elemento elástico e o de amortecimento estão em série, isso implica que

$$\sigma_E = \sigma_v = \sigma \text{ e } \dot{\gamma}_E + \dot{\gamma}_v = \dot{\gamma}. \quad (2.15)$$

Substituindo as relações das equações (2.13) e (2.14) na equação (2.15), pode-se obter a formulação tensorial para um elemento de Maxwell, expressa por:

$$\boldsymbol{\sigma} + \alpha \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial t} = 2\eta \mathbf{D}, \quad (2.16)$$

sendo α um tempo característico.

A equação (2.16) é uma EDO linear cuja solução é dada por:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = 2 \frac{\eta}{\alpha} \int_{-\infty}^t e^{(t-t')/\alpha} \mathbf{D}(t') dt'. \quad (2.17)$$

Nota-se que os limites de integração indicam que o fluido possui memória, ou seja, a tensão $\boldsymbol{\sigma}$ avaliada no tempo t depende da história da taxa de deformação para todo o tempo t' anterior a t , ou de modo geral, $-\infty < t' \leq t$. No que implica em uma integral de convolução.

Definindo uma função relaxação ou função memória de Maxwell como

$$\Phi(s) = \frac{\eta}{\alpha} e^{-s/\alpha}, \quad (2.18)$$

em que $s = t - t'$ (tempo contado a partir da referência t'). Deste modo podemos reescrever a equação (2.17) como

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = 2 \int_{-\infty}^t \Phi(s) \mathbf{D}(t') dt'. \quad (2.19)$$

A equação (2.19), de uma perspectiva do princípio da causalidade, afirma que a tensão depende da história do carregamento, ou seja, a tensão avaliada em um determinado tempo t depende da história de deformação em um tempo anterior t' . Nesse contexto, a exponencial da função de relaxação (eq. 2.18) pode ser entendida como um fator matemático que assume valores expressivos para um tempo próximo a um de referência ($s \mapsto 0$). Do contrário, para tempos distantes da referência ($s \gg 0$), a função tende a zero. Isso indica que a tensão é mais susceptível a uma história recente de deformação. Nesse sentido, um fluido de Maxwell é um material com memória e não instantâneo.

Para o modelo mais geral (N elementos de Maxwell em paralelo) tem-se que, a partir do princípio da superposição:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = 2 \int_{-\infty}^t \sum_{j=1}^N \Phi(s)_j \mathbf{D}(t') dt'. \quad (2.20)$$

Esta equação afirma que num regime viscoelástico linear a relaxação de uma determinada tensão aplicada a um material complexo desenvolve-se como um efeito da relaxação dos N elementos que o compõem, ou seja, existem N tempos de relaxação que caracterizam a escala de tempo típica de um fluido complexo no regime viscoelástico. Pode-se, portanto, escrever a função relaxação de tensão considerando os N elementos de Maxwell da seguinte forma:

$$\tilde{\Phi}(\tilde{s}) = \sum_{j=1}^N \frac{\tilde{\eta}_j}{\tilde{\alpha}_j} e^{-(\tilde{s}/\tilde{\alpha}_j)}. \quad (2.21)$$

2.3.2 Impulso de deformação

A fim de caracterizar efeitos de memória em um fluido complexo, usa-se um escoamento do tipo impulso, que consiste em aplicar uma pequena deformação sobre o

fluido em um intervalo de tempo muito pequeno. Caso o fluido não seja instantâneo ele sofrerá a deformação mas guardará informações do seu estado inicial, tendendo a retornar a ele. A partir disso é possível determinar os tempos de relaxação devidos às características elásticas do material.

Este ensaio consiste na aplicação de uma deformação instantânea no material com o objetivo de determinar o tempo de relaxação do mesmo. A taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ aplicada em um período de tempo infinitesimal pode ser expressa pela função impulso como:

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{\gamma_0}{\epsilon}, \quad (2.22)$$

em que $\epsilon \rightarrow 0$. A Figura 2.4 ilustra o impulso dado por (2.22) e a função degrau representando a deformação γ_0 sofrida.

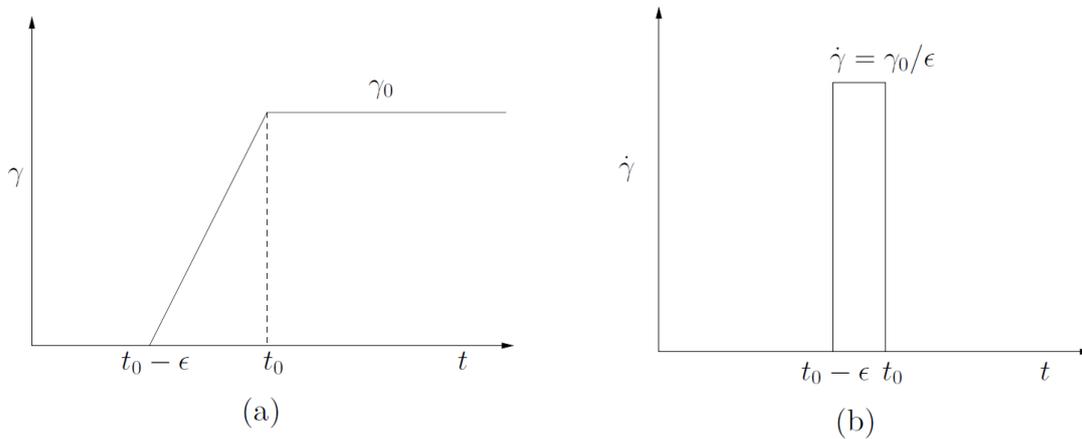


Figura 2.4 – (a) Degrau de deformação, (b) Taxa de cisalhamento aplicada (função impulso). Imagem retirada de (PEREIRA; CUNHA, 2020).

Em regime de viscoelasticidade linear, ou seja, pequenas deformações, o tensor de tensões para o caso de impulso é dado por:

$$\sigma(t) = \int_{t_0-\epsilon}^{t_0} \Phi(t-t') \dot{\gamma}(t') dt'. \quad (2.23)$$

Usando a relação (2.22), tem-se que:

$$\sigma(t) = \frac{\gamma_0}{\epsilon} \int_{t_0-\epsilon}^{t_0} \Phi(t-t') dt'. \quad (2.24)$$

Tomando-se o limite de (2.24) para $\epsilon \rightarrow 0$ e aplicando o teorema de L'Hôpital, chega-se que:

$$\sigma(t) = \gamma_0 \Phi(t-t_0). \quad (2.25)$$

Nota-se então, pela presença da convolução, que o fluido, por possuir propriedades elásticas, responde à deformação imposta com uma defasagem. Portanto, um teste experimental envolvendo uma deformação instantânea permite, através do uso da $\Phi(t - t')$ obter informações como o tempo de relaxação do fluido e seus módulos elásticos e viscosos.

2.3.3 Cisalhamento oscilatório de pequena amplitude

No cisalhamento oscilatório simples, assume-se que $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$, em que ω é a frequência de excitação. A taxa de cisalhamento por conseguinte é dada por:

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad (2.26)$$

Assim é possível definir $\dot{\gamma}_0 = \gamma_0 \omega$ e $\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t)$.

Devido a excitação harmônica provocada pelo cisalhamento, a tensão σ percebida pelo fluido será também harmônica. Como resposta da deformação, a tensão pode ser representada como:

$$\sigma(t) = A(\omega) \gamma_0 \sin(\omega t + \alpha), \quad \text{para } 0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2} \quad (2.27)$$

ou, como resposta da taxa de cisalhamento:

$$\sigma(t) = B(\omega) \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t - \beta), \quad \text{para } 0 \leq \beta \leq \frac{\pi}{2}. \quad (2.28)$$

Pode-se ainda representar as equações (2.27) e (2.28) em termos das componentes da tensão em fase e fora de fase com γ_0 e $\dot{\gamma}_0$, do seguinte modo

$$\sigma(t) = G'(\omega) \gamma_0 \sin(\omega t) + G''(\omega) \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (2.29)$$

ou ainda

$$\sigma(t) = \eta'(\omega) \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) + \eta''(\omega) \dot{\gamma}_0 \sin(\omega t). \quad (2.30)$$

Defini-se $G'(\omega)$ como sendo o módulo elástico (*storage modulus*) e $G''(\omega)$ como sendo o módulo viscoso. Os coeficientes $\eta'(\omega)$ e $\eta''(\omega)$ são um módulo viscoso e elástico, respectivamente. Estes termos são funções viscométricas ou módulos viscométricos do fluido. Expandindo as equações (2.27) e (2.28) e comparando termo a termo com as equações (2.29) e (2.30), respectivamente, chega-se que

$$\begin{cases} G'(\omega) = A(\omega) \cos(\alpha) \text{ e } G''(\omega) = A(\omega) \sin(\alpha) \\ \eta'(\omega) = B(\omega) \cos(\beta) \text{ e } \eta''(\omega) = B(\omega) \sin(\beta). \end{cases} \quad (2.31)$$

Da equação (2.31) conclui-se que $A(\omega)^2 = G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2$ e que $B(\omega)^2 = \eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2$. Diante disto, define-se as formas complexas $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ e $\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$ sendo i o número imaginário.

Sendo o material descrito como fluido de Maxwell e como $\dot{\gamma}(t') = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t')$, a tensão $\sigma(t)$ pode ser expressa, tomando por base o resultado da equação (2.19), da seguinte maneira:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \Phi(t' - t) \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t') dt' \quad (2.32)$$

e fazendo novamente $s = s(t') = t - t' \Leftrightarrow t' = t - s$ e usando a identidade trigonométrica $\cos(\omega t - \omega s) = \cos(\omega t) \cos(\omega s) + \sin(\omega t) \sin(\omega s)$, tem-se que

$$\sigma(t) = \left(\int_0^{+\infty} \Phi(s) \cos(\omega s) ds \right) \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) + \left(\int_0^{+\infty} \Phi(s) \sin(\omega s) ds \right) \dot{\gamma}_0 \sin(\omega t) \quad (2.33)$$

e comparando com a equação (2.30), conclui-se que:

$$\begin{cases} \eta'(\omega) = \int_0^{+\infty} \Phi(s) \cos(\omega s) ds \\ \eta''(\omega) = \int_0^{+\infty} \Phi(s) \sin(\omega s) ds \end{cases} \quad (2.34)$$

Usando-se a transformada rápida de Fourier (FFT), obtém-se:

$$\begin{cases} \Phi(s) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \eta'(\omega) \cos(\omega s) d\omega \\ \Phi(s) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \eta''(\omega) \sin(\omega s) d\omega \end{cases} \quad (2.35)$$

Nota-se que $\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \eta_0$, em que η_1 seria então usando a equação (2.34), podemos escrever

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \eta_0 = \int_0^{+\infty} \Phi(s) ds \quad (2.36)$$

Mostra-se que, para o cisalhamento oscilatório de um fluido de Maxwell, no caso bidimensional, as quatro relações que se seguem:

$$\begin{cases} \eta^* = \frac{\eta_0}{1 + i\alpha_1\omega} \\ \eta' = \frac{\eta_0}{1 + (\alpha_1\omega)^2} \\ \eta'' = \frac{\eta_0\alpha_1\omega}{1 + (\alpha_1\omega)^2} \\ G^* = \frac{i\omega\eta_0}{1 + i\alpha_1\omega} \end{cases} \quad (2.37)$$

sendo η_0 é a viscosidade do fluido.

Para se medir G' e G'' se utiliza o modo do reômetro que realiza o experimento de cisalhamento oscilatório e fornece os valores dessas funções materiais em função da frequência de oscilação. A fim de realizar o experimento de interesse garantindo o regime de viscoelasticidade linear, realiza-se um ensaio preliminar para determinar G' em função da deformação angular γ para uma frequência fixa. Isto é feito para obter dados que

mostrem dentro de qual regime de γ se está no regime linear, para que se haja certeza de que o experimento de interesse seja realizado dentro do regime linear e as expressões da teoria de viscoelasticidade linear, dadas pelas Equações (2.38) e (2.39), sejam válidas.

Com as duas etapas experimentais realizadas, se utiliza *softwares* computacionais para realizar ajuste de curvas aos dados obtidos para G' e G'' . Essas curvas são ajustadas aos dados experimentais a partir das expressões que relacionam G' e G'' à ω no modelo de Maxwell generalizado, dadas pelas Equações (2.38) e (2.39). Tais ajustes são utilizados para demonstrar se o fluido realmente pode ser descrito pelo modelo de Maxwell generalizado e para posterior análise, que permite encontrar os valores dos η_j desse fluido de acordo com o modelo em questão.

Em geral, os módulos elástico (G') e viscoso (G'') são funções do material e podem ser determinados a partir de diferentes experimentos. Dessa forma, no trabalho em questão, eles são determinados a partir de experimentos no regime de viscoelasticidade linear, já que a linearização fornece uma simplificação razoável nas relações que regem G' e G'' de acordo com a teoria de viscoelasticidade, o que implica em uma simplificação do processo de obtenção das funções materiais. Ora, não há motivos para se determinar G' e G'' a partir de experimentos em regime não linear se essas podem ser obtidas igualmente em experimentos em regimes lineares. O experimento realizado para determinação dos módulos elástico e viscoso é o experimento de cisalhamento oscilatório, no qual o fluido é cisalhado com uma frequência ω . A partir do modelo de Maxwell generalizado, para cisalhamento oscilatório no regime de viscoelasticidade linear, tem-se que:

$$G'(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{\eta_j \alpha_j \omega^2}{1 + (\omega \alpha_j)^2} \quad (2.38)$$

e

$$G''(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{\eta_j \omega}{1 + (\omega \alpha_j)^2}. \quad (2.39)$$

Observe que, no caso de cisalhamento oscilatório, G' e G'' podem ser relacionados à η' e η'' a partir de:

$$G^*(\omega) = \omega \eta^*(\omega). \quad (2.40)$$

Desse modo, essas expressões podem ser utilizadas para se fazer um ajuste aos resultados experimentais de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, conferindo se o fluido em questão, no regime de pequenas deformações, obedece ao modelo de Maxwell. Além disso, realizando o ajuste das curvas, os valores de η_j obtidos podem ser definidos como os coeficientes de viscosidade do fluido.

2.4 Correlações empíricas de funções materiais

Existem duas regras empíricas utilizadas na presente dissertação que correlacionam propriedades viscoelásticas obtidas via experimental, em regime oscilatório de pequena amplitude, e funções viscométricas obtidas a partir de cisalhamento simples. Essas regras permitem a extração de funções materiais através da medida de módulos viscoelásticos.

2.4.1 Regra de Cox-Merz

A regra proposta por (COX; MERZ, 1959) relaciona o primeiro módulo viscoso $\eta'(\omega)$ e a viscosidade aparente do fluido $\eta(\dot{\gamma})$. Ela prescreve que a viscosidade aparente é igual à magnitude da viscosidade complexa ($|\eta^*(\omega)|$) para um intervalo de taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) correspondente ao produto da frequência com deslocamento ($\omega\gamma$) para cisalhamento oscilatório dentro de um regime viscoelástico linear.

Como já colocado na equação (2.36), quando $\omega \mapsto 0$, ou seja, um limite de regime permanente, a regra de Cox-Merz simplifica que o módulo viscoso tende à uma viscosidade dinâmica η_0 . Todavia a regra não se basta somente para os módulos viscosos. Prevê também que o módulo elástico ($G'(\omega)$), no intervalo em que $|\eta^*(\omega)| \sim \eta(\dot{\gamma})$, é a metade da primeira diferença de tensões normais N_1 . Ou seja,

$$G'(\omega) = \frac{N_1(\dot{\gamma})}{2}. \quad (2.41)$$

Assim, é bastante simples obter indiretamente a primeira diferença de tensões normais desde que os dados coletados experimentalmente de $|\eta^*(\omega)|$ e $\eta(\dot{\gamma})$, no intervalo de $\omega\gamma$ e $\eta(\dot{\gamma})$ correspondentes, sejam coincidentes.

2.4.2 Regra de Laun

A correlação proposta por (LAUN, 1986) segue os mesmos princípios expostos para a relação de Cox-Merz, porém agora se relaciona a primeira diferença de tensões normais aos módulos elástico ($G'(\omega)$) e viscoso ($G''(\omega)$) do material. A relação é a seguinte:

$$N_1(\dot{\gamma}) = 2G'(\omega) \left(1 + \left(\frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} \right)^2 \right)^n. \quad (2.42)$$

Como Cox-Merz a equação (2.42) é uma expressão *ad-hoc* obtida através de exaustivas observações experimentais e mostrando-se extremamente útil para diversos fluidos complexos, destacando-se as soluções poliméricas. O índice n é obtido por ajuste experimental e tende a ficar na faixa entre 0,5 e 0,7. Por uma expansão binomial da equação (2.42), é possível notar que para materiais cujo módulo elástico é muito superior ao módulo viscoso ($G'(\omega) \gg G''(\omega)$), é possível recuperar a equação (2.41). Nessas condições Laun recupera Cox-Mertz.

3 As Emulsões

Abordado as características, modelos e comportamentos de fluidos complexos no capítulo anterior, procura-se agora focar nas emulsões tendo por base fortes referências sobre o assunto. Discute-se em que regimes emulsões se comportam como fluidos não newtonianos. Mostra-se que o comportamento mais comum é o de pseudoplástico quando há concentração de gotas suficientes para mudar a reologia do fluido. Para concentrações baixas de gota, ou seja, emulsões diluídas, o comportamento reológico tende a ser o de um fluido newtoniano. Modelos desses dois regimes são apresentados e explanados. Ao final do capítulo uma breve explicação de fluidos magnéticos é apresentada e finalmente algumas referências que abordam o uso desses fluidos na síntese de emulsões e no que o uso de fluidos polares pode afetar na reologia de uma emulsão.

3.1 Características relevantes de uma emulsão

No Capítulo 1 defini-se o que consiste uma emulsão. A seguir, discute-se a respeito de alguns elementos fundamentais que caracterizam esse fluido do ponto de vista reológico. As características reológicas desse material são definidas basicamente pelos seguintes fatores: a fração volumétrica de gotas (notada por ϕ), o número de capilaridade (C_a) e a razão entre a viscosidade do fluido da gota e a viscosidade do fluido da fase contínua, ou seja

$$\lambda = \frac{\eta_g}{\eta_b}, \quad (3.1)$$

em que η_g denota a viscosidade do fluido da gota e η_b a viscosidade da fase contínua da emulsão.

A razão de viscosidade afetará, de forma geral, a deformação da gota quando submetida a um escoamento. Podem ser estabelecidos dois limites para a deformação de gotas. O primeiro seria para valores muito pequenos de λ ($\lambda \ll 1$), em que o fluido base é muito mais viscoso que o fluido das gotas. E um segundo limite seria para $\lambda \gg 1$. Nesse caso a deformação da gota é mais difícil de ocorrer dado que esta tende a rotacionar mais. Para viscosidades elevadas de gota, a deformação é maior mas o tempo do fenômeno é muito maior comparado com o tempo de rotação. Isso explica a gotas deformarem menos nesse caso para um escoamento de cisalhamento simples. Em escoamentos do tipo extensional, em que a deformação de uma elemento de fluido predomina, não faz sentido

dizer que uma gota gira mais que deforma. Portanto, essa análise de que $\lambda \gg 1$ favorece a rotação de uma gota em detrimento da deformação se adéqua somente a cisalhamento simples.

A fração volumétrica já uma característica que influencia a interação hidrodinâmica entre as gotas. Quanto maior o volume de gotas, mais dificuldade o fluido base terá para escoar entre elas e, além do mais, as interações hidrodinâmicas entre as gotas terão um maior papel na dispersão de energia em uma perspectiva global do fluido. No trabalho de (PAL, 2000a), resultados experimentais envolvendo emulsões polidispersas do tipo O/A, em que a fase dispersa é composta por petróleo, revelaram que para frações volumétricas abaixo de 60% aproximadamente, as emulsões apresentam um comportamento tipicamente newtoniano. Para maiores frações volumétricas, por sua vez, o comportamento foi de fluido pseudo-plástico. Foi observado que o tamanho da gota só tem efeito na viscosidade aparente em emulsões de altas concentrações. O autor associa o aumento da viscosidade com o aumento das interações hidrodinâmicas entre as gotas, com a diminuição do tamanho da gota e com a possibilidade de agregação e floculação de gotas já que a distância entre as mesmas diminui com a diminuição de tamanho das gotas.

Uma revisão dos modelos teóricos que preveem a viscosidade de emulsões é realizada por (PAL, 2001). Destaca-se os trabalhos de (CHOI; SCHOWALTER, 1975), de (YARON; GAL-OR, 1972) e de (PHAN-THIEN; PHAM, 1997) na condição em que o número de capilaridade tende a zero. Tais modelos sugerem que a viscosidade aparente aumente com a fração volumétrica de gotas. O modelo de (YARON; GAL-OR, 1972), segundo (PAL, 2001), é aquele que se mostrou mais apropriado para prever a viscosidade aparente de emulsões com alta fração volumétrica.

No caso diluído, cuja hipótese leva em conta uma interação mínima entre as gotas, a emulsão apresenta propriedades de um fluido newtoniano apresentando uma viscosidade equivalente, cuja expressão foi calculada por (TAYLOR, 1932) em uma extensão ao trabalho de Einstein para suspensão de partículas esféricas rígidas e é dada por:

$$\frac{\eta}{\eta_b} = 1 + \phi \left(\frac{5\lambda + 2}{2(\lambda + 1)} \right) + \mathcal{O}(\phi^2), \quad (3.2)$$

em que η_b é a viscosidade do fluido base, ϕ é a fração volumétrica de gotas e λ a razão de viscosidades. Além de regime diluído, a equação 3.2 é destinada a regimes de escoamento fraco, ou seja, regimes em que os tempos de relaxação da microestrutura é muito menor que um tempo característico do escoamento.

No trabalho teórico de (DANOV, 2001), o autor deduz uma expressão para a viscosidade de uma emulsão diluída, ou seja, sem interação hidrodinâmica entre gotas. A expressão é baseada na abordagem de que a viscosidade pode ser apurada através do escoamento de cisalhamento simples para baixas taxas de cisalhamento e baixos números de Peclet. Sabendo que o número de Peclet relaciona a escala de tempo do movimento Browniano (a^2/D , em que D é o coeficiente de difusão e a o raio da gota) com a escala de tempo do escoamento ($1/\dot{\gamma}$), então baixos números de Peclet significa gotas de pequeno

tamanho (de poucos micrómetros) ou então baixas taxas de cisalhamento. Analisando o que acontece com uma gota, o autor faz o procedimento comum de média volumétrica para levar em conta todas as gotas da emulsão no volume considerado passando dessa forma para o contexto do contínuo. A expressão obtida para a viscosidade depende da fração volumétrica da emulsão e de um parâmetro de mobilidade. Esse parâmetro está relacionado com a viscosidade da gota e do meio onde está inserida, com o coeficiente de difusividade efetivo, que por sua vez depende do coeficiente de difusão do meio e do coeficiente de difusão de surfactantes na superfície da gota, e com a elasticidade da superfície. Os coeficientes de difusão estão relacionados com a fração volumétrica de surfactantes na superfície da gota. A praticidade da sua aplicação é limitada pelo conhecimento dos diversos parâmetros citados. Como a expressão foi obtida para emulsão diluída em que as perturbações do escoamento são exclusivas pela presença de gotas e não pelas interações entre gotas, a expressão pode ser usada por estudos numéricos, através dos quais seja possível obter cada parâmetro citado.

Para regimes concentrados existem várias abordagens e modelos para determinar a viscosidade equivalente de uma emulsão. Em (TADROS, 1994) sugere-se um modelo polinomial expresso por:

$$\frac{\eta}{\eta_b} = 1 + \phi k_1 + \phi^2 k_2 + \phi^3 k_3 + \mathcal{O}(\phi^4). \quad (3.3)$$

Quanto maior a fração volumétrica de gotas, mais ordens de ϕ são necessárias para se determinar a viscosidade equivalente da emulsão. O polinômio até ao termo de $k_2 = 6,2$, associado com as interações hidrodinâmicas, é suficiente para $\phi < 20\%$. Frações volumétricas superiores a 20% é necessário termos de maior ordem de ϕ .

A viscosidade relativa da emulsão pode ser prevista pela equação sugerida por Krieger-Dougherty no ano de 1959:

$$\frac{\eta}{\eta_b} = [1 - (\phi/\phi_p)]^{-[\eta]\phi_p}, \quad (3.4)$$

sendo $[\eta]$ uma viscosidade intrínseca de valor teórico de 2,5 para esferas rígidas e ϕ_p é a fração de máximo empacotamento que é igual a 0,64 para um empacotamento randômico e 0,74 para um empacotamento hexagonal semelhante a esferas monodispersas (BARNES, 1994). O valor de ϕ_p pode ser estimado a partir do gráfico de $\eta^{-1/2}$ versus ϕ do qual resulta uma reta. A extrapolação de $\eta^{-1/2}$ para zero resulta o valor de ϕ_p (TADROS, 1994).

Uma correlação para a viscosidade de emulsões concentradas que é comparada com resultados experimentais é proposta por (PAL, 2003). Uma nova equação para emulsões concentradas é obtida pelo esquema diferencial de Brinkman-Roscoe (BRINKMAN, 1952) assim conhecido na literatura de reologia. Brinkman-Roscoe foram os primeiros a usarem tal esquema para a obtenção da equação da viscosidade para uma suspensão concentrada de esferas rígidas. A equação para emulsões concentradas é obtida pela adição infinitesimal de pequenas quantidades de gotas até ser alcançada a fração volumétrica desejada. Nota-se que a expressão de emulsões concentradas é baseada em uma outra para concentração inferior

obtida pelo esquema diferencial de Brinkman-Roscoe. A expressão de (TAYLOR, 1932) é obtida pelas novas expressões quando o regime de escoamento é muito fraco e as forças de tensão superficial superam as hidrodinâmicas. Contudo, para escoamentos intensos, obtém-se a equação de (FRANKEL; ACRIVOS, 1970). Nela, quando $\lambda \mapsto \infty$, obtém-se a equação de (EINSTEIN, 1905), para $\lambda \mapsto 0$ tem-se a expressão de (MACKENZIE, 1950) para baixo cisalhamento para suspensões diluídas em cavidades. A proposta que mais se mostrou coerente com os resultados de 27 experimentos foi a de (KRIEGER; DOUGHERTY, 1959). Nessa proposta o valor para a fração volumétrica de máximo empacotamento foi de 63,7% que corresponde ao empacotamento randômico de esferas uniformes.

Fora desses limites extremos de λ , ou seja, para valores próximos da unidade, e no caso de um regime não diluído, as emulsões apresentam um comportamento não newtoniano devido à deformação das gotas quando sujeitas a escoamento. Nesse caso existe uma competição entre as forças hidrodinâmicas sobre as gotas e a força restauradora devido à tensão superficial que procura manter o formato esférico original da gota. Assim sendo, a microestrutura apresenta uma elasticidade ou um mecanismo restaurador, que leva a existência de tempos de relaxação, ou seja, o fluido numa visão contínua deixa de ser instantâneo.

A partir disso existe um número adimensional fundamental que relaciona força hidrodinâmica sobre a gota e forças de tensão superficial (SAIKI; PRESTIDGE; HORN, 2007) que é denominado de número de capilaridade, definido por:

$$C_a = \frac{(1 + \lambda)\eta_b\dot{\gamma}\bar{d}}{\sigma_s}, \quad (3.5)$$

em que \bar{d} é o diâmetro médio das gotas da emulsão, ou seja, uma escala de comprimento típica, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (tempo característico do escoamento) e σ_s a tensão superficial da gota.

No limite em que $C_a \rightarrow 0$ a força de restauração elástica da gota devido a tensão superficial é mais forte que as forças hidrodinâmicas agindo sobre a mesma. Ou em uma visão de escala de tempo, pode-se pensar que o tempo do escoamento é muito maior que o tempo de relaxação das gotas. Pode-se dizer também que um número de capilaridade pequeno representa um escoamento fraco agindo sobre a emulsão. O que propicia pequenas deformações sobre as gotas, dado que a tensão superficial é mais relevante e mantém o formato esférico.

De outra maneira, quando $C_a \geq 1$ implica regimes de escoamento intensos ($\dot{\gamma} \geq 1$) e as forças de restauração elástica não conseguem competir com as hidrodinâmicas levando a deformação da gota na direção preferencial do escoamento. A tendência é das gotas assumirem então uma geometria elíptica com o eixo maior na direção das linhas de corrente, reduzindo a energia que o fluido base da emulsão precisa para escoar sobre uma gota, decaindo a viscosidade global da emulsão.

Em suma, fora de um regime diluído e também não super concentrado em que já há floculação, as emulsões tendem a apresentar um comportamento pseudoplástico com uma queda da viscosidade global do fluido à medida que o escoamento a qual está submetida aumenta a intensidade. Emulsões podem apresentar ainda um platô de alta para viscosidade relativa quando $C_a \ll 1$, em que as gotas mantêm o formato esférico, e um platô de baixa cujo limite é a viscosidade do fluido base em que as gotas estão extremamente deformadas em regimes para $C_a \gg 1$, no qual pode acontecer também rompimento das gotas.

Por isso, como apresenta (STONE, 1994), existem diversos estudos que relacionam o rompimento de gotas e a própria geração de gotas com o número de capilaridade, estabelecendo o conceito de capilaridade crítico quando o escoamento provoca quebra das gotas. Ou seja, um parâmetro essencial quando se trata da síntese desse fluido que é gerado justamente pelo rompimento das gotas.

A razão de viscosidades λ também afeta, como já argumentado acima, a deformação das gotas quando em escoamento. Para avaliar deformação em termos de λ é mais interessante observar o tempo característico de deformação da gota que pode ser dado por:

$$\alpha_d = [(1 + \lambda)\dot{\gamma}]^{-1}. \quad (3.6)$$

Quando a viscosidade da gota é muito menor que a do fluido base ($\lambda \rightarrow 0$) tem-se que o tempo de deformação depende basicamente da intensidade do escoamento, sendo possível inclusive adotar o número de capilaridade nesses regimes em termos da viscosidade do fluido base, dado que a ação dele sobre o fluido da gota é mais relevante. Do contrário, quando $\lambda \geq 1$, o tempo de deformação já será ditado mais pelas razões de viscosidade. Assim se a taxa de cisalhamento for baixa, a gota vai demorar muito tempo a se deformar e atingir o seu regime de deformação permanente. Logo é necessário ter a sensibilidade de escolher uma magnitude coerente para a taxa de cisalhamento para evitar tempos de experimento longos.

Como comentário final, as pesquisas envolvendo emulsões não se limitam à metodologias experimentais ou teóricas. Na realidade, a investigação envolvendo processos numéricos é vastíssima. Tais estudos são baseados em fundamentos físicos e matemáticos que buscam reproduzir os experimentos realizados em laboratório nas mais variadas condições físicas. Com o aprimoramento dos métodos numéricos é possível simular o escoamento de emulsões diluídas. Em uma primeira fase os estudos focaram em emulsões de altas razões de viscosidade para evitar os problemas de ordem numérica com relação à deformação de gotas. Com o avançar da pesquisa esse problema foi ultrapassado e a ideia é simular escoamento de emulsões de altas frações volumétricas.

Um exemplo é o trabalho de (LOEWENBERG; HINCH, 1996), em que se estuda o escoamento em cisalhamento simples de emulsões com fração volumétrica de até 30% com razões de viscosidade de até 5, regime para o qual o comportamento das gotas se aproxima do comportamento de partículas rígidas. Os autores implementaram o Método de Integral

de Contorno com condições de contorno periódicas. A tensão de cisalhamento da emulsão foi calculada como sendo a tensão devido às características do fluido base adicionando uma tensão extra devido à pressão de gotas. Neste estudo não foram consideradas as tensões relacionadas com a presença de surfactantes (tensões de Marangoni). O número de capilaridade máximo foi de 0,5. Foi observado uma diminuição da viscosidade e das tensões normais que foram elevadas devido ao alinhamento das gotas com a direção principal do escoamento. Em comparação com suspensão de partículas rígidas ou de gotas indeformáveis a viscosidade em função da fração volumétrica da emulsão apresentou um crescimento menos acentuado.

No trabalho de (CUNHA; LOEWENBERG, 2003), implementa-se o Método Integral de Contorno para gerar uma emulsão de alta fração volumétrica. Também executam um procedimento numérico de interação entre gotas deformáveis ($\lambda = 1$). A metodologia numérica é empregada para estudar os efeitos do cisalhamento oscilatório ($\dot{\gamma} \cos(\omega t)$) em emulsões monodispersas de alta fração volumétrica ($\phi \leq 0,68$) e em baixo número de Reynolds. Foi observada uma região de baixa frequência em que o efeito viscoso da emulsão (η') é independente da frequência de oscilação e que o efeito elástico (η'') depende pouco de baixas frequências, em que também se detectou um platô de η' . Para a emulsão concentrada ($\phi = 0,60$) o platô é cerca de quatro vezes maior que o platô da emulsão diluída, algo qualitativamente observado em experimentos, segundo os autores, que justificam o fenômeno por interações hidrodinâmicas entre gotas. Uma das explicações para as diferenças existentes entre o estudo numérico e o experimental é a polidispersidade de emulsões reais. Monodispersidade é uma caracterização propriamente teórico numérica, alcançada de maneira super controlada em experimentos.

Por meio de simulação direta, (AGGARWAL; SARKAR, 2008) estudaram, em regime permanente, emulsões com propriedades viscoelásticas. Neste trabalho foi observado o comportamento de uma gota (emulsão diluída) em um fluido Newtoniano. A reologia do sistema viscoelástico foi determinada como uma extensão da proposta por (BATCHELOR, 1970) para uma emulsão viscosa. Os efeitos viscoelásticos foram inseridos pelo modelo de fluido do tipo Oldroyd-B. Foi visto que a diferença entre as tensões normais (N_1 e N_2) varia com o número de capilaridade (C_a). Quanto à viscosidade aparente, esta diminui com a viscoelasticidade da gota para baixos números de capilaridade e aumenta para altos C_a . Segundo os autores este comportamento se deve à competição entre os efeitos de deformação e orientação da gota com o escoamento. Foi observado que o comportamento de fluido pseudoplástico da emulsão é afetado pela viscoelasticidade da gota.

A reologia de emulsões diluídas de altas razões de viscosidade em cisalhamento transiente aplicando a teoria de pequenas deformações foi abordada em (OLIVEIRA; CUNHA, 2011) e (OLIVEIRA; CUNHA, 2015). O tensor de tensões da emulsão foi obtido em função da forma e da velocidade interfacial de uma gota. Estudaram também a resposta não linear da emulsão quando sujeita a um cisalhamento oscilatório. Obtiveram uma expressão para a viscosidade de uma emulsão diluída quando sujeita a um escoamento

de cisalhamento simples permanente. Mesmo em regime diluído, segundo os resultados alcançados, emulsões de altas razões de viscosidade apresentam características de um fluido elástico de Boger em regime de baixo número de capilaridade em que são ausentes efeitos pseudo-plásticos. O fluido de Boger é elástico e caracterizado por apresentar uma viscosidade constante independente da taxa de cisalhamento, possibilitando separar os efeitos elásticos dos viscosos, sendo estes determinados por fluidos Newtonianos (JAMES, 2009). Neste tipo de fluido a diferença de tensões normais não são nulas. Para altos números de capilaridade foi observado que mesmo em pequenas deformações as emulsões diluídas apresentam um comportamento de fluido pseudoplástico.

Motivado pelo transporte de misturas de óleo, água e gás em dutos e pelos processos de separação de óleo e água na presença de polímeros sintéticos, o trabalho de (SKARTLIEN et al., 2012) foca em um estudo numérico, usando o modelo de Lattice Boltzman tridimensional, a reologia e a morfologia de emulsões. Os dados numéricos foram comparados com os resultados experimentais de emulsões de petróleo do tipo O/A. Mostra-se um aumento rápido da tensão de cisalhamento interfacial imediatamente após o começo do escoamento e um decaimento gradual em função do alinhamento das gotas com o escoamento. Outro interesse foi a distribuição de surfactante na superfície da gota quando ela é sujeita a tensões de cisalhamento. Em suma foi verificado que as regiões com maior curvatura apresentam uma maior concentração de surfactante devido ao transporte advectivo na superfície da gota. Essas regiões apresentam um maior alinhamento com o escoamento. A exemplo é o que acontece nas pontas de gotas alongadas. Tal fenômeno ocorre quando o surfactante é dito forte pois nesse caso foi observada uma queda da tensão interfacial e uma diminuição de viscosidade local. Quando o surfactante é dito fraco, observaram-se poucas regiões de elevada curvatura.

3.2 Um pouco de fluidos magnéticos

Em primeiro lugar, é de se diferenciar ferrofluidos de fluidos magnetoreológicos. Nos fluidos magnetoreológicos o tamanho médio das partículas é da ordem de micrômetros (LÓPEZ-LÓPEZ et al., 2006) enquanto que nos ferrofluidos o tamanho característico das partículas é da ordem de nano. Os ferrofluidos são constituídos geralmente de partículas de magnetita (Fe_3O_4) com diâmetro médio em torno de $10nm$ que estão suspensas em um fluido base geralmente Newtoniano com óleo, água, éster ou querosene. A sedimentação das partículas devido ao campo gravitacional ou devido à aglomeração surgida da interação dos dipolos magnéticos é evitada por efeito Browniano (EINSTEIN, 1905). Cada uma partícula é um pequeno ímã com momento dipolo permanente. Para evitar a coagulação devido à atração de Van der Waals as partículas são cobertas por surfactantes. A espessura da camada de surfactante é em torno de 2 a $3nm$ (ODENBACH, 2003).

Quando aplicado um campo magnético externo as partículas se orientam na direção

do campo aplicado possibilitando a formação de estruturas do tipo cadeias ou agregados, alterando as propriedades reológicas do fluido. As propriedades reológicas dos ferrofluidos, quando comparadas com os fluidos magnetoreológicos, sofrem pequenas alterações mesmos quando sujeitos a altos campos magnéticos devido ao tamanho das partículas (ROSENSWEIG, 1988). Em (ODENBACH, 2002) é explicada a interação entre surfactante, partícula magnética e o fluido carreador. A viscosidade do fluido magnético depende das interações entre os vários constituintes do fluido e da concentração de surfactante (LI; XUAN; WANG, 2005). A fração volumétrica de surfactante costuma ser em torno de 23% e de partículas de 7%.

Os fluidos magnetoreológicos possuem partículas multidomínios o que possibilita a existência de intensas interações, que por sua vez permitem a mudança de comportamento típico de líquido para uma resposta mais comum aos sólidos. Essa alteração de comportamento é caracterizada por altas tensões críticas (*yield stress*) e elevadas mudanças na viscosidade (BOSSIS et al., 2002). O comportamento reológico deste tipo de fluidos pode ser descrito pelo modelo de Bingham¹ (KLINGENBERG, 2001).

As aplicações deste tipo de fluidos são diversas e dependem do quanto suas propriedades reológicas se alteram na presença de campo magnético externo. Para citar um exemplo, na medicina as nanopartículas magnéticas têm uso para terapia de câncer, em que partículas magnéticas transportam fármacos diretamente para a região afetada. Tal transporte preciso é possível através de um campo magnético que guia as partículas (MÜLLER; JACOBS; KAYSER, 2001) e (JURGONS et al., 2006).

Outras aplicações voltadas mais para a engenharia mecânica e envolvendo os fluidos magnetoreológicos são amortecedores, absorvedores de impacto, sistemas de atuadores (MAGNAC et al., 2006), embreagens e travas em equipamentos de academia (KLINGENBERG, 2001), para citar alguns. No caso dos amortecedores o aumento da viscosidade do fluido através da aplicação de um campo magnético permite que o amortecedor possa suportar maiores forças de amortecimento.

3.2.1 Fluidos magnéticos e emulsões

O uso do ferrofluido para gerar emulsões com gotas polares, que por sua vez podem ser classificadas como fluido magnetoreológico, abre novas perspectivas de pesquisa no âmbito das emulsões do que as já citadas anteriormente. Muitos estudos a respeito desse novo material já foram realizados, contudo poucos possuem uma abordagem reológica experimental. Limitam-se a investigar a formação de cadeias por gotas polares

Pensando na formação de estruturas por agregados polarizáveis, não só partículas magnetizáveis mas também carregadas eletricamente e sensíveis a campo elétrico, o trabalho de (ZHANG; WIDOM, 1995) procura entender a física da formação de estruturas. A

¹ Vide Seção 2.2.2.

abordagem da pesquisa é mais teórica, buscando-se entender as forças dipolares entre partículas (ou gotas) polares, que por sua vez possibilitam a formação de cadeias na direção de um campo externo aplicado, seja elétrico ou magnético. Por fim, busca-se entender também sobre interação de cadeia para cadeia.

Estrutura e formação de cadeias de gotas polares em emulsões diluídas mono-dispersas de ferrofluido são investigadas por (HAGENBÜCHLE; LIU, 1999). Usando difratometria a laser, os pesquisadores conseguem capturar a formação de cadeias para uma amostra de emulsão submetida a um campo magnético externo. A formação de estruturas é analisada do ponto de vista de um coeficiente de difusão, que é expresso analiticamente como uma correção do coeficiente de difusão de Stokes-Einstein para partículas rígidas. A partir disso, conseguem capturar um tempo de formação de cadeias de gotas que depende inversamente da intensidade do campo magnético e da concentração volumétrica de gotas esféricas. Ou seja, quanto mais intenso o campo magnético aplicado e mais concentrada for a emulsão, menos tempo estruturas levam para agregar.

Um estudo que foca na estrutura das cadeias de gotas polares é o de (FLORES et al., 1999). Nele estuda-se a forma dos agregados através de microscopia óptica e aplicando-se um campo magnético instantâneo sobre uma amostra de emulsão de ferrofluido. Identificou-se algumas formas estruturais comuns às cadeias de gotas polares, que assumiam forma: colunar, labiríntica e de “verme”, conforme se observa na imagem da Figura 3.1b. Os autores procuram relacionar isso com a geometria de confinamento da amostra e também com a fração volumétrica de gotas. Em emulsões diluídas, em que naturalmente as gotas estão mais distantes uma das outras é mais comum a formação colunar na direção do campo aplicado, uma vez que as cadeias formadas tendem a interagir menos devida à distância considerável entre elas. À medida que a fração volumétrica é maior, a interação entre as gotas é maior e conseqüentemente a interação entre as estruturas na presença de campo magnético. Isso foi algo observado na presente dissertação. Quando havia muitas cadeias próximas uma das outras, elas tendiam a se acoplar não formando uma cadeia maior mas também uma estrutura com ramificações. No trabalho de (BIBETTE, 1993) também faz-se um estudo da formação de estruturas, porém para emulsões concentradas ($\phi > 60\%$). Nesse caso de alta concentração em que as gotas possuem distanciamento médio quase nulo, observa-se estruturas com padrões geométricos semelhantes aos observados em cristais, como ilustrado na foto de microscopia da Figura 3.1a.

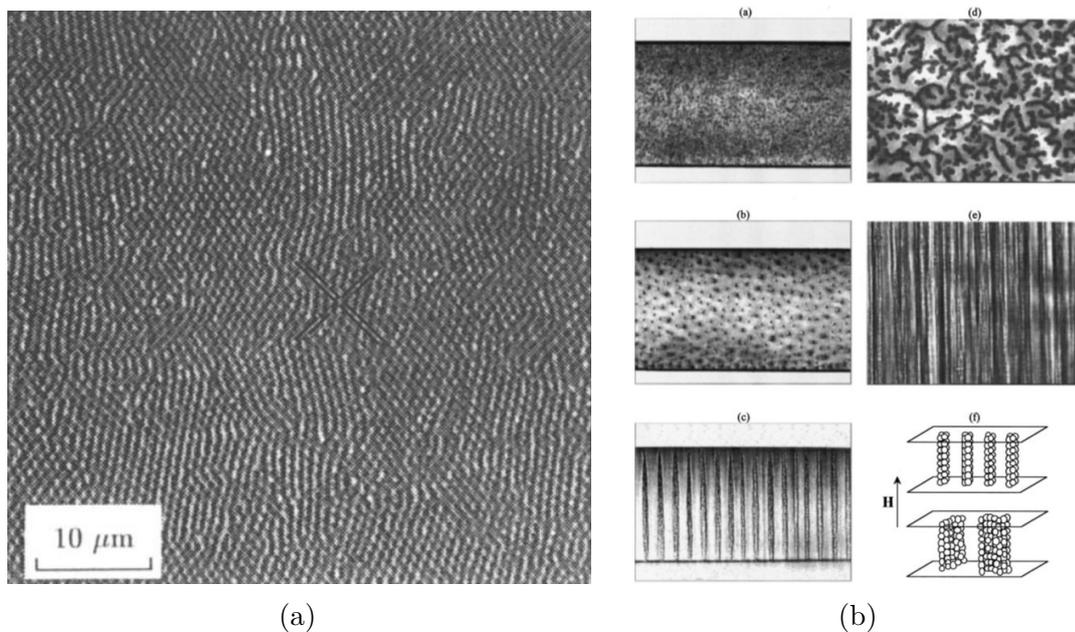


Figura 3.1 – (a) - Imagem extraída de (BIBETTE, 1993). Geometria semelhante à cristalina para emulsões de ferrofluido concentradas e quando submetidas a campo magnético externo. (b) - Adaptado de (FLORES et al., 1999). Formas características que cadeias de gotas polares podem assumir.

Em uma abordagem diferente das mencionadas, no trabalho de (ZAKINYAN; DIKANSKY, 2011), avalia-se a permeabilidade magnética de uma emulsões de ferrofluido. Contudo, trabalha-se com emulsões de gotas polares e com emulsões em que a fase contínua é polar, ou seja, as gotas eram constituídas de um fluido não polar. Diferente de emulsões de gotas polares, os autores mostram que quando existe campo magnético externo as gotas desse tipo de emulsão deformam e assumem formato elíptico com o eixo maior direcionado na direção do campo magnético. Avaliaram que o alongamento das gotas aumentava conforme se aumentava também a intensidade do campo magnético. Essas observações foram para fração volumétrica de 10%. No caso frações volumétricas mais elevadas ($\sim 50\%$), a ação de um campo externo provocava mudança de fase. Determinou-se a permeabilidade magnética relativa da emulsão aferindo-se a indutância de um solenoide com a emulsão em seu interior. Os autores mostram uma dependência forte entre a permeabilidade relativa e a intensidade do campo magnético aplicado, devido as mudanças microestruturais do fluido, bem como uma dependência também com a fração volumétrica.

Em um estudo que busca avaliar as possibilidades tecnológicas de emulsões com gotas de ferrofluido, os autores em (ZAKINYAN; ZAKINYAN, 2020) buscaram estudar os efeitos globais da rotação das gotas polares induzida pela variação de um campo magnético externo. Observou-se que o torque magnético individual em cada gota produz um efeito rotacional global na emulsão. Esse fenômeno foi capturado colocando-se uma esfera não magnetizável flutuando sobre a emulsão. Ao se aplicar o campo rotativo, observava-se que a esfera começava a girar e também sofrer uma translação.

3.2.1.1 Gotas polares

É de se notar então que é mais comum se explorar a formação de cadeias. Apesar da anisotropia gerada na microestrutura das emulsões de ferrofluido, sob influência de campo magnético, ser a característica que mais implica em novos efeitos reológicos, existem fenômenos magnéticos internos em cada gota que não podem ser desprezados. Uma gota de ferrofluido já é um contínuo de partículas desse material. Tais partículas, sob ação de campo magnético externo, sofrem um torque magnético devido a orientação nas linhas de campo que compete com o torque hidrodinâmico do fluido base. Esse torque magnético de cada partícula, ao se fazer uma média do contínuo, gera um torque *bulk* na gota, que por sua vez gera um torque magnético na emulsão, que também é considerada um contínuo. E como já mencionado, isso é um fenômeno observável, como no trabalho de (ZAKINYAN; ZAKINYAN, 2020).

Então, além dos efeitos elásticos proporcionados pela tensão superficial em cada gota, também existem efeitos internos devido à magnetização. Portanto, ao se tratar a emulsão como contínuo, é importante levar em consideração na formulação os efeitos elásticos e magnéticos. Além disso, os efeitos de tensão superficial irão competir também com o torque magnético em uma gota. Simulando numericamente a física de uma gota de ferrofluido submetida a cisalhamento simples sob efeitos de um campo magnético externo, nas situações em que é paralelo e em outra que é perpendicular ao escoamento, o trabalho de (CUNHA et al., 2020) demonstra como o campo magnético externo influencia na deformação da gota e conseqüentemente na reologia final da própria emulsão.

Um parâmetro semelhante ao número de capilaridade hidrodinâmico² (C_a) é o capilaridade magnético (C_{am}). Tal número adimensional relaciona forças ou tempos magnético e de tensão superficial. Como as tensões oriundas da magnetização tendem a distorcer a gota, as tensões superficiais da mesma trabalham de maneira a contrabalancear os efeitos magnéticos. Fazendo-se a razão entre o tempo de restauração elástica devido às tensões superficiais, $\alpha_s = \frac{\bar{d}\eta_g}{\sigma_s}$, e o tempo de deformação por forças magnéticas, $\alpha_m = \frac{\eta_g}{\mu_o M_s H_o}$, determina-se a expressão para o número de capilaridade magnético:

$$C_{am} = \frac{\mu_o M_s H_o \bar{d}}{\sigma_s}, \quad (3.7)$$

sendo μ_o a permeabilidade magnética do vácuo³, M_s a magnetização de saturação do fluido da gota e H_o o campo magnético externo.

Esse parâmetro adimensional é muito útil no estudo de gotas polares sujeitas a efeitos magnéticos externos. Além do trabalho de (CUNHA et al., 2020), o número de capilaridade magnético também é um dos parâmetros usados por (CUNHA et al., 2018) no estudo numérico focando na deformação e rompimento controlável de gotas de ferrofluido por ação de campo magnético externo. Ambos os estudos citados se baseiam no robusto

² Eq. (3.5)

³ Igual a $4\pi \times 10^{-7}$ Tm/A.

estudo analítico de (CUNHA; COUTO, 2008), em que se desenvolve uma formulação matemática de integral de contorno para superfícies livres magnéticas em escoamentos viscosos de baixo número de Reynolds.

De tudo que foi posto, nota-se que o foco massivo dos estudos é na formulação matemática, que é fundamento de uma abordagem também numérica, para estudar deformação, rompimento e tensões em gotas de ferrofluido. Com essa configuração são documentados comportamentos de alguns parâmetros como da magnetização da gota, a viscosidade da emulsão e até mesmo seus módulos viscoelásticos (ABDO et al., 2023). Contudo, tais trabalhos são limitados a condições de elevada diluição (ABDO; CUNHA; OLIVEIRA, 2021). No âmbito experimental, essa é uma condição forte e extremamente difícil de ser alcançada. Mesmo em regime super diluído observa-se interações hidrodinâmicas e, no caso de emulsões de ferrofluido, nota-se interações dipolares entre gotas que leva à formação de cadeias. Dito isso, a presente dissertação procura contribuir com resultados reológicos experimentais investigando emulsões polares polidispersas.

4 Materiais e métodos

No presente capítulo são descritos todos aparatos experimentais usados durante a pesquisa. Também apresenta-se as metodologias experimentais seguidas nas etapas de síntese e caracterização tanto reológica quanto microscópica das emulsões estudadas.

4.1 Materiais e processo de síntese das emulsões

As emulsões estudadas na dissertação são constituídas de uma fase dispersa de ferrofluido e uma fase contínua de glicerina misturada em água, cujas concentrações podem ser alteradas de maneira a mudar a viscosidade dessa fase base e gerar diferentes razões de viscosidade.

Os ferrofluidos disponíveis no Laboratório de Microhidrodinâmica e Reologia - MicroReo - VORTEX na Universidade de Brasília são imiscíveis em água conforme se avaliou durante três dias deixando uma gota de cada amostra misturada em água. Nas Figuras 4.1a e 4.1a apresenta-se a aparência dessa mistura depois de um longo período de observação. Nota-se que realmente não há mistura tendo-se duas fases bem distintas presentes. A foto apresentada na Figura 4.1c é a imagem microscópica de uma amostra, evidenciando-se que até em uma escala microscópica percebe-se duas fases distintas. A coloração amarelada da água para algumas das amostras se deve à oxidação do ferrofluido.

Dado que nenhum dos ferrofluidos se misturava à água, todos poderiam ser usados na síntese das emulsões polares. Com isso, decidiu-se usar o ferrofluido EFH3, cujas principais propriedades podem ser conferidas na Tabela 8. A escolha deveu-se mais a questões práticas. Como o EFH3 apresentava uma viscosidade média baixa não seria necessário adicionar tanta glicerina à água para gerar diferentes razões de viscosidade.

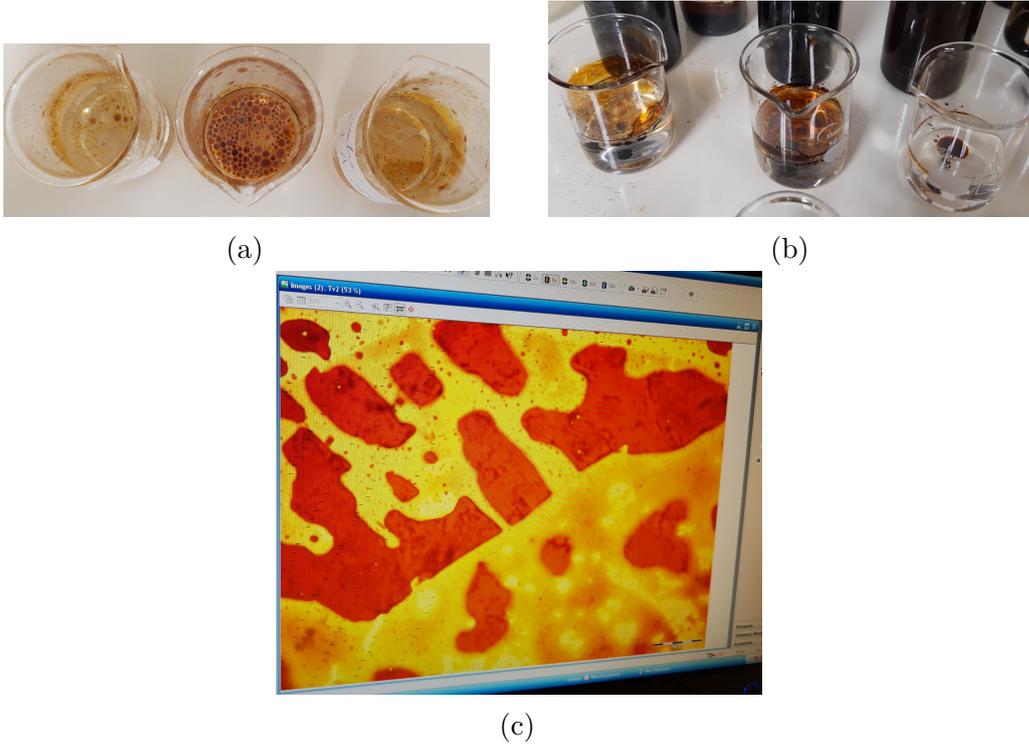


Figura 4.1 – Testes preliminares de imiscibilidade em água dos ferrofluidos disponíveis no Laboratório de Microhidrodinâmica e Reologia - MicroReo - VORTEX - Universidade de Brasília. (a) - Mistura dos ferrofluidos APG 1134, APG S10n e APG L11, respectivamente, em água. (b) - Mistura dos ferrofluidos EFH1, EFH3 e APG O27n, respectivamente, em água. (c) - Visão microscópica da mistura do APG S10n em água.

Para alcançar o valor de razão de viscosidade (λ) desejado optou-se, uma vez escolhido um único ferrofluido de trabalho, variar a concentração de glicerina em água. Para tanto, utilizou-se uma equação empírica apresentada em (CHENG, 2008) na qual é possível determinar a viscosidade da mistura de água mais glicerina em qualquer concentração, dada por:

$$\eta_{w+g} = \eta_w^\xi \eta_g^{1-\xi}, \quad (4.1)$$

em que η_{w+g} , η_w e η_g são as viscosidades da mistura, da água e da glicerina, respectivamente e ξ é uma constante determinada pela seguinte expressão:

$$\xi = 1 - C_m + \frac{abC_m(1 - C_m)}{aC_m + b(1 - C_m)}, \quad (4.2)$$

sendo C_m a concentração mássica de glicerina e a e b constantes dependentes da temperatura

$$a = 0,705 - 0,0017T, \quad (4.3)$$

$$b = (4,9 + 0,036T)a^{2,5}, \quad (4.4)$$

sendo T a temperatura.

Com a razão de viscosidade pré determinada é necessário determinar a fração volumétrica de glicerina na mistura com água a partir da fração mássica, obtendo-se assim

a viscosidade de mistura água mais glicerina necessária. Elaborou-se um simples programa em Python cujas entradas eram a viscosidade de mistura desejada e a temperatura. Usando-se a equação 4.1, isola-se ξ para depois determinar a fração mássica através de 4.2, que finalmente é convertida em fração volumétrica. O programa então retorna esse valor a partir de uma viscosidade de mistura dada como entrada. É possível também ter uma ideia da concentração de glicerina em água a partir de uma viscosidade desejada consultando ábacos como o apresentado na Fig.4.2.

TABLE V. VISCOSITY OF AQUEOUS GLYCEROL SOLUTIONS

Glycerol, % Wt.	Temperature, ° C.										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	Viscosity, Centipoises										
0 ^a	1.792	1.308	1.005	0.8007	0.6560	0.5494	0.4688	0.4061	0.3565	0.3165	0.2838
10	2.44	1.74	1.31	1.03	0.826	0.680	0.575	0.500
20	3.44	2.41	1.76	1.35	1.07	0.879	0.731	0.635
30	5.14	3.49	2.50	1.87	1.46	1.16	0.956	0.816	0.690
40	8.25	5.37	3.72	2.72	2.07	1.62	1.30	1.09	0.918	0.763	0.668
50	14.6	9.01	6.00	4.21	3.10	2.37	1.86	1.53	1.25	1.05	0.910
60	29.9	17.4	10.8	7.19	5.08	3.76	2.85	2.29	1.84	1.52	1.28
65	45.7	25.3	15.2	9.85	6.80	4.89	3.66	2.91	2.28	1.86	1.55
67	55.5	29.9	17.7	11.3	7.73	5.50	4.09	3.23	2.50	2.03	1.68
70	76.0	38.8	22.5	14.1	9.40	6.61	4.86	3.78	2.90	2.34	1.93
75	132	65.2	35.5	21.2	13.6	9.25	6.61	5.01	3.80	3.00	2.43
80	255	116	60.1	33.9	20.8	13.6	9.42	6.94	5.13	4.03	3.18
85	540	223	109	58.0	33.5	21.2	14.2	10.0	7.28	5.52	4.21
90	1310	498	219	109	60.0	35.5	22.5	15.5	11.0	7.93	6.00
91	1590	592	259	126	68.1	39.8	25.1	17.1	11.9	8.62	6.40
92	1950	729	310	147	78.3	44.8	28.0	19.0	13.1	9.46	6.82
93	2400	860	367	172	89.0	51.5	31.6	21.2	14.4	10.3	7.54
94	2930	1040	437	202	105	58.4	35.4	23.6	15.8	11.2	8.19
95	3690	1270	523	237	121	67.0	39.9	26.4	17.5	12.4	9.08
96	4600	1585	624	281	142	77.8	45.4	29.7	19.6	13.6	10.1
97	5770	1950	765	340	166	88.9	51.9	33.6	21.9	15.1	10.9
98	7370	2460	939	409	196	104	59.8	38.5	24.8	17.0	12.2
99	9420	3090	1150	500	235	122	69.1	43.6	27.8	19.0	13.2
100	12070	3900	1412	612	284	142	81.3	50.6	31.9	21.3	14.8

^a Viscosity of water taken from Bingham and Jackson (4).

Figura 4.2 – Tabela fornecendo viscosidades para mistura de água e glicerina a partir da concentração de glicerina e da temperatura. Reproduzido de (SEGUR; OBERSTAR, 1951)

Com a fração volumétrica de glicerina em água determinada, prepara-se uma amostra dessa mistura. Para averiguar se a viscosidade da mistura está de acordo com o que se almejava ou ao menos próxima, afere-se a viscosidade através do Reômetro Physica Modular Compact- MCR 301 da Anton Paar GmbH, do Laboratório de Microhidrodinâmica e Reologia - MicroReo - VORTEX na Universidade de Brasília. Os métodos de medida no reômetro serão detalhados na Seção 4.5.

Outras características comuns a todas emulsões preparadas na pesquisa foram a concentração de ferrofluido e a de surfactantes. Com intuito de obter resultados mais próximos ao modelo de (TAYLOR, 1932) quando a emulsão estivesse livre da influência de campo magnético, optou-se por um regime diluído primeiramente de 0,1%. Devido a efeitos reológicos pouco interessantes nessa concentração, inclusive quando se aplicava campo magnético, optou-se por aumentar a concentração de ferrofluido para 5%. Ainda mantendo um regime diluído mas com concentração de gotas suficientes para se observar efeitos reológicos mais impactantes.

Quanto às quantidades de surfactantes decidiu-se adicionar 0,01% tanto de Tween 80 quanto de Span 80 ($2 \times 10^{-3}\%$ de surfactante no total). De acordo com o trabalho de (DIAS, 2014), que pesquisou emulsões de óleo mineral disperso na mistura de água e glicerina, a fração volumétrica crítica para o Tween 80 e o Span 80 são, respectivamente,

$5,3 \times 10^{-4}$ e 5×10^{-6} . Em (SINZATO; DIAS; CUNHA, 2017), enfatiza-se que o tempo de distribuição de surfactante na superfície de uma gota é inversamente proporcional à concentração volumétrica do mesmo. Inclui um parâmetro adimensional utilizado pelos autores para avaliar a distribuição transiente de surfactantes em uma superfície é o número de Marangoni (M_a), que é a razão entre o tempo de difusão de surfactante sobre uma superfície e o tempo de absorção. Dessa forma, para $M_a \ll 1$, tem-se que a distribuição de surfactantes é praticamente instantânea e conseqüentemente a tensão superficial da gota pode ser considerada uma propriedade permanente. Como a base do ferrofluido é também oleosa, intui-se que essas concentrações não mudariam drasticamente para o caso das emulsões do presente trabalho. Assim, conforme já mencionado, as concentrações de surfactante usadas na pesquisa estão acima da crítica. Ou seja, garantiu-se que a concentração de surfactantes não depende-se do tempo. Caso a quantidade de surfactantes fosse muito pequena, o espalhamento das moléculas do surfactante levaria um certo tempo para se distribuir ao longo das superfícies das gotas, o que iria depender também do tamanho dessas gotas. Para garantir que a tensão superficial das gotas não seria transiente escolheu-se uma concentração bem acima da crítica. Caso adicionasse-se surfactantes numa concentração abaixo, possivelmente teria-se tensões superficiais transientes.

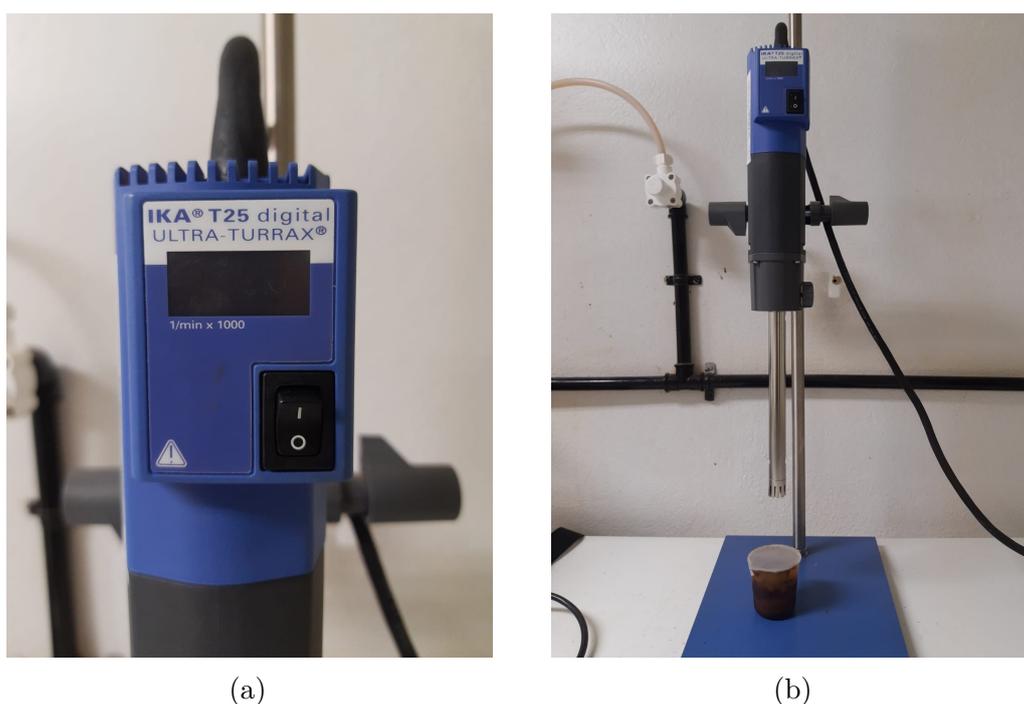


Figura 4.3 – Homogeneizador mecânico da marca IKA (modelo T25 digital) disponível no Laboratório de Microhidrodinâmica e Reologia - MicroReo - VORTEX - Universidade de Brasília. (a) - Destaque do visor digital. (b) - Homogeneizador e uma emulsão pronta depois de misturada.

Quanto ao processo de síntese em si, procedeu-se misturando o ferrofluido à glicerina adicionando-se também os surfactantes. Notou-se que o ferrofluido perdia um pouco da consistência em contato direto do com a água. Mesmo em altas rotações, uma emulsão só à base d'água apresentava estruturas semelhantes às observadas na Fig. 4.1c além das

gotas. A adição de glicerina antes da água garantia que só houvesse realmente gotas na emulsão. Portanto a água foi adicionada gradualmente para diluir a solução à medida que se agitava no homogeneizador IKA (modelo T25 digital), apresentado nas fotografias da Fig. 4.3. O processo se deu em uma rotação de $80,2 \times 10^3$ rpm regulada no visor digital do aparelho (Fig. 4.3a). Depois de bem agitada, amostras da mistura foram coletadas e verificadas no microscópio óptico a fim de se proceder com os testes de microscopia e formação de cadeias na presença de campo magnético externo.

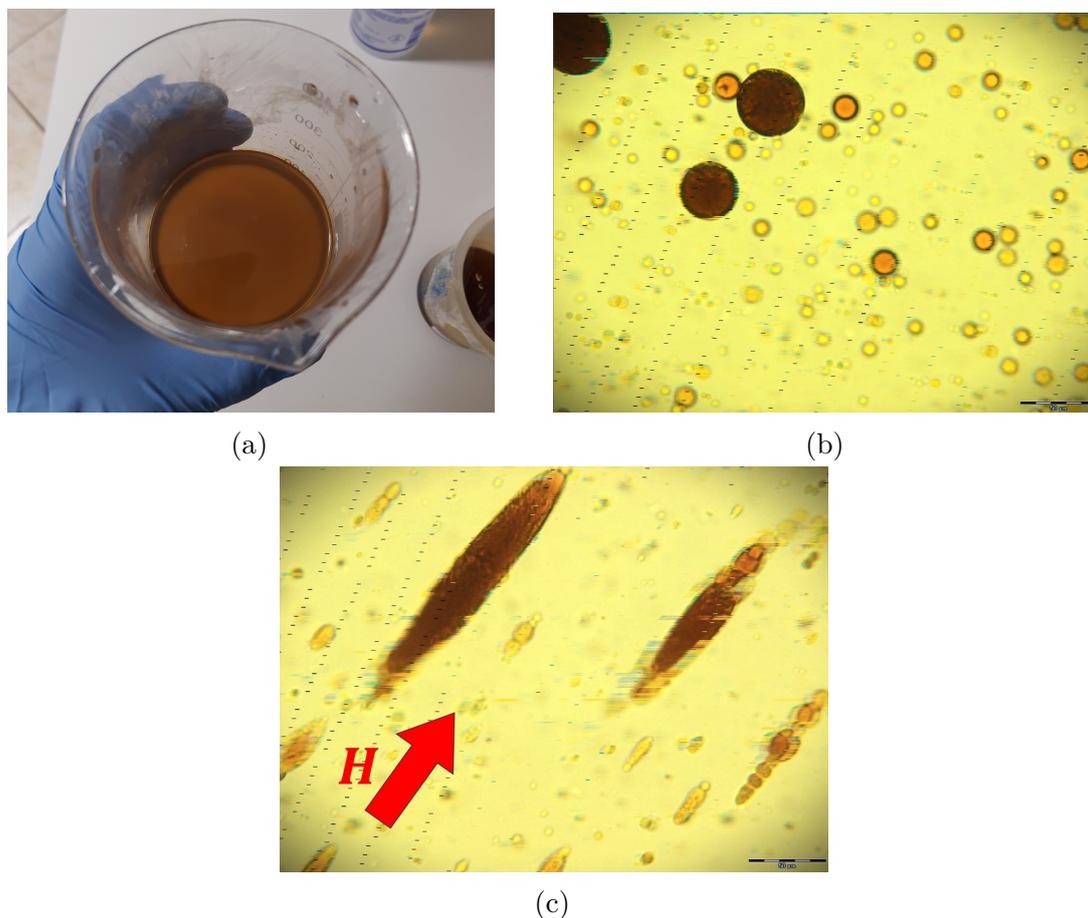


Figura 4.4 – Emulsão de EFH3 misturado em solução de água e glicerina. Razão de viscosidade de aproximadamente 1 e fração volumétrica de 0,1%. (a) - Emulsão como fluido homogêneo. (b) - Microestrutura típica. Aumento de 500 vezes no microscópio óptico modelo BX51 da Olympus. Amostra coletada após dois dias da emulsão em repouso. (c) - Microestrutura da mesma amostra mas aplicado um campo magnético externo, conforme indica a seta vermelha.

As emulsões prontas apresentaram uma aparência homogênea com coloração caramelada, como nota-se na foto da Fig. 4.4a (semelhante ao mel, por exemplo). Mesmo em uma concentração de ferrofluido muito pequena de 0,1%, a emulsão apresentava uma forte coloração e as gotas apresentaram um espaçamento mínimo entre si, quando não se encostavam, como observado na Fig. 4.4b. Por essa mesma foto de microscopia é possível constatar a estabilidade das emulsões que mesmo depois de um longo período de repouso não apresentavam um nível de coalescência elevado. Porém a presença de campo magné-

tico externo forçava a coalescência e deformação das gotas maiores depois desse período conforme se nota na Fig. 4.4c.

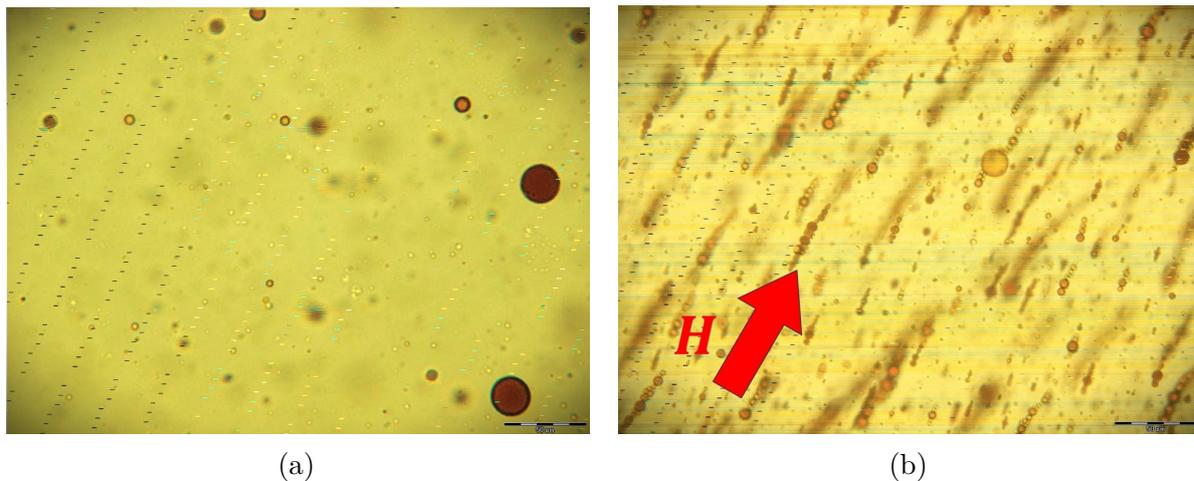


Figura 4.5 – Microestrutura típica de uma emulsão de gotas polares diluída. Razão de viscosidades próxima de 1 e fração volumétrica de 0,1%. (a) - Microestrutura observada com aumento de 200X no microscópio modelo BX51 da Olympus. (b) - Microestrutura típica com cadeias de gotas polares.

De maneira geral, alcançou-se a sintetização das emulsões com sucesso. Todas apresentaram muita estabilidade. Mesmo passando longos períodos em repouso notou-se coalescência mínima e também o processo de sedimentação levava um tempo muito longo para ocorrer. Usando a lei de Stokes, calculou-se a velocidade de sedimentação das gotas no fluido base levando em conta o diâmetro médio. Tal velocidade é definida como:

$$U_t = \frac{\bar{d}^2 g (\rho_g - \rho_b)}{18 \eta_b}, \quad (4.5)$$

em que ρ_g é a massa específica do fluido da gota, que equivale à massa específica do ferro-fluido utilizado ($\rho_g = 1,420 \text{ g/cm}^3$) e ρ_b é a massa específica do fluido base¹. Multiplicando-se o inverso U_t por um comprimento característico, que no caso foi a distância entre os discos do reômetro porque delimitam a região experimental, obtém-se um tempo de sedimentação característico ($\alpha_t = \ell/U_t$). O tempo experimental é dado pelo inverso da taxa de cisalhamento ($\alpha_e = \dot{\gamma}^{-1}$). A Tabela 1 apresenta esses valores determinados com base nos dados das emulsões geradas em laboratório. Garante-se a estabilidade das emulsões durante a realização dos experimentos se a razão entre o tempo experimental e o de sedimentação for muito menor que a unidade ($\alpha_e/\alpha_t \ll 1$), conforme pode ser conferido na Tabela 1.

A Figura 4.5 apresenta fotos da microestrutura de uma das primeiras emulsões diluídas sintetizadas. Mesmo nesse regime muito diluído de 0,1%, a presença de campo magnético já produz efeitos microestruturais induzindo a formação de cadeias, como se pode observar na Fig. 4.5b.

¹ Valores na Tabela 3

Tabela 1 – Dados relativos à sedimentação de gotas para as emulsões sintetizadas. Tempo experimental típico de 1×10^{-2} segundos.

Razão de viscosidade (λ)	Velocidade de Sedimentação (U_t)	Tempo de Sedimentação de Stokes (α_t)	α_e/α_t
1,4	$3,82 \times 10^{-8}$	$2,62 \times 10^3$	$3,82 \times 10^{-6}$
5,8	$2,67 \times 10^{-7}$	$3,75 \times 10^2$	$2,67 \times 10^{-5}$
7,8	$1,82 \times 10^{-6}$	$5,49 \times 10^1$	$1,82 \times 10^{-4}$

4.2 Tensão Superficial

Um fator importante para o cálculo do número de capilaridade tanto hidrodinâmico quanto magnético é a tensão superficial. Para a determinação dessa característica física utiliza-se o tensiômetro da Lauda TVT2 (Fig. 4.6a). O aparelho mede a tensão superficial a partir da decantação de uma gota de um determinado fluido imersa em outro, como ilustrado na Fig. 4.6b. A gota é formada em um capilar e se mantém presa a ele devido às forças de tensão superficial. À medida que o volume da gota aumenta, ela se desprende ao atingir um volume crítico. Nesse caso a tensão interfacial não é mais capaz de balancear o par peso-empuxo de Arquimedes. A tensão interfacial é medida através do volume da gota:

$$\sigma_s = \frac{\Delta\rho V g}{2\pi R_c} \mathcal{F}, \quad (4.6)$$

em que V é o volume da gota, g é a aceleração da gravidade, $\Delta\rho$ é a diferença de massa específica da interface formada pelo líquido da gota e pela fase adjacente à gota, \mathcal{F} é um fator de correção e R_c é o raio do capilar. O fator de correção é fornecido pelo fabricante em forma de tabela e por ajuste polinomial aos pontos tabelados.

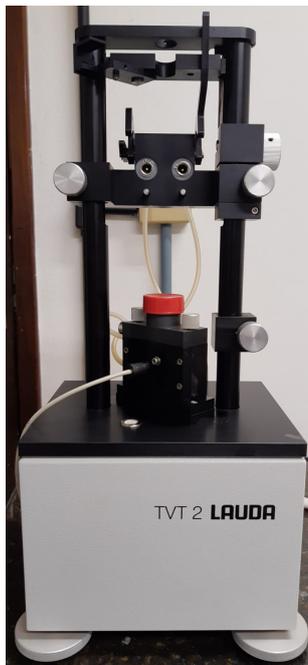
As partes que constituem o tensiômetro são, unidade de controle eletrônico (Fig. 4.6c), unidade mecânica (Fig. 4.6a), cuba de temperatura, seringa de 2,5 ml, capilar ($d = 2,77$ mm) e banho térmico da Lauda (itens mostrados na foto da Fig. 4.6d). A água do banho térmico passa pelo interior da cuba na qual está inserida a seringa. Dessa forma é possível medir a tensão interfacial em função da temperatura também. A unidade eletrônica auxilia a unidade mecânica, permitindo interromper e reiniciar o movimento do braço do tensiômetro que pressiona o êmbolo da seringa. O software que acompanha o tensiômetro permite o ajuste de parâmetros (massa específica dos líquidos, velocidade de formação de gota, raio interno do capilar) do experimento e coleta os dados.

Para as medidas da tensão interfacial, o líquido com maior molhabilidade deve ser colocado na seringa. O capilar fica imerso em um recipiente de vidro, que é preenchido com um outro líquido. Se o líquido na seringa for aquele de maior massa específica, utiliza-se o capilar reto. Se esse líquido for aquele de menor massa específica, deve-se utilizar um

capilar reverso, no qual a gota se forma abaixo da barreira de luz, e sobe até o topo devido à diferença da massa específica. A gota formada é detectada quando passa pela barreira de luz. Assim é calculado o volume crítico da gota e o tempo de formação.

O tensiômetro dispõe de três modos de funcionamento, o padrão (STD), o dinâmico (DYN) e o quasi-estático (QST), sendo os dois primeiros utilizados na pesquisa. No modo padrão, o único parâmetro ajustável é a velocidade de formação da gota, que se mantém constante durante todo o experimento. Desta maneira, todas as gotas possuem o mesmo tempo de formação. Esse é o método mais adequado para obter valores de tensão interfacial sem dependência com o tempo. O modo dinâmico funciona controlando a velocidade de formação da gota. As primeiras gotas são formadas com a velocidade máxima de formação. De maneira gradual o tensiômetro vai reduzindo a velocidade de formação da gota, aumentando o tempo de formação da gota. Durante o processo de formação da gota, a velocidade de formação é constante. A medida que o tempo de formação aumenta, a tensão interfacial tende a diminuir, ou seja, o volume crítico também diminui. Este modo é adequado para verificar se existe dependência da tensão superficial com o tempo de formação da gota.

Para as medidas de tensão superficial de uma gota de ferrofluido em água mais glicerina procedeu-se primeiramente com a calibração do aparelho medindo-se a tensão superficial da água, conforme recomenda o fabricante. O valor de tensão superficial da água obtido experimentalmente deve estar dentro da faixa de 71 a 72 mN/m, caso contrário, é um indicativo de algum defeito no sistema a ser corrigido. O mais comum é a presença de impurezas no capilar ou seringa devido a uma má higienização da aparelhagem no último uso.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.6 – (a) - Tensiômetro modelo Lauda TVT2 presente no Laboratório de Microhidrodinâmica e Reologia - MicroReo - VORTEX - Universidade de Brasília. (b) - Formação de uma gota de ferrofluido imersa na mistura de glicerina e água. (c) - Sistema de monitoramento do aparelho que possui ligação com um sistema computacional. (d) - Itens necessários para os testes. Na esquerda tem-se a camisa de banho térmico e à direita a seringa junto com os capilares e a cubeta.

Seguido dessa etapa, para a medição de tensão superficial da gota de ferrofluido sem adição de surfactante procedeu-se com o ensaio padrão. De outra maneira, na presença de surfactantes é necessário a realização do teste dinâmico a fim de detectar se existe uma dependência da propriedade com o tempo, uma vez que surfactantes agem se espalhando na superfície e reduzindo a tensão superficial à medida que a gota se forma. Contudo, a quantidade de surfactante adicionada pode ser suficiente para esse transiente ser pequeno. Se no teste dinâmico a tensão superficial medida apresentar pequenas flutuações, então significa que o transiente da tensão superficial causado pelos surfactantes não é significativo.

4.3 Microscopia

A emulsão pode ser classificada como monodispersa ou polidispersa. Nas emulsões monodispersas as gotas têm todas o mesmo tamanho. Já nas polidispersas as gotas têm diferentes tamanhos. Um método para determinar a polidispersidade é avaliar o diâmetro da gota por observação microscópica de várias amostras da mesma emulsão. Na presente dissertação a caracterização da microestrutura foi feita por microscopia ótica com o microscópio do modelo BX51 da Olympus (vide Fig. 4.7).



Figura 4.7 – *Microscópio Olympus BX51 com câmera UC30 e ampliação ocular é 10X. As lentes disponíveis têm ampliação de 2X, 5X, 10X, 20X e 50X.*

O microscópio possui diversos filtros que por combinação permitem imagens de elevado contraste e vários níveis de iluminação. O mesmo está equipado com uma câmera designada por UC30 de 3,2 megapixels que permite a interface com o computador via FireWire, promovendo a visualização da amostra por imagens coloridas ou monocromáticas,

em tempo real. A velocidade da câmera é de 7,0fps na resolução 2080 x 1544 e de 35fps na resolução 688 x 514. As imagens são recolhidas por um software fornecido com o próprio microscópio. Através desse software é possível detectar superfícies de diferentes contrastes, recolher informação das características geométricas das superfícies, do tipo: dimensão, área, e número de partículas. Essas informações são reunidas em folha de cálculo do tipo Excel. Este microscópio está equipado com as lentes de 2X,5X,10X,20X e 50X sendo que a ampliação ocular é de 10X. Assim, se por exemplo for selecionada a lente 2X, a ampliação é de 20 vezes. O microscópio está instalado sobre uma mesa desprovida de vibrações, plana e robusta. A incerteza referente à medição do diâmetro da gota foi avaliada pelo desvio padrão calculado para cada intervalo de gota considerado.

4.4 Densímetro

A massa específica dos fluidos foi medida no densímetro da marca Anton Paar (modelo DMA38, Fig. 4.8). Este densímetro é indicado para fluidos com massa específica de até 3,0g/cm³. O volume de amostra de fluido necessária é de 1ml. A resolução da massa específica é de 0,001g/cm³ e da temperatura é de 0, 1 °C podendo operar com fluidos até 40 °C. O método de medição é o do tubo oscilante em U. O tubo preenchido de fluido é sujeito a uma força eletromagnética que faz oscilar o tubo. A partir da frequência e do período de oscilação característicos (f), a massa específica pode ser determinada por:

$$\rho = A + Bf^2, \quad (4.7)$$

em que constantes A e B são obtidas pela calibração do instrumento com substâncias de massa específica conhecida, tipicamente água e ar, (FURTADO et al., 2009). A incerteza das medições de massa específica foi calculada através do desvio padrão referente a 5 medições da massa específica.



Figura 4.8 – *Densímetro Anton Paar modelo DMA38 pertencente ao Laboratório de Microhidrodinâmica e Reologia - MicroReo - VORTEX - Universidade de Brasília..*

4.5 Reômetro

As propriedades reológicas das emulsões, como módulos elásticos e viscosos, são aferidas no Reômetro Physica Modular Compact- MCR 301 (Anton Paar GmbH, Alemanha) do Laboratório de Microhidrodinâmica e Reologia - MicroReo - VORTEX na Universidade de Brasília, apresentado na Fig. 4.9. De maneira simples, o aparelho funciona aplicando uma taxa de cisalhamento em uma amostra de fluido entre dois discos paralelos, sendo um deles móvel e o outro fixo. Medidas de torque são aferidas e convertidas para viscosidade, módulo elástico, módulo viscoso ou tensão.

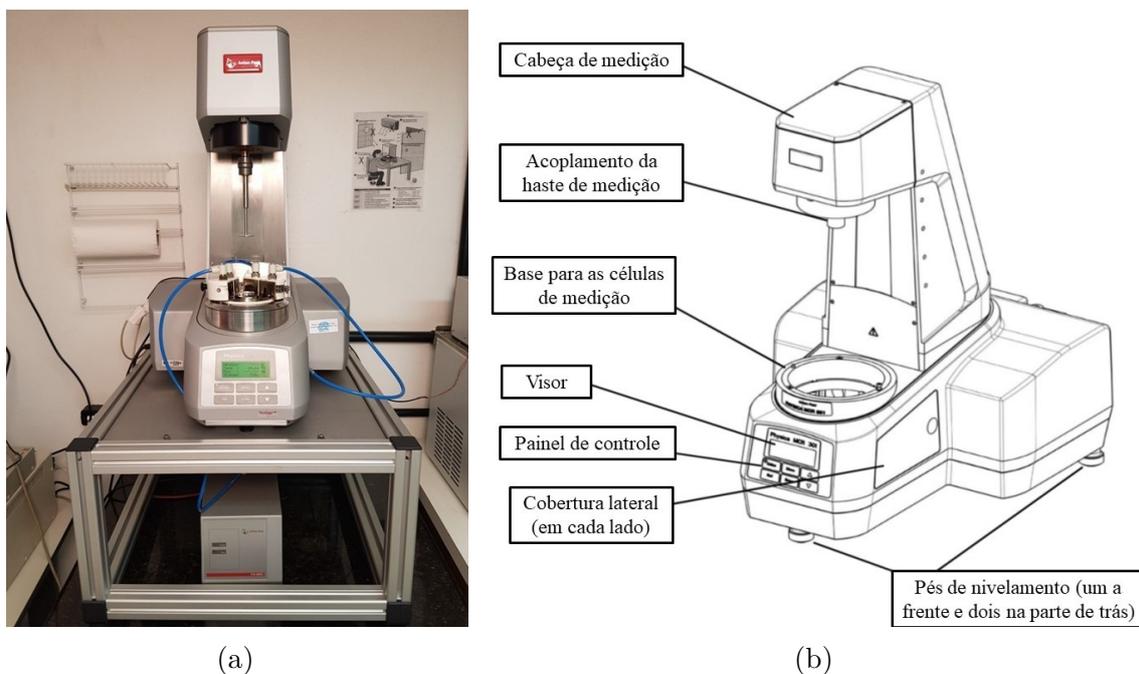


Figura 4.9 – (a) - Reômetro Anton Paar - modelo Physica MCR 301. (b) - Modelo esquemático.

O reômetro possui um sistema de medição alimentado por um motor de acionamento síncrono de ímã permanente colocado no cabeçote de medição, que é capaz de aplicar torques entre $0,1\mu\text{Nm}$ e 200mNm com resolução de $0,001\mu\text{Nm}$ e acurácia de $0,2\mu\text{Nm}$. A capacidade do aparelho aplicar torques nesse intervalo é o que possibilita o estudo de uma grande variedade de fluidos. O motor também consegue aplicar oscilações entre 10^{-4} e 100 Hz, característica fundamental para os testes de viscoelasticidade e tempo de relaxação do material. A robustez na medição é garantida uma vez que o eixo do sistema de medição é sustentado por um mancal pneumático pressurizado, o que reduz fortemente o atrito entre os componentes do sistema de acionamento. O ar pressurizado é fornecido por um compressor do tipo odontológico MSV6 (Schulz S.A., Brasil - Fig. 4.10b), com pressão de operação de até 8,3 bar. Além disso, o sistema pneumático do reômetro requer ar de alta qualidade, o que é obtido através de um conjunto composto por um desumidificador e filtros de óleo e partículas sólidas, conforme ilustrado na Fig. 4.10a.

O conhecimento dos limites de torque que o aparelho pode aplicar é fundamental para se escolher a taxa de cisalhamento aplicada em um teste reológico. Caso o fluido seja muito viscoso, por exemplo, então o mais recomendável é aplicar taxas de cisalhamento mais baixas a fim de não exceder o limite de torque que o equipamento pode aplicar. Todavia, como já exposto, o aparelho propicia um intervalo suficientemente grande de torque e para alguns fluidos é possível aplicar uma taxa de cisalhamento em torno de 5000s^{-1} .

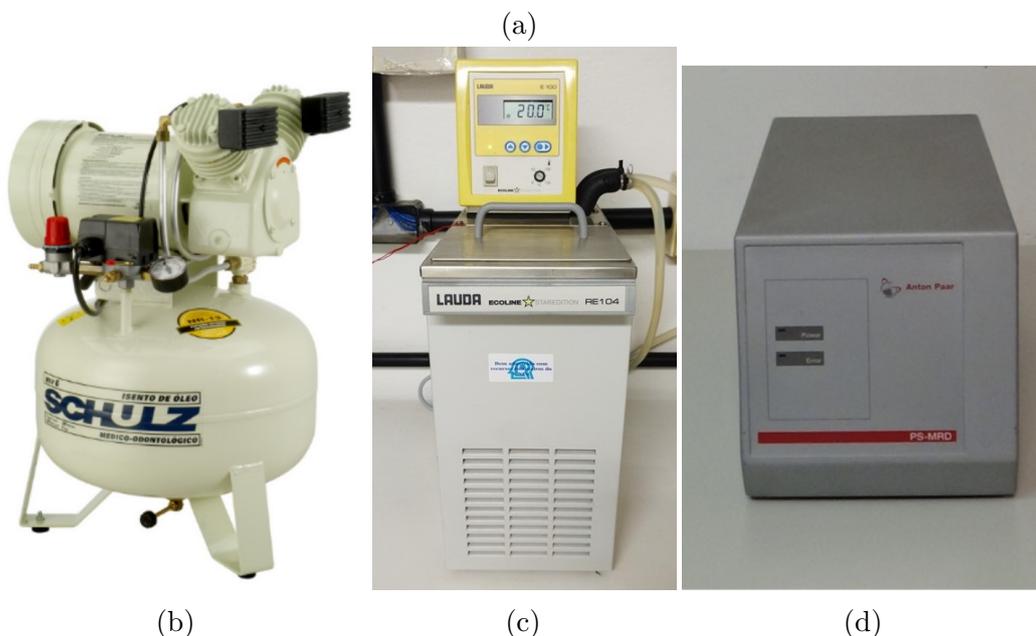
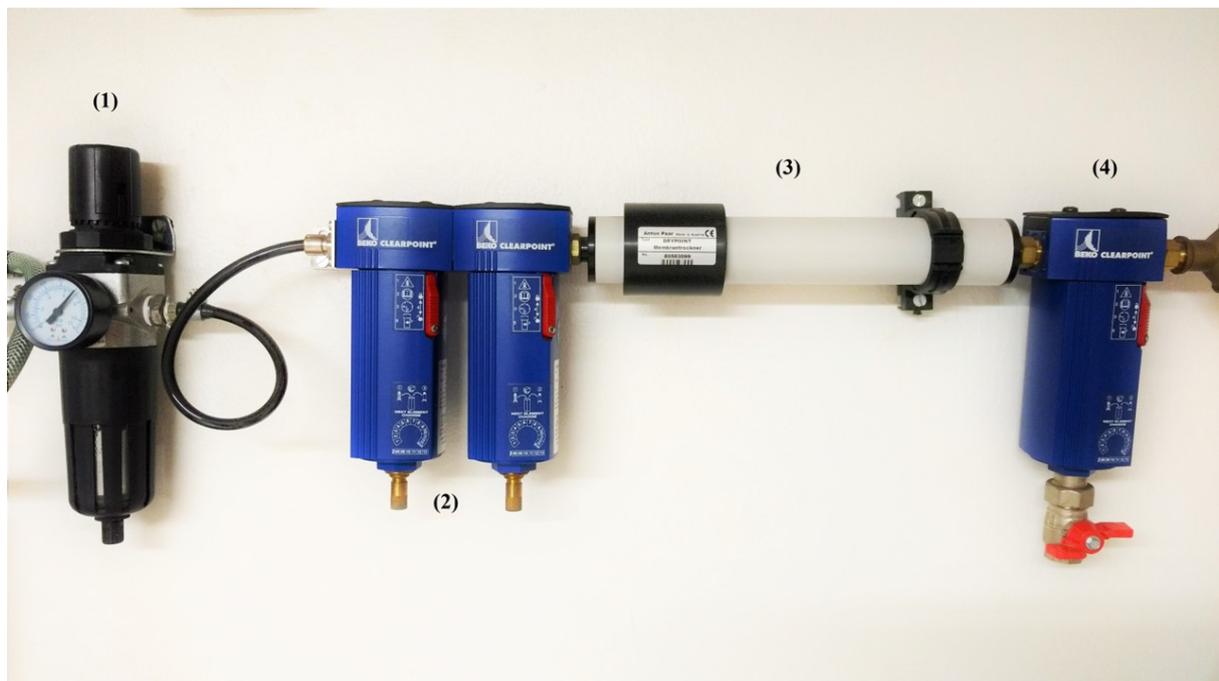


Figura 4.10 – Aparelhos e sistemas suporte para o reômetro. (a) - Sistema de tratamento de ar: (1) - filtro de água com manômetro; (2) - filtro de partículas sólidas; (3) - desumidificador; (4) - filtro de óleo. (b) - Compressor Oil-free MSV6 (Schulz S.A., Brasil). (c) - Banho térmico Ecoline Staredition RE104 (Lauda GmbH, Germany) (d) - Fonte PS-MRD DC (Anton Paar GmbH, Germany).

Outra característica operacional importante é o espaçamento entre os discos paralelos. Essa medida terá um valor ideal que está relacionada com a viscosidade do fluido. É possível determinar a distâncias entre os discos de maneira muito precisa graças ao sistema de TruGap (Anton Paar GmbH, Alemanha), que prevê alterações de dilatação ou contração dos discos devido a mudança de temperatura. Dessa forma, pequenos espaçamentos ($< 0,5$ mm) podem ser atingidos com precisão micrométrica. O volume de fluido aplicado é calculado considerando-se um cilindro fictício entre os discos, contudo é uma boa prática

aplicar uma quantidade a mais a fim de garantir o preenchimento do espaçamento.

Tabela 2 – Espaçamento ideal dos discos paralelos dada a ordem de magnitude da viscosidade do fluido.

Fluido	Viscosidade [mPa.s] (ordem de magnitude)	Espaçamento Ideal (mm)
Água	~1	0,08
Etileno Glicol	10	0,1
Óleo Mineral	100	0,3
Glicerina	1000	0,5
Óleo de Silicone	>10000	0,8

Nos ensaios com a emulsão a dimensão das gotas tem de ser muito menor que o espaçamento dos discos garantindo um meio contínuo e evitando a possibilidade de uma condição de não-deslizamento entre a gota e os contornos sólidos do escoamento. Afinal, a condição de contorno de deslizamento é uma hipótese para um fluido contínuo ou um sistema complexo fluido que possa ser aproximado por um meio homogêneo equivalente.

Para obter medições acuradas, o espaçamento dos discos do reômetro foi calibrado através da medição da viscosidade de uma série de diferentes fluidos newtonianos. Os resultados da calibração estão sumarizados na Tabela 2. Quanto mais elevada a viscosidade do fluido, maior o espaçamento a fim de garantir taxas de cisalhamento que levem a medições mais acuradas.

O aparelho é dotado de diferentes módulos de montagem que propiciam, além da análise de efeitos provocados por taxa de cisalhamento, estudos do comportamento do fluido quando sujeito a gradientes de temperatura ou submetido a um campo magnético. Na presente dissertação fez-se o uso da célula magnética (MRD - Magneto-rheological Device). Tal montagem possibilita a aplicação de um campo magnético homogêneo sobre a amostra devido a um eletroímã de bobina alocado abaixo do disco inferior no qual a amostra de fluido é depositada. Importante observar que nem os discos e a base da célula magnética são feitos de um metal ferromagnético, evitando que forças radiais atuem no eixo de rotação do disco superior. O MRD está totalmente integrado ao software do reômetro, que controla o campo magnético e registra todos os parâmetros importantes. As medições do campo magnético são feitas usando um sensor Hall externo.

A corrente contínua necessária para gerar o campo magnético pelas bobinas da célula de medição é fornecida por uma fonte de alimentação DC PS-MRD (Anton Paar GmbH, Alemanha), mostrada na Fig. 4.10d. Nesta condição máxima de operação, as bobinas produzem um campo magnético de até 1,3 Tesla entre os discos paralelos.

O controle de temperatura para essa montagem é realizado por meio da circulação de água que passa por um cabeçote que envolve os discos paralelos e a amostra. O fluxo e a temperatura da água devem ser bem controlados para garantir uma temperatura homogênea e constante ao longo da realização dos testes. Estas propriedades do fluido

que flui são fornecidas por um banho térmico externo Ecoline Staredition RE104 (Lauda GmbH, Alemanha), que é acoplado ao reômetro e cuja imagem é apresentada na Fig. 4.10c. Este dispositivo é capaz de funcionar com água ou óleo como fluido circulante. A escolha do fluido a utilizar deve levar em consideração seus pontos de congelamento e ebulição, pois este dispositivo pode fornecer temperaturas controladas de -30°C até 180°C . A Figura 4.11 apresenta um esquema geral da montagem do reômetro usada na pesquisa.

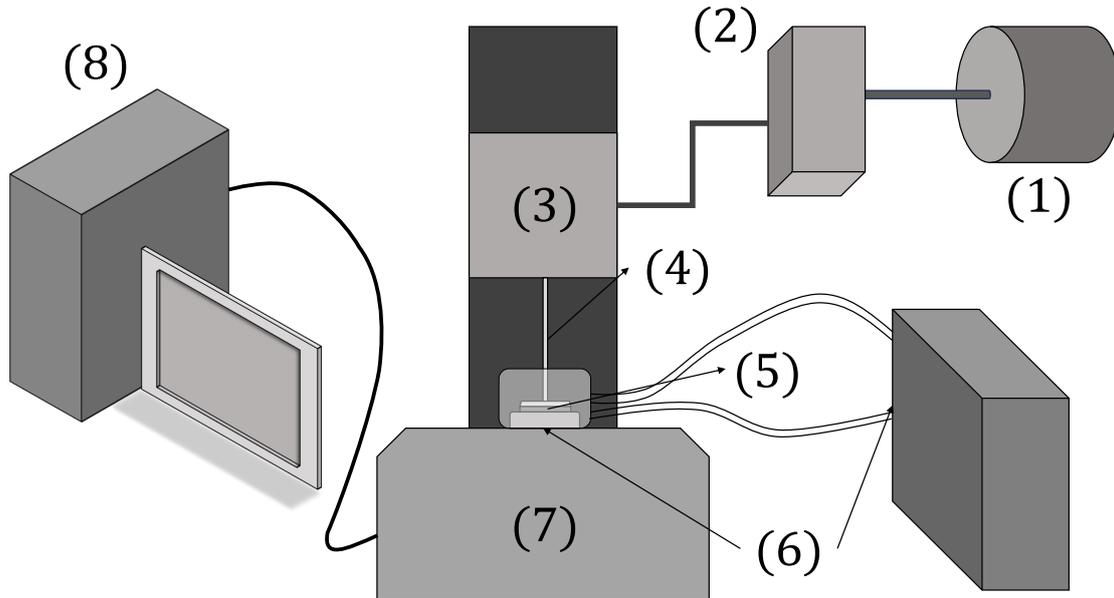


Figura 4.11 – Modelo esquemático do sistema do reômetro. (1) - Compressor; (2) Unidade de filtro de ar; (3) Sistema de controle pneumático; (4) Disco rotativo; (5) Amostra; (6) Banho térmico; (7) Célula magnética; (8) Unidade computacional.

4.5.1 Fundamentos de reometria

Considere o escoamento entre dois discos paralelos de raio R separados pela distância h e gerado pela rotação com velocidade angular Ω do disco superior. Nesse caso, é razoável assumir que

$$\mathbf{u} = u_{\theta} \hat{\mathbf{e}}_{\theta}, \quad (4.8)$$

em que \mathbf{u} é o campo de velocidades. Além disso, da equação da continuidade para fluidos incompressíveis, $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$, se mostra que

$$\frac{\partial u_{\theta}}{\partial \theta} = 0. \quad (4.9)$$

Assumindo que um cisalhamento simples se desenvolve entre os discos do reômetro, caracteriza-se o campo de velocidades como linear, ou seja,

$$u_{\theta} = A(r)z + B(r), \quad (4.10)$$

em que $A(r)$ e $B(r)$ são funções apenas da coordenada radial, r . Observe que as condições de contorno são dadas por

$$u_\theta = \begin{cases} 0 & \text{em } z = 0 \text{ (disco inferior),} \\ r\Omega & \text{em } z = h \text{ (disco superior).} \end{cases} \quad (4.11)$$

Então, aplicando as condições de contorno dadas pela Equação (4.11) obtém-se que

$$u_\theta = \frac{r\Omega z}{h}. \quad (4.12)$$

Por conseguinte, o tensor taxa de deformação é escrito como

$$\mathbf{D} = \frac{\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T}{2} = \frac{r\Omega}{2h} (\hat{\mathbf{e}}_\theta \hat{\mathbf{e}}_z + \hat{\mathbf{e}}_z \hat{\mathbf{e}}_\theta), \quad (4.13)$$

e, por consequência,

$$\dot{\gamma} = \sqrt{2\mathbf{D} : \mathbf{D}} = \frac{r\Omega}{h}. \quad (4.14)$$

Observe que a viscosidade η pode ser calculada como

$$\eta = \frac{\sigma_{z\theta}}{\dot{\gamma}} = \frac{[\sigma_{z\theta}]_{r=R}}{[\dot{\gamma}]_{r=R}} = \frac{\sigma_{12}}{\dot{\gamma}_R}. \quad (4.15)$$

Por outro lado, observe que um diferencial de força é dado por

$$dF = \sigma_{z\theta} dA. \quad (4.16)$$

Desse modo, para um diferencial de torque temos que

$$d\mathcal{T} = r\sigma_{z\theta} dA = r\eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}2\pi r dr. \quad (4.17)$$

Então,

$$\mathcal{T} = 2\pi \int_0^R \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}r^2 dr. \quad (4.18)$$

Da equação de Cauchy mostra-se que $\frac{\partial \sigma_{z\theta}}{\partial z} = 0$ (MORRISON, 2001), de modo que a Equação (4.18) representa também o torque no disco superior, ou seja, o torque necessário para rotacionar o disco superior. Por outro lado, como $\dot{\gamma}|_{r=h} = \dot{\gamma}_R$,

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_R \frac{r}{R}. \quad (4.19)$$

Então, realizando a mudança de variável $r \rightarrow \dot{\gamma}$, encontramos que

$$\mathcal{T} = \frac{2\pi R^3}{\dot{\gamma}_R^3} \int_0^{\dot{\gamma}_R} \eta \dot{\gamma}^3 d\dot{\gamma}, \quad (4.20)$$

ou ainda que

$$\frac{\mathcal{T} \dot{\gamma}_R^3}{2\pi R^3} = \int_0^{\dot{\gamma}_R} \eta \dot{\gamma}^3 d\dot{\gamma}. \quad (4.21)$$

Derivando a Equação (4.21) em relação a $\dot{\gamma}_R$ e utilizando a regra de Leibniz chega-se à

$$\frac{d}{d\dot{\gamma}_R} \left(\frac{\mathcal{T} \dot{\gamma}_R^3}{2\pi R^3} \right) = \eta(\dot{\gamma}_R) \dot{\gamma}_R^3. \quad (4.22)$$

Por conseguinte,

$$\eta(\dot{\gamma}_R) = \frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3 \dot{\gamma}_R} \left[3 + \frac{d \ln \left(\frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3} \right)}{d \ln(\dot{\gamma}_R^{-1})} \right]. \quad (4.23)$$

Observa-se que a Equação (4.23) fornece uma expressão para a viscosidade aparente para medições feitas por um reômetro de discos paralelos (MORRISON, 2001). No caso de fluidos Newtonianos, mostra-se que a expressão dada pela Equação (4.23) reduz-se à

$$\eta(\dot{\gamma}_R) = \frac{2\mathcal{T}h}{\pi\Omega R^4}. \quad (4.24)$$

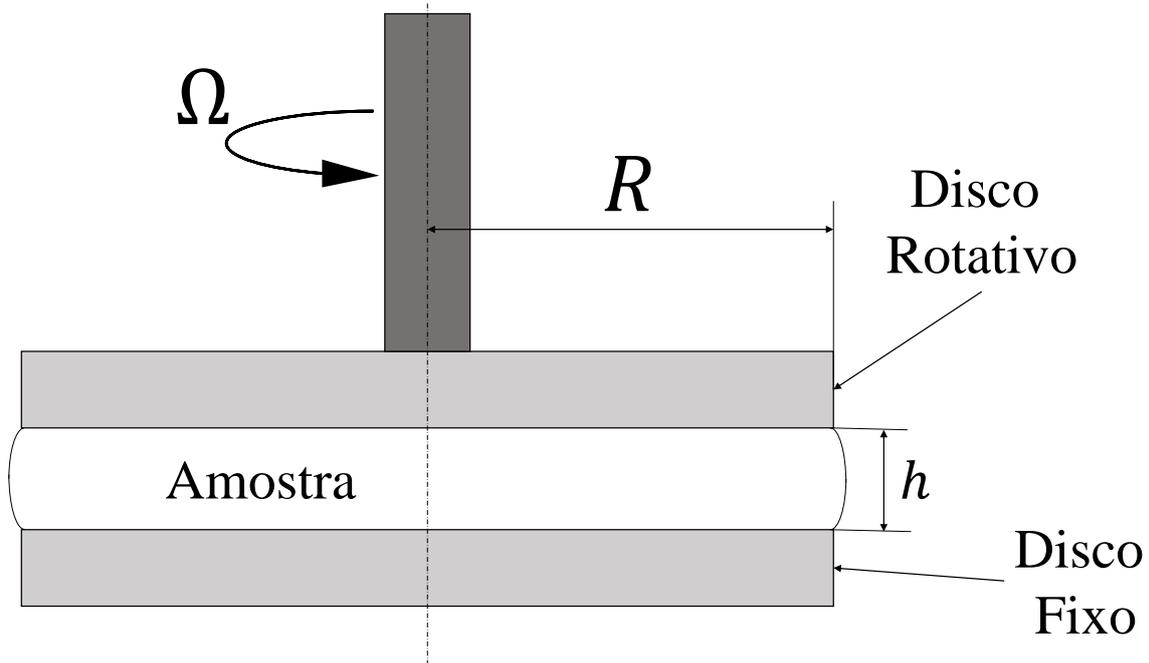


Figura 4.12 – Esquema dos discos paralelos sendo R o raio máximo, h o espaçamento dos discos e Ω a rotação.

4.5.2 Procedimentos para cisalhamento simples

No caso da metodologia experimental utilizada para o cisalhamento simples, tem-se, primeiramente, que o ensaio consiste em caracterizar o comportamento da viscosidade aparente da amostra em função da taxa de cisalhamento aplicado, a fim de obter $\eta(\dot{\gamma})$ em função de $\dot{\gamma}$. O interessante deste tipo de análise é que possibilita duas abordagens distintas, porém, complementares, que são: ponto-a-ponto e a contínua.

Para a abordagem ponto-a-ponto, obtém-se as curvas de viscosidade em função do tempo, para taxas de cisalhamento fixas e pré-definidas, junto à realização de um mínimo de cinco procedimentos destes para cada $\dot{\gamma}$. Após este passo, por meio da média temporal, define-se a viscosidade para cada realização que após o cálculo da média aritmética e desvio-padrão destes resultados determina-se o valor da viscosidade aparente para a taxa de cisalhamento fixada e seu erro aleatório. Com isso feito, obtém-se a curva $\eta(\dot{\gamma}) \times \dot{\gamma}$.

Entretanto, deve-se ater a especificidade de fluidos não newtoniano com memória, pois estes demandam um tempo para se adaptar a taxa de cisalhamento aplicada, como verifica-se experimentalmente, configurando uma região transiente inicial que após adequação do fluido resulta na região permanente desejada.

Já para a abordagem contínua, determina-se, por meio do programa *Rheoplus*, uma rampa de taxa de cisalhamento contendo seu valor inicial e final junto ao número de pontos experimentais aonde deseja-se obter o valor da viscosidade aparente. Após estas determinações, seta-se um perfil de variação linear ou logarítmico para a variação da taxa de cisalhamento e realiza-se o processo de modo a obter diretamente a curva do comportamento da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento. Analogamente ao modelo anterior, realiza-se o procedimento um mínimo de 5 vezes e calcula-se a média aritmética junto ao desvio-padrão de modo a obter a caracterização desejada. No entanto, para fluidos não newtoniano com memória, como na abordagem anterior o mesmo impasse ocorre, por isso uma alternativa funcional é a utilização da função *no time setting* no programa, a qual esta informa ao instrumento de medição que o valor do passo de tempo para coleta de dados tem de ser adaptativo.

4.5.3 Procedimentos para cisalhamento oscilatório e do tipo impulso

Para se medir os módulos elástico (G') e viscoso (G'') utiliza-se o modo do reômetro que realiza cisalhamento oscilatório e fornece os valores dessas funções materiais em função da frequência de oscilação (ω). A fim de realizar o experimento em regime de viscoelasticidade linear, previamente faz-se um teste à uma frequência constante variando-se a deformação γ . O reômetro então retorna o módulo elástico em termos da deformação. Se G' se mantém constante em uma faixa de deformação isso implica que nessa região tem-se um regime viscoelástico linear. Dessa etapa, procede-se com testes variando-se a frequência de excitação para uma deformação dentro do intervalo anteriormente determinado.

Os dados experimentais coletados são então tratados por softwares computacionais, ou seja, são tiradas as médias, avaliados os erros associados e finalmente, quando conveniente, utiliza-se modelos teóricos para ajuste de curvas. Nesse contexto as curvas de ajuste eram obtidas pelas expressões que relacionam G' e G'' à ω no modelo de Maxwell generalizado, dadas pelas equações (2.38) e (2.39), respectivamente. Tais ajustes são utilizados para demonstrar se o fluido realmente pode ser descrito pelo modelo de Maxwell generalizado. O teste de cisalhamento oscilatório também retorna dados de viscosidade complexa (η^*), a qual será útil para a determinação da primeira diferença de tensões normais usando-se a regra de (COX; MERZ, 1959).

O escoamento de tipo impulso exige como entrada no programa uma deformação, tal que esteja dentro do regime viscoelástico linear (sem de pendência entre G' e γ). Além da deformação, configura-se o tempo de coleta de dados e quantos pontos deseja-se coletar durante a realização do experimento. O impulso é então aplicado sobre a amostra

e registra-se a função tensão de relaxação (Φ) ao longo do tempo.

Para o tratamento de dados estabelece-se como tempo de referência (t_o) aquele em que a deformação passa a ser constante. Com isso é possível atribuir valores para uma variável s que denota um intervalo de tempo $t - t_o$ (tempo avaliado menos o de referência). Um tempo de relaxação principal pode ser determinado pela relação:

$$\alpha_o = \frac{\int_{-\infty}^t s\Phi(s)ds}{\int_{-\infty}^t \Phi(s)ds}. \quad (4.25)$$

Integração numérica pode ser feita em *softwares* usando os dados experimentais coletados, obtendo-se valores para as integrais e determinando-se um tempo de relaxação principal (α_o). Esse tempo é usado como parâmetro característico para a adimensionalização dos dados experimentais.

4.6 Campo magnético produzido por um ímã permanente

Usando-se um ímã permanente de neodímio (NdFeB) com formato retangular, aplicou-se um campo magnético sobre uma amostra de emulsão depositada em uma lamínula. Com o microscópio óptico descrito na Seção 4.3 observou-se a formação de cadeias longas de gotas polares. Mediu-se então o tamanho das cadeias procedendo-se com o devido tratamento estatístico.

Foram coletados tamanhos de cadeia para diferentes intensidades de campo magnético. O valor absoluto do campo era alterado à medida que se aproximava ou afastava o ímã da amostra. As magnitudes de campo magnético foram medidas usando-se um Gaussmeter da marca F.W.BELL, apresentado na Figura 4.13.



Figura 4.13 – Gaussmeter utilizado para coletar dados de campo magnético. Modelo 5070.

A fim de evitar aferir o campo a cada vez que se aproximava o imã da amostra, tirou-se medidas em 12 posições diferentes a partir do centro do imã para em seguida usar a expressão analítica exata de campo magnético gerado por imã permanente (MCCAIG; CLEGG, 1977) como ajuste dos pontos experimentais.

Variou-se a posição de 7,5 cm até 1,5 cm, movendo o imã a cada 1 cm, obtendo-se 7 pontos. Para as posições mais próximas da amostra a partir de 1 cm, moveu-se o imã a cada 0,2 cm. A Figura 4.14 apresenta fotos do aparato experimental para se realizar as medições.



Figura 4.14 – Foto da configuração experimental para se medir a intensidade de campo magnético gerado por um imã permanente de acordo com uma distância perpendicular horizontal da posição em que se colocaria a amostra de emulsão.

A equação analítica de campo magnético externo gerado por um imã permanente de geometria retangular nas três direções principais do plano cartesiano é apresentada por (MCCAIG; CLEGG, 1977). Para a direção x perpendicular à face do imã a expressão é dada por:

$$\begin{aligned}
 H_x = \frac{B_r}{\pi\mu_o} & \left[\tan^{-1} \left(\frac{(z+a)(y+b)}{x(z+a)^2 + (y+b)^2 + x^{2^{1/2}}} \right) + \right. \\
 & + \tan^{-1} \left(\frac{(z-a)(y-b)}{x(z-a)^2 + (y-b)^2 + x^{2^{1/2}}} \right) - \\
 & - \tan^{-1} \left(\frac{(z+a)(y-b)}{x(z+a)^2 + (y-b)^2 + x^{2^{1/2}}} \right) - \\
 & \left. - \tan^{-1} \left(\frac{(z-a)(y+b)}{x(z-a)^2 + (y+b)^2 + x^{2^{1/2}}} \right) \right]. \tag{4.26}
 \end{aligned}$$

em que B_r é a indução residual do imã permanente dada em tesla. As constantes a e b são as dimensões do imã, conforme se apresenta também na Figura 4.16.

Contudo a equação (4.26) leva em consideração um imã de espessura infinita. Metodologia similar e a mesma equação analítica inidimensional de solução de campo para uma barra de imã permanente de espessura finita considerada anteriormente num contexto experimental de escoamento de ferrofluido em meios porosos (BORGLIN; MORIDIS; OLDENBURG, 2000). A expressão exata da componente do vetor campo magnético na direção x para ajuste dos dados experimentais é dada por:

$$H_x = \frac{B_r}{\pi\mu_o} \left[\tan^{-1} \left(\frac{ab}{x(a^2 + b^2 + x^2)^{1/2}} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{ab}{(x + L_0)(a^2 + b^2 + (x + L_0)^2)^{1/2}} \right) \right]. \quad (4.27)$$

Para o ajuste da curva aos pontos experimentais simplesmente avaliou-se diferentes intensidades de B_r , uma vez que é o único coeficiente não conhecido dessa equação dado que é uma propriedade que varia de material a material.

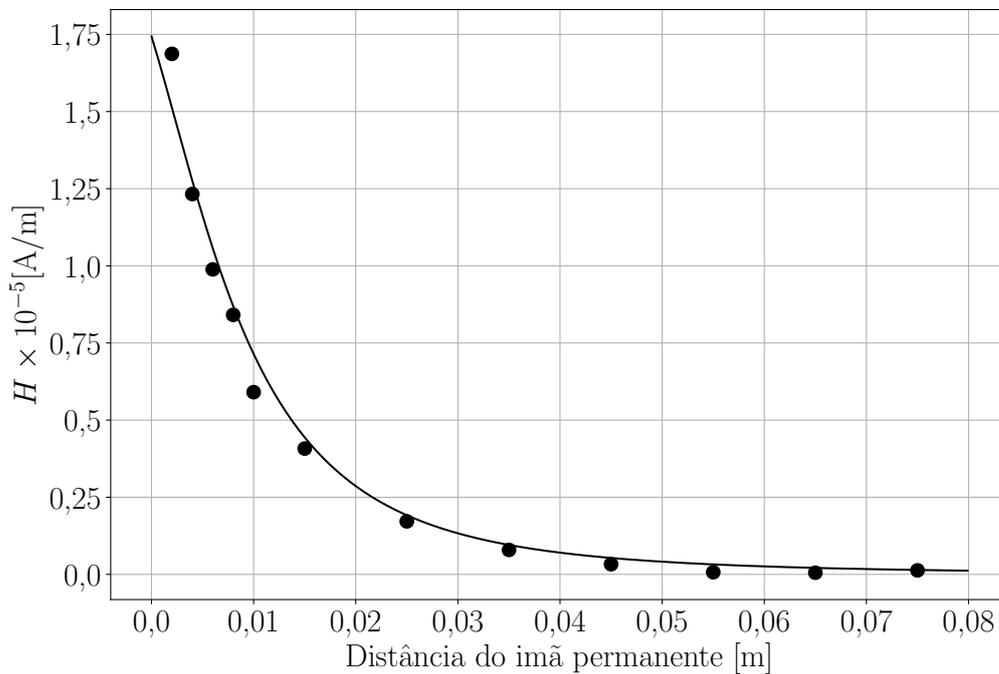


Figura 4.15 – Campo magnético produzido por um imã permanente de NdFeB com geometria retangular. A linha contínua representa o campo calculado pela equação (4.27) e os pontos são dados experimentais obtidos usando-se o Gaussmeter F.W.BELL. Para esse ajuste considerou-se B_r igual a 0,77 Tesla. Os demais parâmetros do imã são: $a = 20\text{cm}$, $b = 10\text{cm}$ e $L_0 = 1\text{cm}$. Erro experimental corresponde ao erro instrumental de 0,1Gauss, equivalente a 10A/m.

Determinado a relação de intensidade do campo magnético externo com a posição

horizontal do ímã permanente procedeu-se com os testes estáticos propriamente dito. A partir de uma determinada posição do ímã permanente, usava-se a relação obtida pelo ajuste para determinar a intensidade do campo.

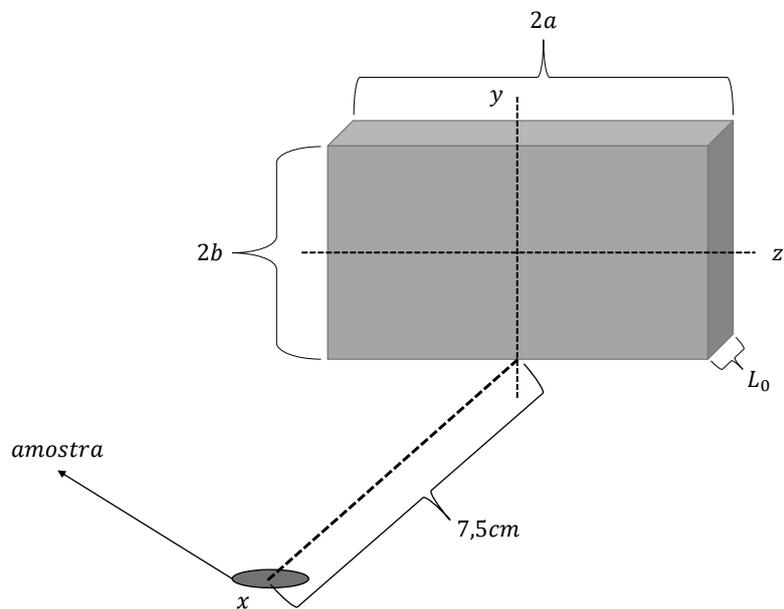


Figura 4.16 – Figura esquemática da configuração do ímã permanente em relação à amostra de emulsão magnética.

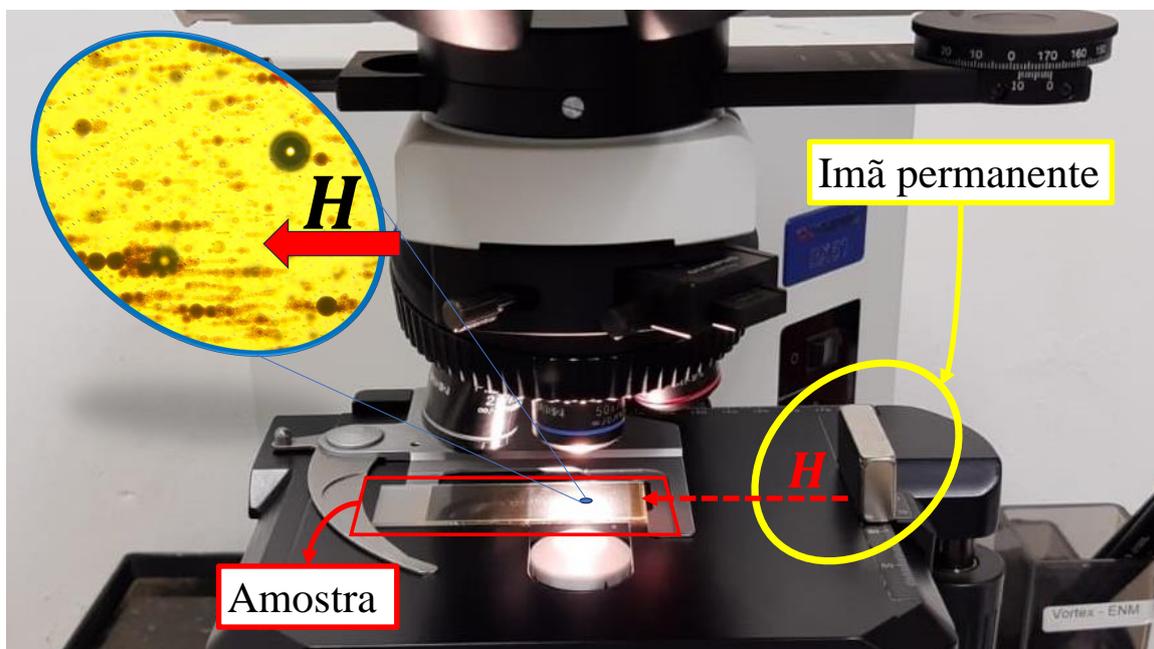


Figura 4.17 – Foto da configuração dos testes estáticos com ímã permanente.

A Figura 4.16 apresenta a configuração do ímã permanente em relação à posição da amostra da emulsão e na Fig. 4.17 apresenta-se uma fotografia da montagem experimental.

5 Resultados de Microscopia

O presente capítulo aborda os aspectos de microestrutura das emulsões polares. Inicia-se apresentando a distribuição de tamanhos de diâmetro das gotas. Com isso caracteriza-se cada emulsão pela sua polidispersidade e diâmetro médio de gota. Finaliza-se o capítulo com uma caracterização microestrutural das emulsões polares na presença de campo magnético externo aplicado. Tal análise foi realizada para a emulsão com razão de viscosidade de 7,4 quando submetida a três intensidades de campo distintas a fim de se observar a formação de cadeias nesses diferentes casos.

5.1 Distribuição de tamanhos de gotas

Com uso do microscópio óptico, já descrito na Seção 4.3, obteve-se imagens da microestrutura das emulsões magnéticas, por meio das quais aferiu-se o diâmetro das gotas, bem como o tamanho das cadeias quando na presença de campo magnético. A Figura 5.2 exemplifica uma configuração microestrutural típica das emulsões de gotas polares.

Conforme delineado na Seção 4.1, o processo de síntese envolve basicamente misturar o ferrofluido à solução de água e glicerina à uma rotação fixa. Ou seja, não há no processo um controle rigoroso da formação de gotas tal que a polidispersidade por variação de tamanho de gotas seja mínima. Então, conforme é possível notar qualitativamente na Figura 5.2 e confirmado quantitativamente com os dados esteatíticos coletados, os tamanho de gotas variam de forma muito significativa, com diâmetros na faixa de $1\mu m$ até $20\mu m$.

As medidas de diâmetro foram realizadas usando-se o programa de pós-processamento e tratamento de imagens do próprio microscópio, conforme mencionado em detalhes na Seção 4.3 da presente dissertação. O *software* viabiliza medições em tempo real da amostra, que podem ser feitas manualmente ou automaticamente aplicando na imagem filtros que contrastem as partículas e o ambiente em que estas se encontram. Se isso for possível, o programa identifica automaticamente os objetos a serem avaliados e o usuário seleciona as propriedades a serem mensuradas. Todavia, devido à variedade tonal das gotas, não foi possível estabelecer um contraste ideal para que o programa pudesse fazer as medidas de maneira automatizada. Ademais, apenas algumas imagens de gotas eram visualizadas nas amostras de emulsões das lâminas. Devido à concentração de ferrofluido utilizada, é mais provável observar aglomerados ou cadeias de gotas. Então, por mais que se aplique

um forte contraste na imagem, o programa identificava somente aglomerados de gotas, inviabilizando a medição individual de diâmetro.

Dito isso, aferiu-se os diâmetros das gotas usando um procedimento meticuloso no qual foi examinado gota-a-gota individualmente. Para cada tipo de emulsão foram avaliadas 10 visualizações das amostras de emulsão com aumento de 500x. Em cada uma das imagens das amostras foram avaliadas em média 200 gotas. A Figura 5.1 ilustra como foram medidos os diâmetros com um procedimento de escolha manual usando o programa de pós-processamento de imagem. Na presença de campo magnético, procedeu-se com a mesma metodologia para medir o tamanho de cadeia de gotas polares, avaliando-se individualmente cada estrutura.

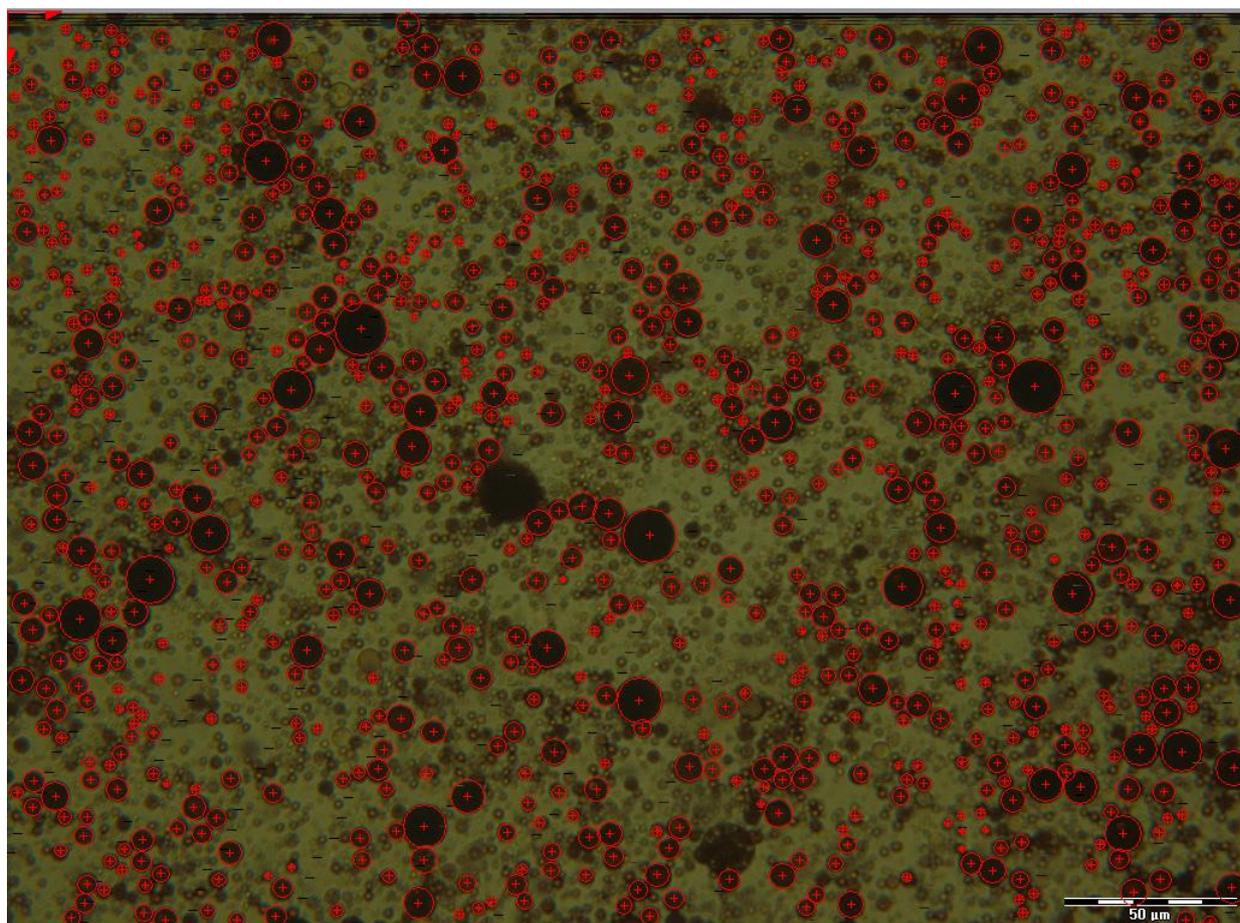


Figura 5.1 – Imagem obtida com o sistema de microscopia óptica da emulsão de gotas polares (sem influência de campo) obtida pelo programa de pós-processamento de imagem do sistema de microscopia pelas qual os diâmetros de gotas eram medidos. As partículas eram selecionadas de forma manual entre as gotas cujo perímetro era delineado com contorno vermelho. Para marcar uma gota para medida de diâmetro eram selecionados três pontos na imagem para definir a circunferência que delimitava o contorno da gota. Nesta imagem pode-se observar a polidispersidade de tamanho de gotas da emulsão com diâmetros variando desde 0,8 a 20 μ m. No lado direito inferior apresenta-se uma escala de referência para imagem em tela de 50 micros.

Adicionalmente à Figura 5.1, apresenta-se na imagem da Figura 5.2 um detalhe

com aumento de 200 X da distribuição de gotas na emulsão (na ausência de campo capto magnético). Observa-se claramente a presença de gotas isoladas e aglomerados de gotas de diferentes diâmetros sem o fenômeno de coalescência (ou mínima) associado com a distribuição de tensoativos na superfície gotas, adicionados durante o processo geração da emulsão. O detalhe na Figura 5.2 mostra a escala de 20 micros com uma variação de diâmetros de gotas de 0,6 a 10 μ m.

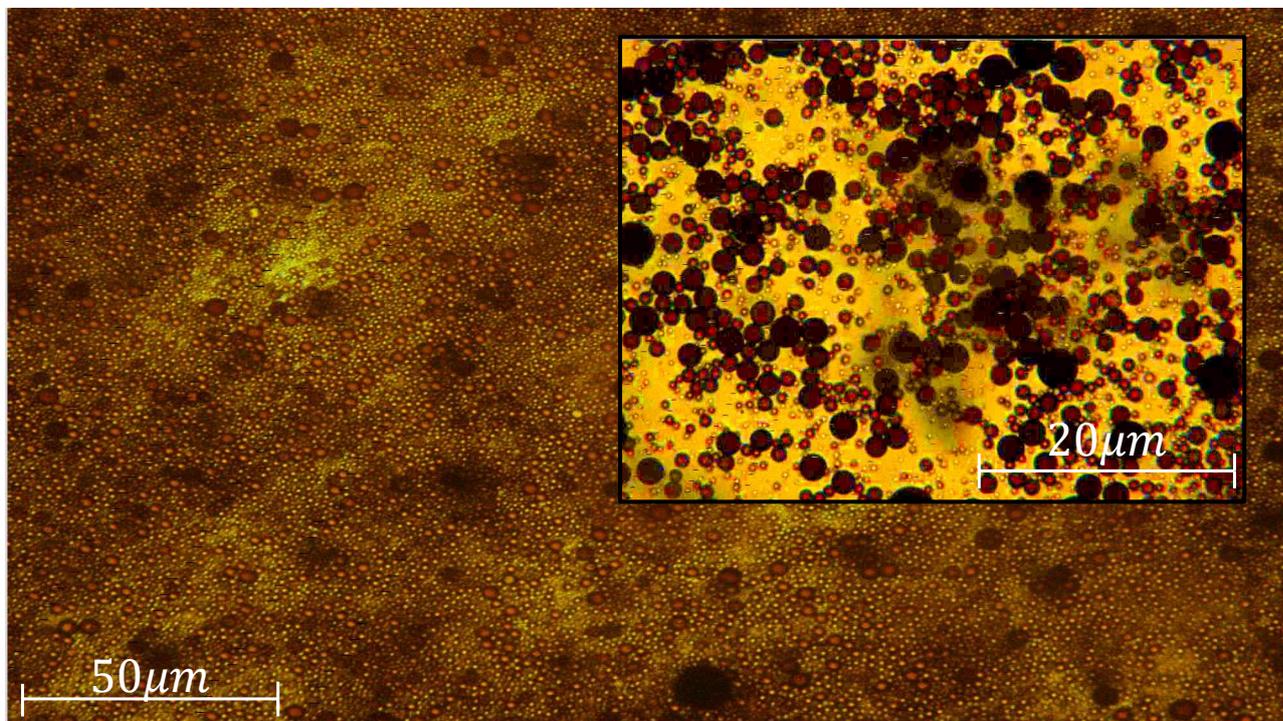


Figura 5.2 – Imagem de Microscopia óptica da emulsão de gota polar com razão de viscosidade de aproximadamente 7,8. Fração volumétrica de gotas polares de 5%. Tamanho típico de gota de 3,6 μ m. Imagens registradas pelo microscópio óptico modelo BX51 da Olympus.

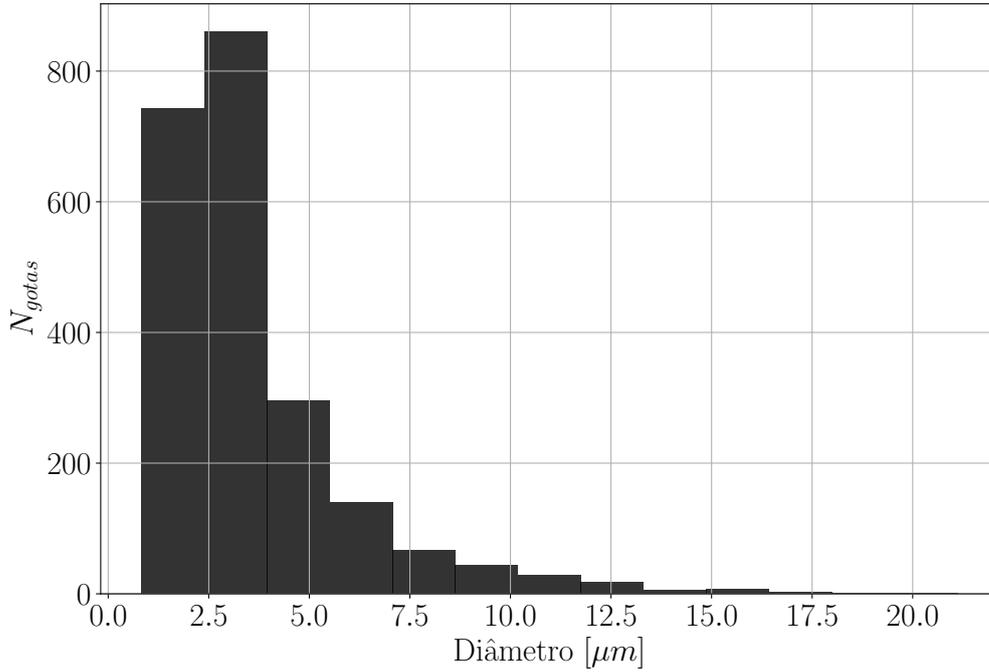


Figura 5.3 – Distribuição de tamanho de gota para emulsão de razão de viscosidade de aproximadamente 7,8. Dados estatísticos coletados: $N_{gotas} = 2212$; Diâmetro Médio = $3,6 \pm 0,4 \mu m$; Polidispersidade = 0,65.

A Figura 5.3 mostra um histograma da distribuição de gotas para a emulsão com razão de viscosidade 7,8 e fração volumétrica de 5%. A polidispersidade adimensional associada ao sistema é aqui calculada pela razão entre o desvio padrão e a média (MASON, 1999), é de 0,65. Conforme conjecturado, o fluido complexo aqui investigado apresenta uma variedade de tamanho de gotas grande, sendo a predominância de gotas com diâmetro entre $2 \mu m$ e $3 \mu m$, aproximadamente.

A partir dos dados obtidos, procedeu-se com o tratamento estatístico dos mesmos lançando-se mão da distribuição log-normal, uma vez que os tamanhos de gota tendem a seguir essa função densidade de probabilidade (BARNES, 1994). Tal função densidade de probabilidade é associada como a exponencial da distribuição normal ou gaussiana. Ou seja, variável randômica X segue uma distribuição log-normal, então $Y = \ln(X)$ é uma variável da distribuição Gaussiana. De maneira geral, a função densidade de probabilidade log-normal é definida como:

$$P(X) = \frac{1}{X \sqrt{2\pi \text{var}(\ln X)}} \exp \left[-\frac{(\ln(X) - \overline{\ln X})^2}{2\text{var}(\ln X)} \right], \quad (5.1)$$

com

$$\overline{\ln X} = \ln \bar{X} - \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{\text{var}(X)}{\bar{X}^2} \right) \quad (5.2)$$

e

$$\text{var}(\ln X) = \ln \left(1 + \frac{\text{var}(X)}{\bar{X}^2} \right), \quad (5.3)$$

sendo var denotando a variância e \bar{X} é a média amostral.

Quando se trata de dados experimentais, recomenda-se usar a seguinte forma adaptada:

$$P(X) = \frac{C_1}{X\sqrt{2\pi\text{var}(\ln X)}} \exp\left[-\frac{(\ln(X/C_2) - \ln \bar{X})^2}{2\text{var}(\ln X)}\right], \quad (5.4)$$

em que C_1 e C_2 são constantes de ajuste experimental. A Figura 5.4 apresenta a função de probabilidade log-normal ajustada à distribuição de probabilidade de diâmetro de gotas.

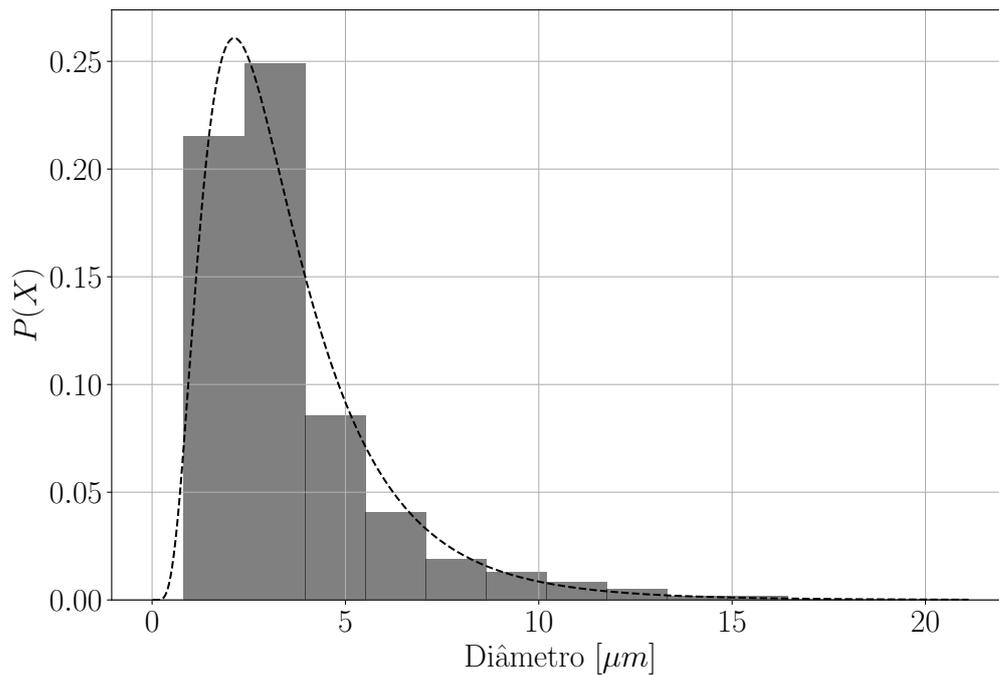


Figura 5.4 – Função densidade de probabilidade associada ao histograma da Figura 5.3. As linhas tracejada representam um ajuste dos dados experimentais por uma distribuição log normal (Equação 5.4) com constantes de calibração $C_1 = 0,91$ e $C_2 = 1$.

A distribuição de tamanhos para as outras duas emulsões com razão de viscosidade de 1,4 e 5,8 e mesma fração volumétrica de 5% está apresentada no Apêndice B. Lá podem ser conferidos os histogramas de distribuição de diâmetro de gotas e as funções densidade de probabilidade.

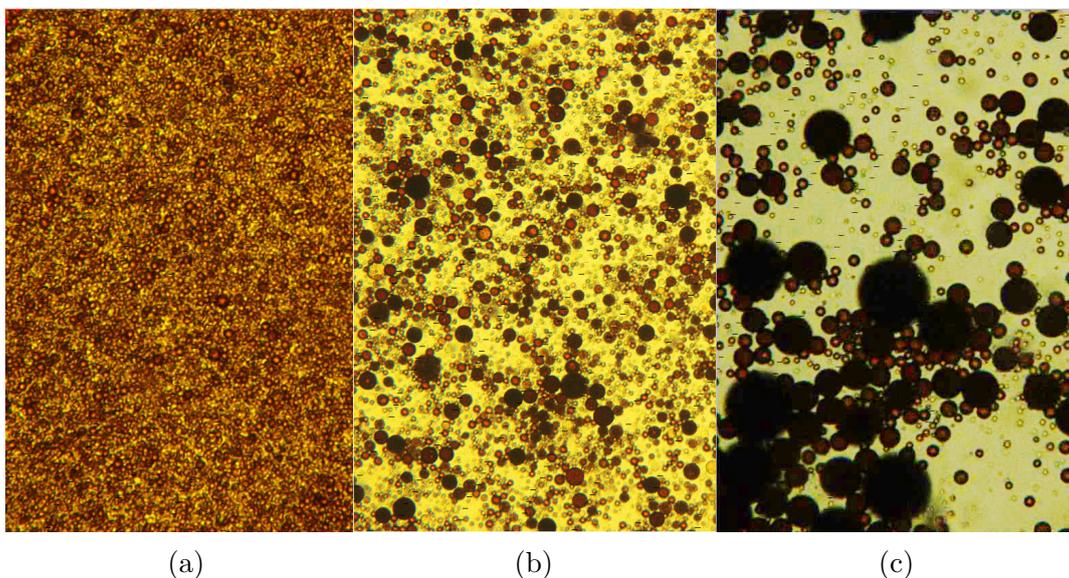
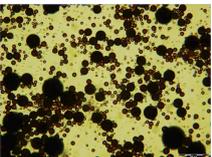


Figura 5.5 – Comparação da microestrutura das três emulsões estudadas em uma mesma escala de 20 micros. Fotos registradas pelo microscópio óptico modelo BX51 da Olympus. (a) - Microestrutura da emulsão polar com razão de viscosidade 1,4 e fração volumétrica de 5%; (b) - Microestrutura da emulsão polar com razão de viscosidade 5,8 e fração volumétrica de 5%; (c) - Microestrutura da emulsão polar com razão de viscosidade 7,8 e fração volumétrica de 5%.

Em termos qualitativos, observou-se que quando a razão de viscosidade é próxima de 1, o ferrofluido se distribui em gotas menores quando misturado ao fluido base. Ilustrando tal afirmação, na figura 5.5 apresenta-se a três fotos da microscopia com a mesma escala de amplificação de três amostras para cada emulsão. É visualmente evidente a diferença de tamanho das gotas da emulsão de $\lambda = 1,4$ (figura 5.5a) para a de $\lambda = 7,8$ (figura 5.5c), em que as gotas da primeira são consideravelmente menores que a da segunda, sendo que emulsão de $\lambda = 5,8$ (figura 5.5b) apresenta gotas de tamanho intermediário entre as outras duas supracitadas.

Analisando-se os dados estatísticos obtidos pela microscopia, tem-se a confirmação quantitativa do observado anteriormente. Na Tabela 3, compila-se os principais resultados estatísticos e também reológicos das três emulsões sintetizadas. Observando-se a linha que apresenta os diâmetros médios obtidos para cada emulsão, nota-se que para razões de viscosidades mais próximas de 1 sintetiza-se gotas menores. E quanto à distribuição de tamanhos, nota-se a polidispersidade decrescer para razões de viscosidade próximas de 1. Em maiores razões de viscosidade as gotas tendem a girar mais do que deformam e isso consequentemente diminui a taxa de ruptura das gotas. Outro fator que pode influenciar a taxa de ruptura das gotas é a tensão superficial. Devido à maior concentração de glicerina na mistura do fluido base, as emulsões de $\lambda = 1,4$ e $\lambda = 5,8$ apresentaram menor tensão superficial entre a gota de ferrofluido e o fluido base. Se a tensão superficial é baixa a probabilidade das gotas se romperem no processo de mistura é maior.

Tabela 3 – Dados relativos às características gerais das três emulsões geradas em laboratório.

Razão de viscosidade (λ)	$1,2 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,3$	$7,8 \pm 1,5$
Microscopia			
Diâmetro médio de gota (\bar{d}) [μm]	$1,44 \pm 0,07$	$1,7 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,4$
Diâmetro maior [μm]	4,0	7,0	21,1
Diâmetro menor [μm]	0,5	0,4	0,8
Polidispersidade	28%	44%	65%
Tensão Superficial (σ) [mN/m]	$11,2 \pm 0,5$	$11,8 \pm 0,3$	$13,16 \pm 0,10$
Viscosidade da fase contínua (água mais glicerina) [cP]	$7,6 \pm 0,2$	$1,884 \pm 0,009$	$1,4 \pm 0,2$
Concentração de glicerina na fase contínua	60%	36%	22%
Massa específica da fase contínua (água mais glicerina) [g/cm^3]	$1,163 \pm 0,001$	$1,101 \pm 0,001$	$1,059 \pm 0,001$
Viscosidade da emulsão [cP]	$12,8 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,3$	$1,29 \pm 0,06$

Usando-se o reômetro MCR 301 (Anton Paar), foram aferidas as viscosidades do fluido base e também a viscosidade das emulsões na ausência de campo magnético. Observe-se, pela última linha da tabela 3 que a viscosidade das emulsões diminui com o aumento da razão de viscosidades. Conforme sugere (PAL, 2000b) e (SALAGER; RAMÍREZ-GOUVEIA; BULLÓN, 1995), quanto mais polidispersa for a emulsão, menor a viscosidade.

Além disso, um diâmetro médio de gotas pequeno contribui para o aumento da viscosidade, como afirmam (MASALOVA; FOUDAZI; MALKIN, 2011), (PAL, 2000b) e (OTSUBO; PRUD'HOMME, 1994). A relação inversa entre λ e viscosidade efetiva da emulsão (em regime diluído), também foi verificada no trabalho de (DIAS, 2014).

5.2 Microscopia com a formação de cadeias

Quando submetida a um campo magnético externo, as gotas da emulsão se aglomeram em cadeias, conforme apresenta-se na Figura 5.6 e na sequência de imagens na Figura 5.8. Assim, tem-se uma condição inicial anisotrópica em que as estruturas apresentam uma direção preferencial que coincide com as linhas de campo magnético. O tempo que as gotas levam para formar os agregados tende a ser muito pequeno (fenômeno quase instantâneo). Pode-se deduzir essa quantidade balanceando a força oriunda da interação dipolar entre duas gotas e a força de arrasto de Stokes sobre uma gota. Assim um tempo característico para a formação de agregados pode ser estimado por:

$$\alpha_c \sim \sqrt{\frac{\rho_b \bar{d}}{\mu_o} \frac{1}{H_o}}, \quad (5.5)$$

em que H_o é o campo externo aplicado. Quanto mais intenso o campo externo, menor o tempo para duas gotas formarem um agregado. Usando parâmetros experimentais típicos para a emulsão de razão de viscosidade igual a 7,8, pode-se estimar um $\alpha_c \sim 3,3 \times 10^{-3}$ s.

Da mesma forma que para o tamanho de gotas, procedeu-se com o tratamento estatístico para se caracterizar o tamanho médio bem como a distribuição de tamanhos das cadeias quando a emulsão estava submetida a três intensidades de campo magnético distintas. O tamanho das estruturas foi aferido de maneira similar à aferição da dimensão das gotas, ou seja, de forma manual sobre a imagem de uma amostra no microscópio. Como evidencia a foto da Figura 5.7, no caso das cadeias havia estruturas muito grandes que só podiam ser medidas em uma amplificação menor do microscópio, enquanto que para as estruturas menores era necessário aplicar uma amplificação maior, como é o caso apresentado na Figura 5.6.

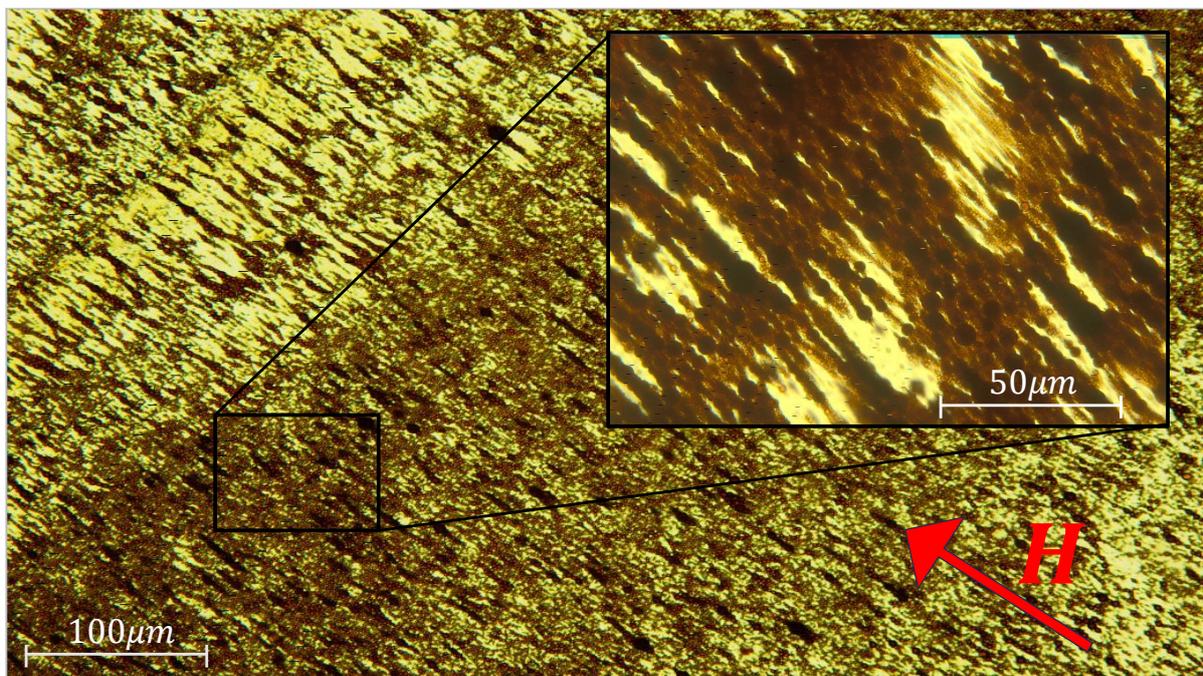


Figura 5.6 – Imagem de microscopia da microestrutura da emulsão com $\lambda = 7,8$ e $\phi = 5\%$. O detalhe da estrutura da emulsão ampliada 500 X mostra a formação de cadeias com um tamanho médio linear típico de $100\mu\text{m}$. Vale observar o alinhamento das gotas polares e conseqüentemente a cadeia como um todo na direção do campo aplicado.

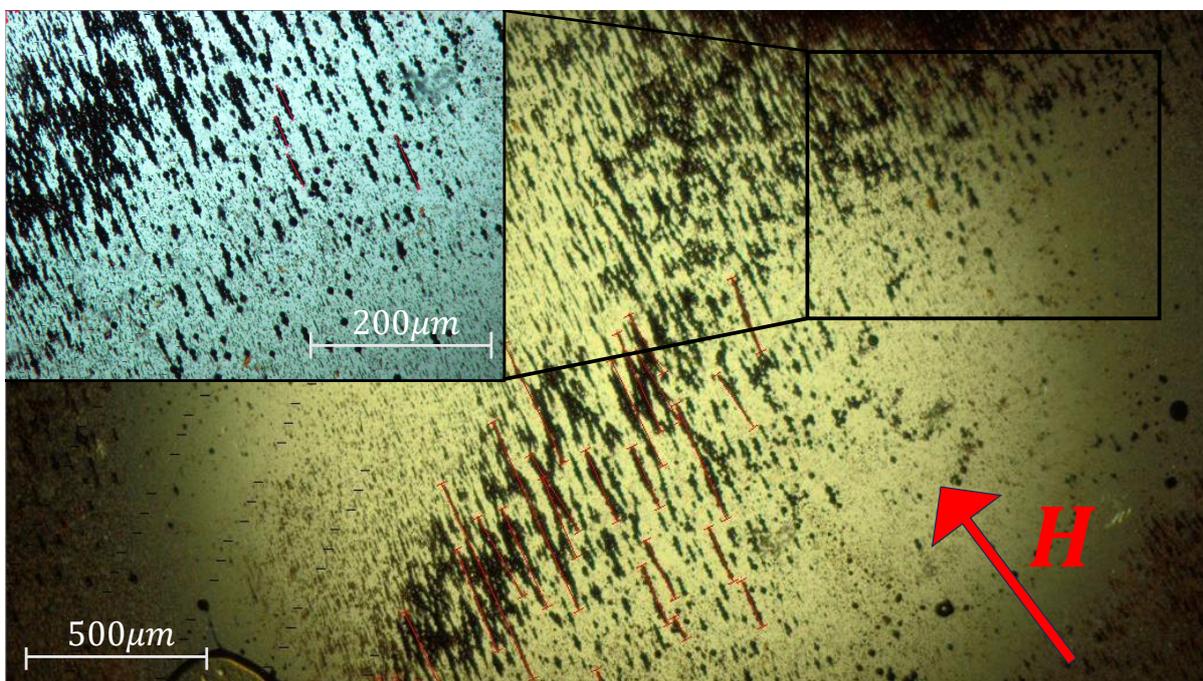


Figura 5.7 – Imagem de microscopia da microestrutura da emulsão com $\lambda = 7,8$ e $\phi = 5\%$. A amplificação apresentada é a menor possível no microscópio Olympus BX51 com a escala de 500 microns. O detalhe é uma amplificação com uma escala de 200 microns. Destaque também para as marcações em vermelho que demonstram a forma com que se aferiu o tamanho das cadeias.

Durante o processo de medição, notou-se que as cadeias maiores eram formadas pelas gotas de diâmetro maior, enquanto as estruturas pequenas eram formadas majoritariamente pelas gotas menores, havendo sim exceções.

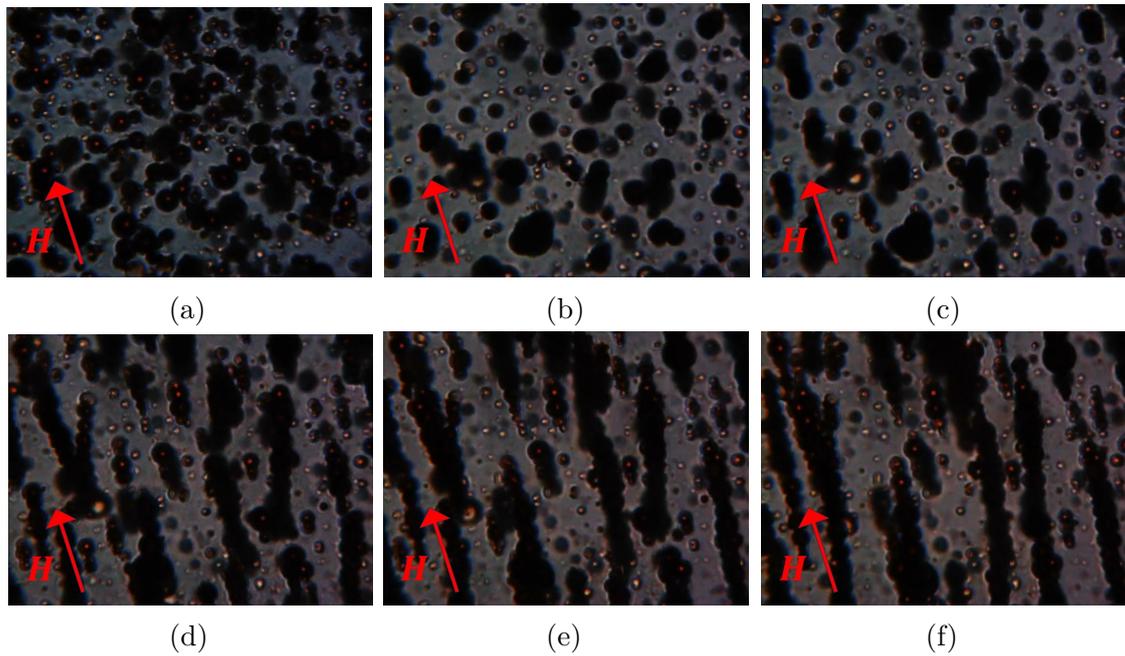


Figura 5.8 – Fotos sequenciadas extraídas de um vídeo gravado no laboratório capturando o momento da formação de cadeias de gotas polares ao se aplicar um campo magnético externo usando um ímã permanente. Vídeo completo em <https://youtu.be/FtUkD0Yqv64>.

Conforme já explanado na Seção 4.6, aumentou-se a intensidade do campo magnético aproximando-se um ímã permanente de neodímio (NdFeB) a uma lamínula, presa ao microscópio óptico, contendo uma amostra da emulsão. O ímã foi posicionado em três distâncias para três amostras distintas. Assim, aferiu-se o tamanho de estruturas para um campo magnético mais intenso de 1945 Gauss (ímã mais próximo), um intermediário de 209 Gauss e um mais fraco de 43 Gauss (ímã mais afastado).

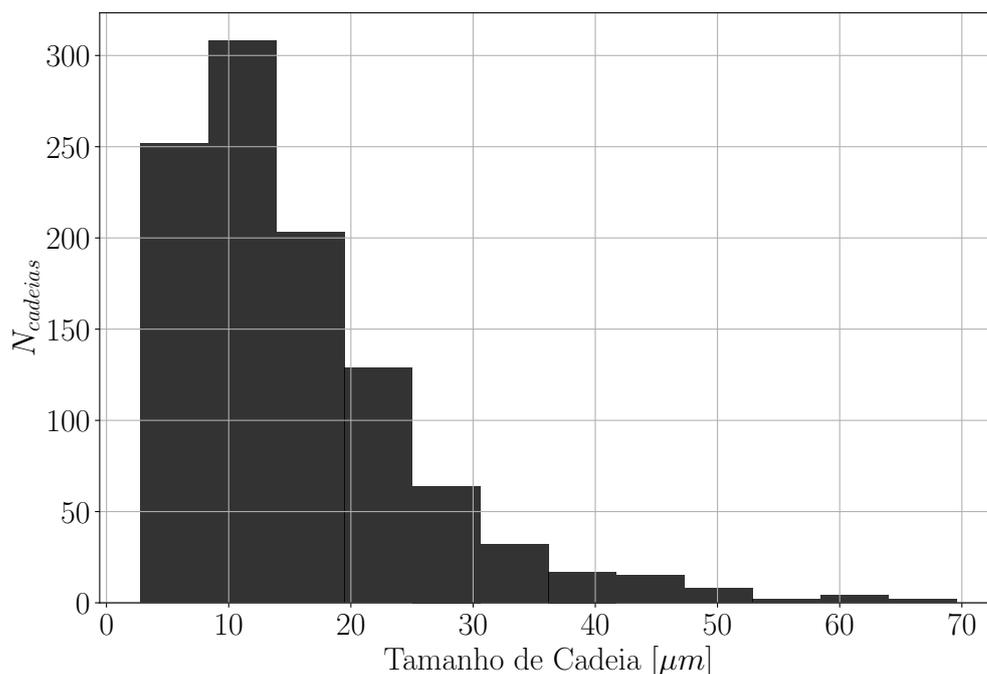


Figura 5.9 – Histograma da distribuição de tamanho de cadeias para emulsão de gotas magnéticas com $\lambda = 7,8$, $\phi = 5\%$, na presença de um campo externo de intensidade 43 Gauss. Características da microestrutura: $N_{cadeias} = 1036$, Tamanho Médio = $15,7 \pm 1,9 \mu m$ com polidispersidade de 0,63.

A Figura 5.9 apresenta um histograma das distribuição de tamanho de cadeias para um campo magnético de baixa intensidade (ímã permanente bem distante da amostra). Mesmo nessa condição a emulsão apresenta já formação de estruturas de aproximadamente quatro vezes o tamanho do diâmetro médio de uma gota. Ou seja, o material apresenta uma forte sensibilidade ao campo magnético.

Assim como a distribuição de tamanho de gotas, a distribuição de tamanho de cadeias também apresentou um comportamento log-normal. Na Figura 5.10, apresenta-se a função densidade de probabilidade log-normal que melhor se adéqua à distribuição de tamanho de cadeias.

Os histogramas e os ajustes da função densidade de probabilidade para os campos de 209 Gauss e 1945 Gauss são apresentados no Apêndice C e também apresentaram o mesmo comportamento estatístico, sendo que o tamanho médio das estruturas realmente crescem proporcionalmente à intensidade de campo aplicada.

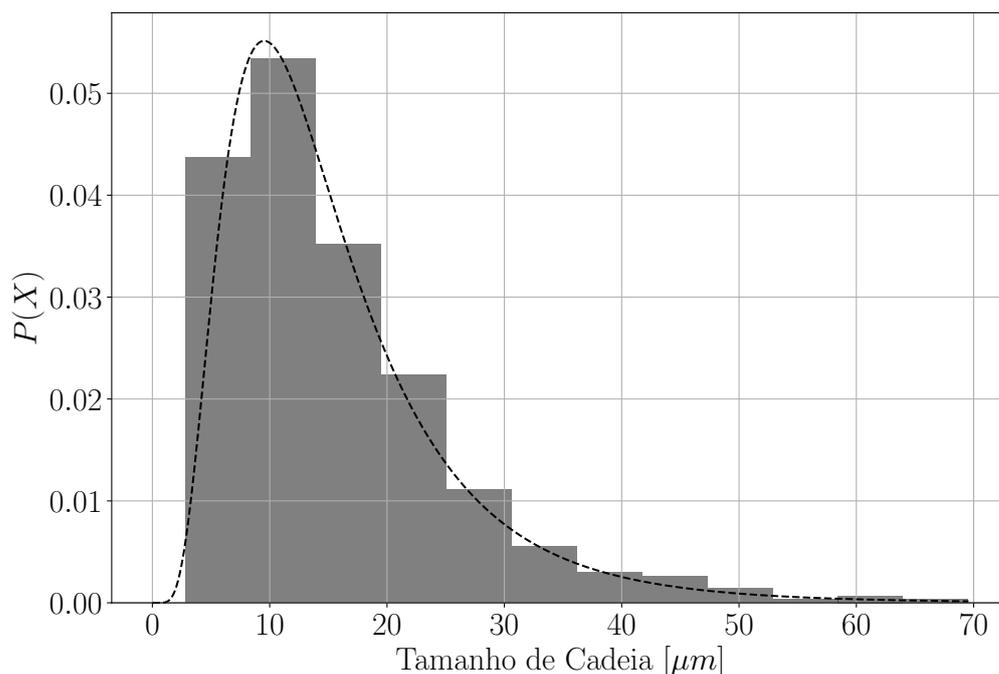


Figura 5.10 – Função densidade de probabilidade associada ao histograma da Figura 5.9. As linhas tracejada representam um ajuste dos dados experimentais por uma distribuição log normal (Equação 5.4) com constantes de calibração $C_1 = 0,9$ e $C_2 = 1$. É importante destacar que cadeias com comprimento em torno de $10\mu m$ ou com um número de gotas em torno de 4 apresentam a maior probabilidade de ocorrência com campo de 43 Gauss.

A Tabela 4 resume os dados estatísticos coletados mais relevantes a respeito da distribuição de tamanhos das estruturas quando na presença de um determinado campo magnético externo aplicado. Nota-se por meio dela que no caso da formação de cadeias há a formação de estruturas maiores quanto mais intenso é o campo externo aplicado. Todavia, a distribuição de tamanhos segue uma estatística semelhante nos três casos de campo magnético aplicado, uma vez que a polidispersidade se manteve em uma mesma faixa.

Na Figura 5.11, apresenta-se um gráfico relacionando o tamanho médio de cadeias com o campo magnético externo aplicado. Pelo ajuste representado pela linha tracejada consegue-se capturar uma relação linear entre o tamanho de cadeias e a intensidade de campo magnético externo. O intervalo em que se variou a intensidade do campo magnético mudando-se a distância do ímã permanente da amostra se deu para uma variação não tão intensa entre distância e intensidade de campo. Pela Figura 4.15, posicionou-se o ímã permanente entre 3 e 8cm, intervalo em que a relação entre intensidade e distância é quase linear.

Tabela 4 – Dados estatísticos relativos a tamanho de cadeias de gotas polares para a emulsão com razão de viscosidade de 7,8 e fração volumétrica de 5% na presença de três intensidades de campo magnético diferentes.

Campo Magnético Externo [Gauss]	43	209	1945
Tamanho Médio [μm]	$15,7 \pm 1,9$	$67,0 \pm 6,5$	$169,6 \pm 2,5$
Maior Tamanho [μm]	69,5	253,74	843,06
Menor Tamanho [μm]	2,78	8,72	24,39
Polidispersidade	63%	50%	62%
Nº aproximado de gotas polares em uma cadeia	4	19	47

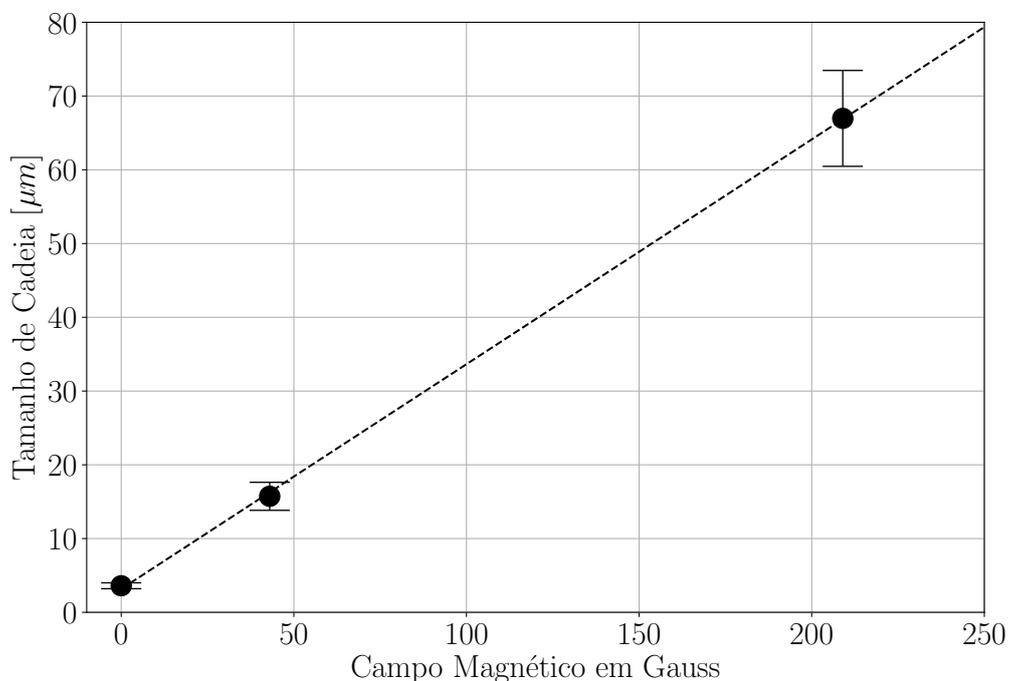


Figura 5.11 – Tamanho médio de estruturas em função da intensidade de campo magnético externo aplicado para a emulsão com razão de viscosidade de 7,8 e fração volumétrica de 5%. O primeiro ponto relativo à ausência de campo indica o tamanho do diâmetro médio de gotas, que para essa emulsão é de $3,6 \pm 0,4$ micrômetros. A linha tracejada indica um ajuste linear do tipo $f(x) = p_1x + p_2$, em que $p_1 = 3,2\mu\text{m}$ e $p_2 = 0,3\mu\text{m}/\text{Gauss}$.

6 Resultados Reológicos

Neste capítulo são apresentados os resultados reológicos. As primeiras seções apresentam os resultados para cisalhamento simples. A viscosidade das emulsões são caracterizadas na ausência de campo magnético constatando-se um comportamento Newtoniano, dado que trabalhou-se com uma baixa concentração de 5%. Quando sujeitas a campo magnético observou-se um intenso comportamento pseudoplástico, uma vez que a condição inicial devido à ação do campo é extremamente anisotrópica. O capítulo é encerrado com resultados de viscoelasticidade linear para a emulsão com razão de viscosidade de 7,8 na presença de campo magnético externo. Observou-se que o material apresenta um comportamento mais elástico que viscoso, apresentando valores de G' superiores a G'' e ainda um coeficiente elástico residual G_o por conta da condição inicial já extremamente complexa.

6.1 Testes de cisalhamento simples

Para os testes de cisalhamento simples foram feitos ensaios variando-se primeiramente os espaçamentos entre os discos paralelos do reômetro a fim de se encontrar aquele no qual se obtinha resultados com uma repetibilidade maior. Para as emulsões com razão de viscosidade de 5,8 e 7,8, por apresentarem uma viscosidade média mais próxima a da água, utilizou-se espaçamentos de 0,1 a 0,3 milímetros. Para a emulsão com razão de viscosidade de 1,4 precisou-se de um espaçamento maior entre 0,4 e 0,5 milímetros.

Definido a distância ideal entre os discos, procedeu-se com os testes de cisalhamento simples. Para alguns casos realizou-se a avaliação ponto a ponto e em outros a varredura de taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). Isso será bem especificado nas seções seguintes. Para cada teste de cisalhamento simples eram realizadas dez repetições. Era tirada a média de todas essas realizações e avaliado o desvio padrão. Para a avaliação de fato dos resultados também fazia-se as devidas adimensionalizações a partir de parâmetros característicos criteriosamente escolhidos. As taxas de cisalhamento variaram majoritariamente para os testes de 100s^{-1} a 1000s^{-1} . Obteve-se nessa faixa números de capilaridade hidrodinâmico expressivos e torques no reômetro suficientes para se gerar resultados confiáveis. Além do mais, os experimentos todos foram realizados para uma temperatura única de 25C° . Importante destacar que para os testes sem campo magnético externo, calculou-se o número

de capilaridade hidrodinâmico com base na viscosidade do fluido base (η_b), uma vez que os resultados são comparados com a viscosidade efetiva de Taylor (TAYLOR, 1932). Então, nesse caso usou-se:

$$C_{ab} = \frac{\eta_b \dot{\gamma} \bar{d}}{\sigma_s}. \quad (6.1)$$

Para os ensaios envolvendo campo magnético, o número de capilaridade foi determinado usando-se a Equação (3.5).

6.1.1 Cisalhamento simples na ausência de campo magnético externo

Como as emulsões do presente estudo podem ser classificadas como diluídas, uma vez que a fração volumétrica de gotas é de 5%, o comportamento global quando submetidas a diferentes taxas de cisalhamento tende a ser newtoniano. Então nesses testes de cisalhamento simples, com as emulsões livres da influência de campo magnético externo, decidiu-se proceder com a variação da taxa de cisalhamento ponto a ponto, metodologia já explanada na Seção 4.5.2. As taxas de cisalhamento avaliadas foram dentro do intervalo já mencionado de 100 a 1000s⁻¹. Os valores escolhidos foram de 100, 225, 450 e 675 e 900s⁻¹. Para cada taxa de cisalhamento foram realizados dez ensaios cada um levando 500 segundos de execução e pelo intervalo de coleta de dados configurado no programa, coletou-se 50 pontos em cada ensaio. A viscosidade final foi obtida pela média das médias de cada ensaio. Para a adimensionalização da viscosidade utilizou-se como parâmetro característico a viscosidade do fluido base (η_b) correspondente para cada emulsão. E o número de capilaridade hidrodinâmico foi obtido usando-se a eq. (3.5).

Constata-se pelos resultados apresentados nas figuras 6.1, 6.2 e 6.3 que as emulsões testadas apresentam um comportamento newtoniano. Tal resultado é esperado uma vez que a concentração das emulsões é de 5% (regime diluído). As emulsões de $\lambda = 5,8$ e $\lambda = 7,8$ tiveram dados de viscosidade próximos à viscosidade teórica de Taylor, conforme se observa nas figuras 6.2 e 6.3. Já os dados referentes à emulsão de $\lambda = 1,4$ se distanciaram da viscosidade de Taylor (vide figura 6.1). Mesmo havendo uma interação hidrodinâmica fortíssima entre as gotas sem a presença de campo magnético, pois elas ficam muito próximas uma das outras conforme corrobora a micrografia (Capítulo 5), a viscosidade equivalente de Taylor pode ser uma boa aproximação da viscosidade da emulsão. Para a emulsão com razão de viscosidade mais próxima da unidade essa aproximação é mais distante do resultado experimental talvez pela razão de que nesse regime as gotas também são mais susceptíveis à deformação, além de na microscopia ter-se observado que para essa emulsão de $\lambda = 1,4$ as gotas são menores e extremamente próximas uma das outras. Por outro lado, quanto maior que a unidade razão de viscosidades, as gotas se aproximam de esferas rígidas por rotacionarem mais que deformarem, favorecendo a aproximação de Taylor. Na Tabela 9 podem ser verificados os resultados de viscosidade média das emulsões nessa faixa de taxa de cisalhamento e também as viscosidades equivalentes de Taylor.

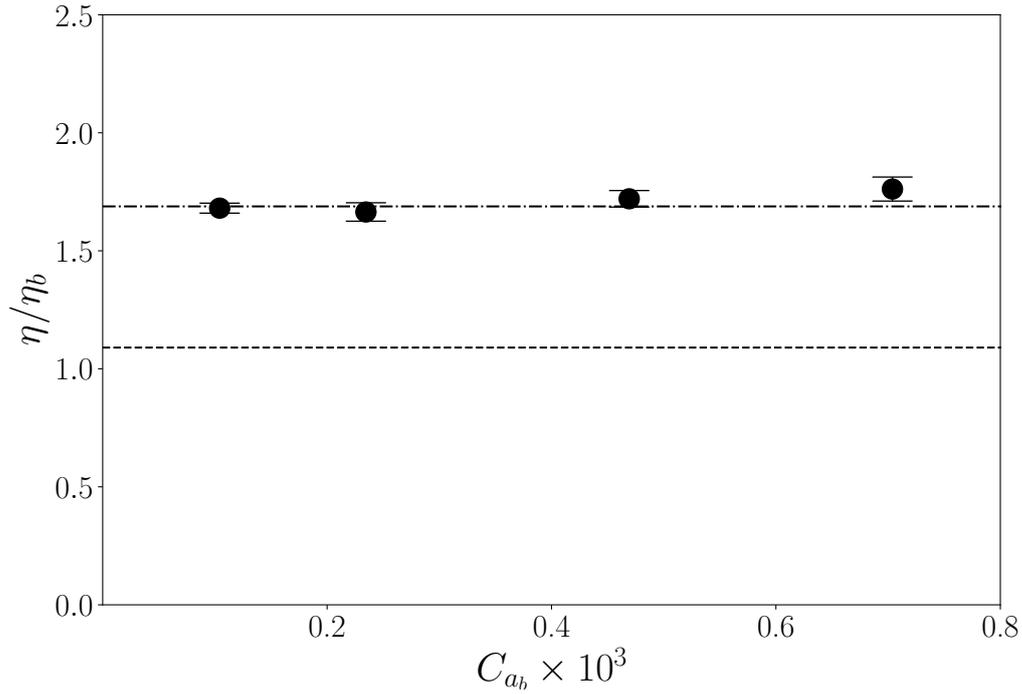


Figura 6.1 – Viscosidade adimensional em função do número de capilaridade hidrodinâmico avaliado com a viscosidade do fluido base (C_{ab}) para uma emulsão de gotas polares com fração volumétrica de 5% e $\lambda = 1,4$ sujeita a cisalhamento simples permanente na ausência de campo magnético ($C_{am} = 0$). Linha tracejada indica a viscosidade efetiva de Taylor dividida pela viscosidade do fluido base ($\tilde{\eta}_t = \eta_t/\eta_b = 1,094 \pm 0,001$) calculada segundo a Equação 3.2. • - Dados de viscosidade adimensionais sem influência de campo magnético. A linha traço ponto indica a viscosidade adimensional média da emulsão de $1,69 \pm 0,05$.

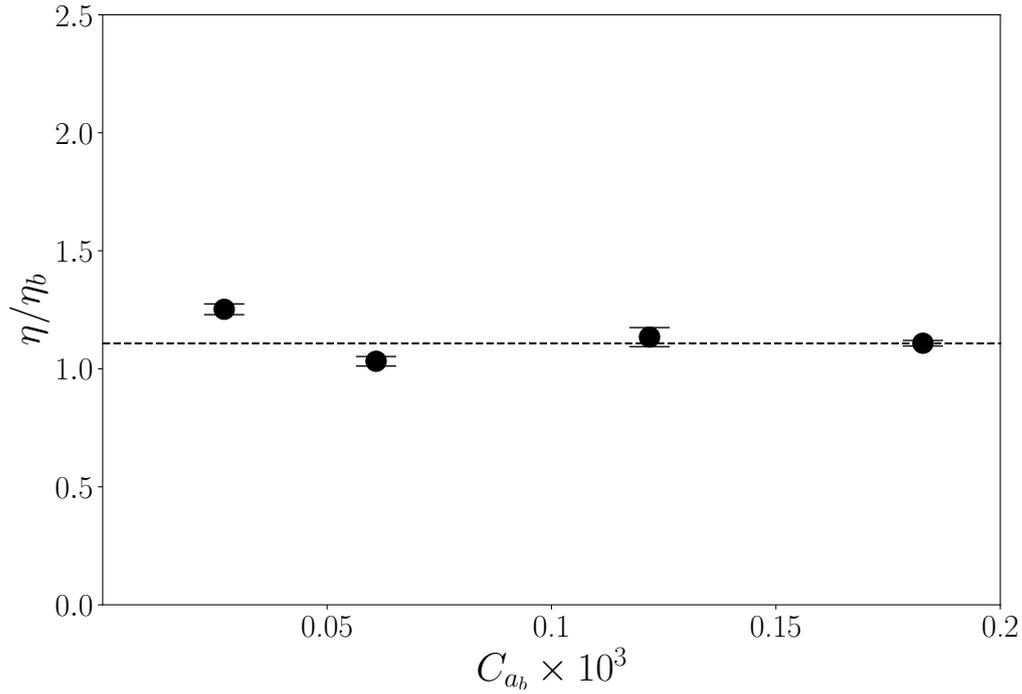


Figura 6.2 – Viscosidade adimensional em função do número de capilaridade hidrodinâmico avaliado com a viscosidade do fluido base (C_{ab}) para uma emulsão de gotas polares com fração volumétrica de 5% e $\lambda = 5,8$ sujeita a cisalhamento simples permanente na ausência de campo magnético ($C_{am} = 0$). Linha tracejada indica a viscosidade efetiva de Taylor dividida pela viscosidade do fluido base ($\eta/\eta_b = 1,114 \pm 0,001$) calculada segundo a Equação 3.2. • - Dados de viscosidade adimensionais sem influência de campo magnético.

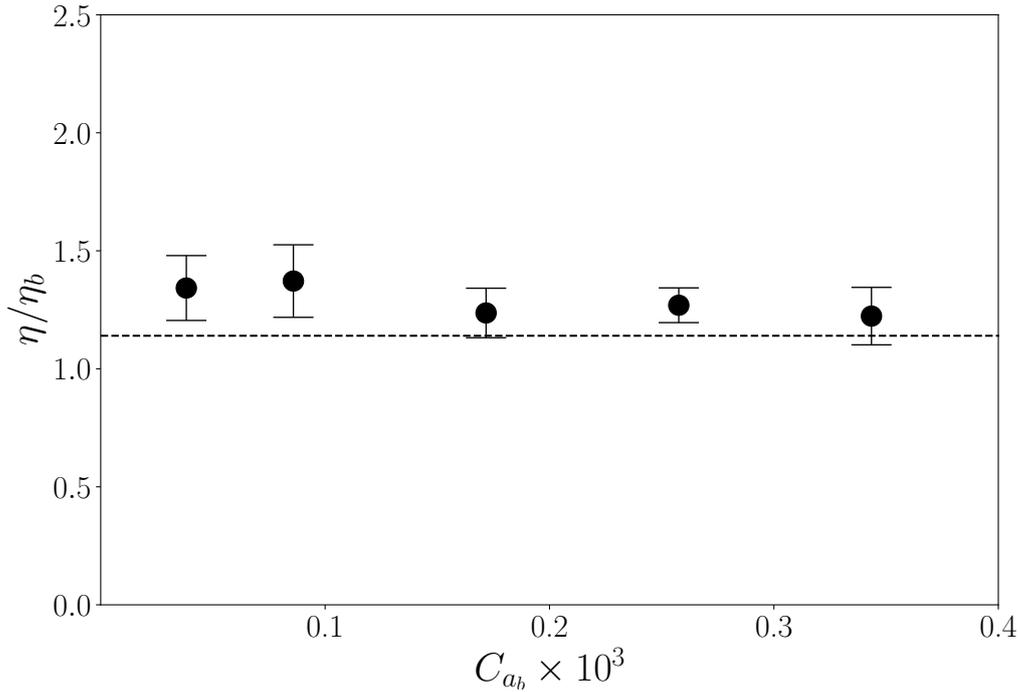


Figura 6.3 – Viscosidade adimensional em função do número de capilaridade hidrodinâmico avaliado com a viscosidade do fluido base (C_{ab}) para uma emulsão de gotas polares com fração volumétrica de 5% e $\lambda = 7,8$ sujeita a cisalhamento simples permanente na ausência de campo magnético ($C_{am} = 0$). Linha tracejada indica a viscosidade efetiva de Taylor dividida pela viscosidade do fluido base ($\eta/\eta_b = 1,116 \pm 0,001$) calculada segundo a Equação 3.2. • - Dados de viscosidade adimensionais sem influência de campo magnético.

Como consideração final, pode-se observar na Fig. 6.3 que para a emulsão de $\lambda = 7,8$, consegue-se observar sinais da queda da viscosidade para números de capilaridade hidrodinâmico mais elevados. Isso pode indicar que talvez para faixas mais elevadas de $\dot{\gamma}$ seja possível observar um comportamento pseudoplástico mesmo para esse regime diluído da emulsão e o que se esteja observando na faixa observada seja um platô de alta da viscosidade.

6.1.2 Cisalhamento simples quando aplicado campo magnético externo

Os resultados que seguem são de cisalhamento simples mas com campo magnético externo aplicado transversalmente ao escoamento, como esquematizado na Figura 6.4. A intensidade do campo era configurada a partir da corrente elétrica aplicada a bobina do sistema MRD. A faixa de corrente usada foi de 0,2 a 0,5 Amperes. Para correntes abaixo dessa faixa não obteve-se resultados expressivos de cisalhamento simples uma vez que os campos gerados, por serem de menor intensidade, não geravam estruturas (cadeias) capazes de se manter quando submetidas a uma taxa de cisalhamento. Então os resultados eram semelhantes ao da seção anterior para emulsões livres de campo. Já para intensidades

de corrente maiores que 0,5 Amperes notou-se uma agregação do ferrofluido no disco inferior do reômetro. Uma vez que para correntes acima desse valor obtinha-se valores de campo magnético na ordem de 1 Tesla e conseqüentemente muito intenso, as gotas de ferro fluido não só formavam cadeias como também eram atraídas na direção das linhas de campo, sedimentando na base do disco inferior.

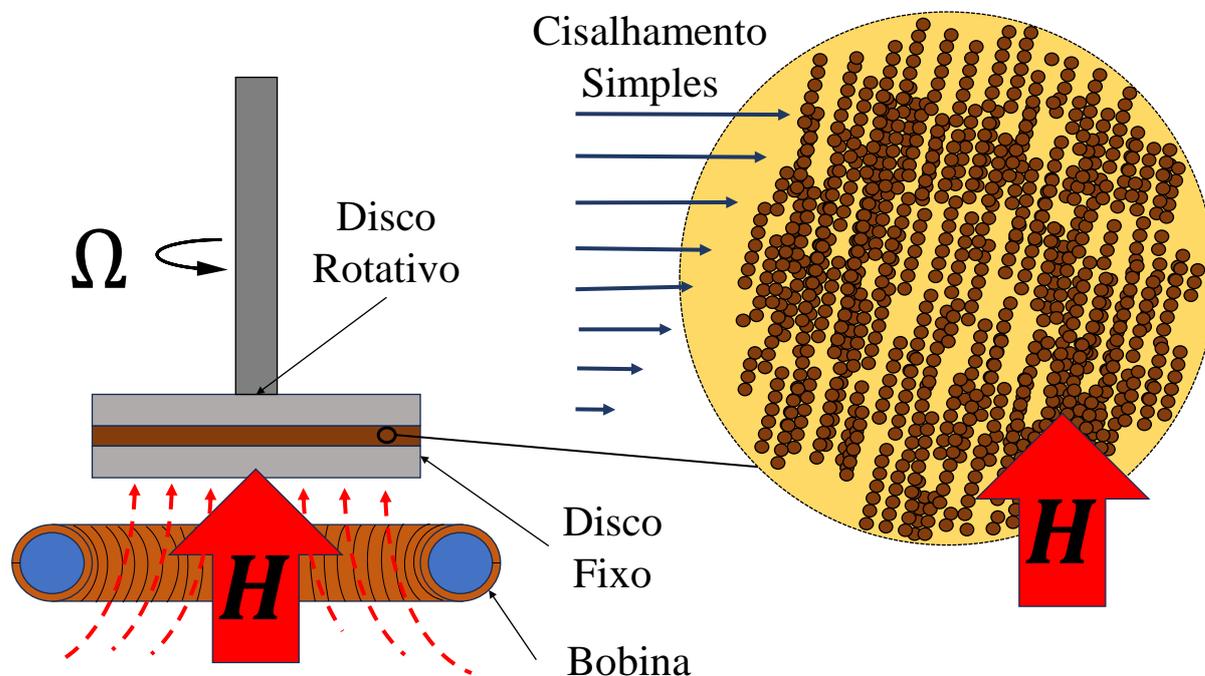
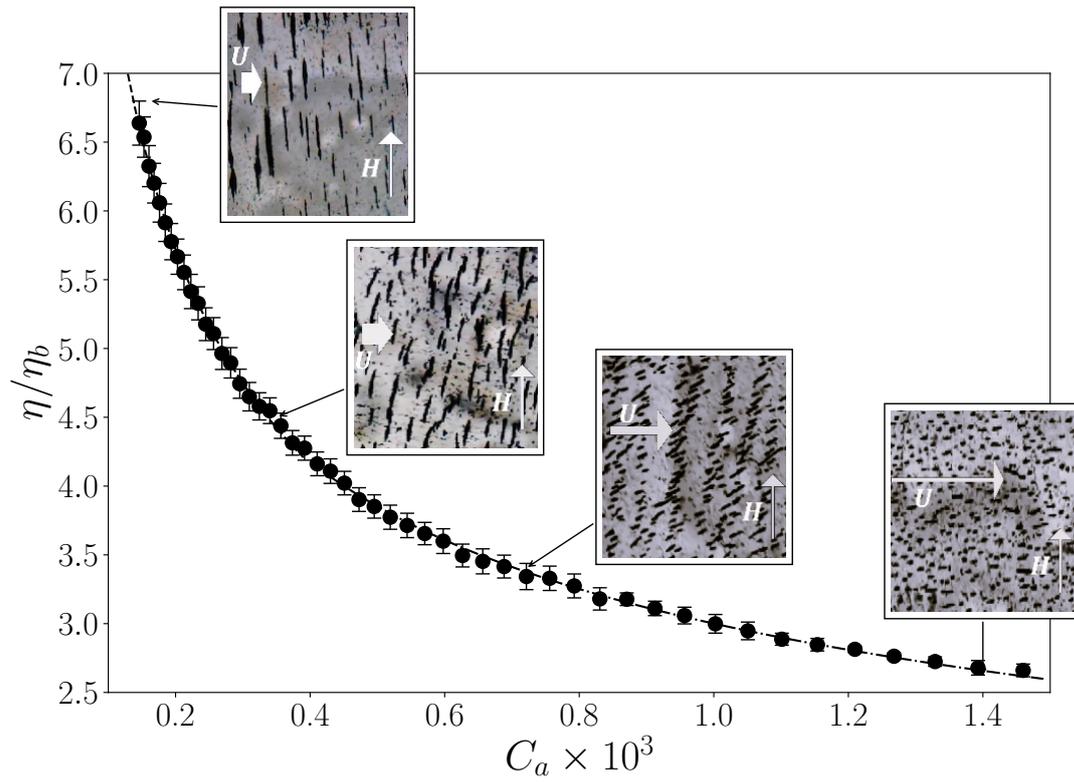
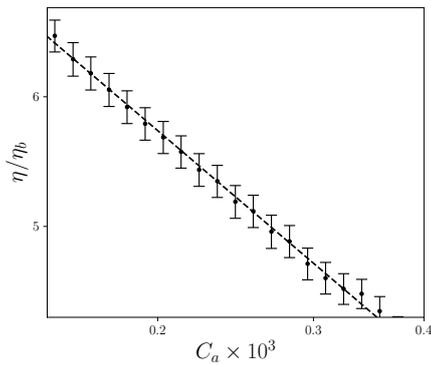


Figura 6.4 – Esquema fora de escala dos experimentos de cisalhamento simples no reômetro imposto um campo magnético externo pelo sistema MRD.

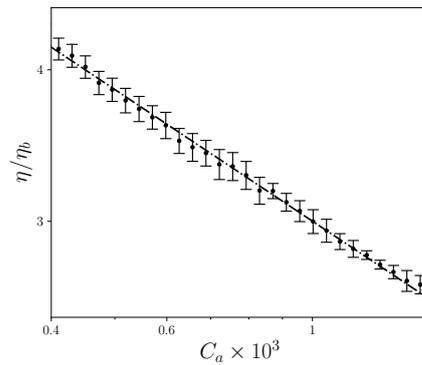
Dito isso, estabeleceu-se avaliar a varredura de taxa de cisalhamento para quatro valores de corrente: 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 Amperes. As intensidades de campo correspondes a cada corrente elétrica, bem como o número de capilaridade magnético para cada campo, estão dispostos na Tabela 10. Nota-se que para esses valores de correntes elegidos, obteve-se intensidades de campo magnético bastante expressivos (entre 0,06 e 0,1 Tesla).



(a)



(b)



(c)

Figura 6.5 – (a) ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,2$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é $\lambda = 1,4$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de potência (Equação 2.4). As imagens são fotos de microscopia das cadeias de gotas polares em diferentes regimes de escoamento. Nelas a seta branca horizontal indica a direção das linhas de campo do escoamento e a seta vertical para cima a orientação do campo magnético externo aplicado pelo reômetro. (b) - Ajuste (linha tracejada) para os dados experimentais até um C_a de aproximadamente 3×10^4 , cuja equação de ajuste é dada por: $\tilde{\eta} = KC_a^m$, sendo $K = 1,3 \times 10^{-1}$ e $m = -1/2$. (c) - Ajuste (linha traço ponto) para os parâmetros: $K = 2,5 \times 10^{-1}$ e $m = -9/25$.

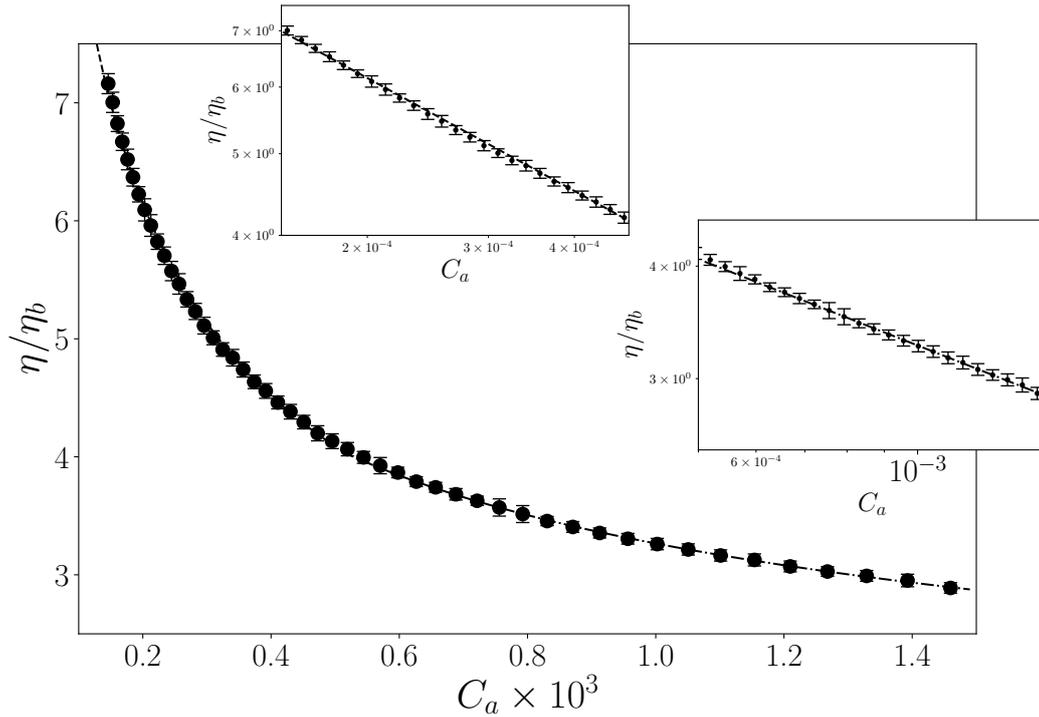


Figura 6.6 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,4$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é $\lambda = 1,4$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Os encartes destacam, em escala logarítmica, dois ajustes do modelo de potência (Equação 2.4). O primeiro à direita apresenta o ajuste (linha tracejada) para os dados experimentais até um C_a de aproximadamente 4×10^{-4} , cuja equação de ajuste é dada por: $\tilde{\eta} = KC_a^m$, sendo $K = 1,4 \times 10^{-1}$ e $m = -9/20$. O segundo encarte destaca o ajuste (linha traço ponto) para os parâmetros: $K = 3,6 \times 10^{-1}$ e $m = -8/25$.

Para esses testes optou-se por variar a taxa de cisalhamento pela metodologia contínua. Conforme já detalhado na Seção 4.5.2, nesse método varia-se $\dot{\gamma}$ ao longo de um ensaio a partir de um intervalo programado. Manteve-se a faixa entre 100 e 1000 s^{-1} . Para cada campo magnético aplicado realizou-se dez ensaios. Os resultados finais adimensionalizados são a média dos testes. Importante ressaltar que ao se alterar a intensidade do campo, fazia-se a devida demagnetização da amostra para não haver magnetização residual e afetar outros testes.

Nas Figuras 6.5 e 6.6 apresenta-se os resultados de cisalhamento simples para a emulsão de $\lambda = 1,4$ e para capilaridades magnéticas de 0,2 e 0,4, respectivamente. Nota-se que, sob influência de campo, a emulsão que antes apresentava um comportamento newtoniano passa a apresentar uma característica pseudoplástica. E já se pode adiantar que as demais emulsões irão apresentar a mesma resposta em cisalhamento simples. O ajuste pelo modelo de potência também se mostrou o mais adequado uma vez não detectado platôs de alta para a viscosidade. Em razões de viscosidades mais altas, capturou-se um platô de baixa e o modelo de (SISKO, 1958) foi um ajuste conveniente.

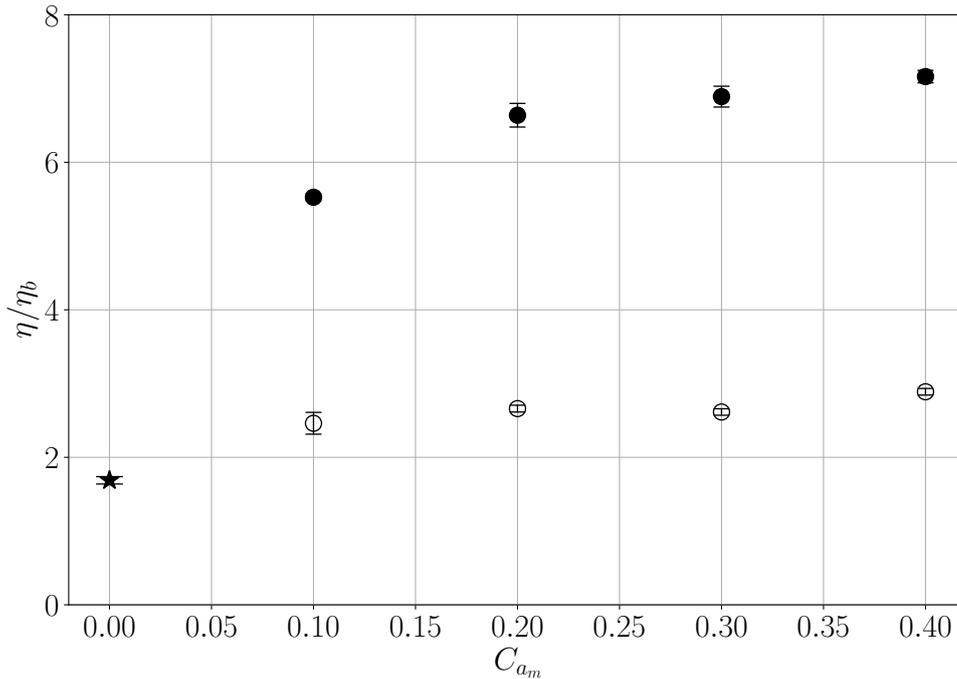


Figura 6.7 – Viscosidade adimensional em função do número de capilaridade magnético (C_{a_m}) para dois números de capilaridade hidrodinâmicos fixos. ● - $C_a = 1,4 \times 10^{-4}$. ○ - $C_a = 1,4 \times 10^{-3}$. Emulsão de razão de viscosidade $\lambda = 1,4$ e fração volumétrica de $\phi = 5\%$. O ponto ★ destaca a viscosidade média adimensional da emulsão na ausência de campo magnético ($C_{a_m} = 0$).

A viscosidade para a emulsão de $\lambda = 1,4$ parece seguir um mesmo comportamento. Mas uma análise mais cuidadosa dos dados experimentais levou à conclusão de que os pontos poderiam ser ajustados a duas curvas. Para escoamentos menos intensos ($C_a < 5 \times 10^{-4}$), nota-se uma inclinação mais acentuada para o ajuste de potência (Equação 2.4). À medida que o escoamento se intensifica essa derivada do ajuste diminui. Pensa-se que tal comportamento tenha fundamento no fato de, para escoamento menos intensos, existirem mais estruturas a serem quebradas e à medida que a taxa de cisalhamento cresce as estruturas diminuem de tamanho e já sofrem mais orientação na direção das linhas de campo do escoamento. As quatro imagens anexadas ao gráfico da Figura 6.5a apresentam fotos de microscopia que capturam esses fenômenos de quebra e orientação. Tais imagens foram capturadas em um vídeo gravado no Laboratório de Microhidrodinâmica e Reologia - MicroReo - VORTEX, na Universidade de Brasília, em que aplicou-se um cisalhamento simples sobre uma amostra de emulsão submetida a um campo magnético externo de ímã permanente. O escoamento foi provocado movimentando-se a lamínula superior que cobria a amostra de emulsão.

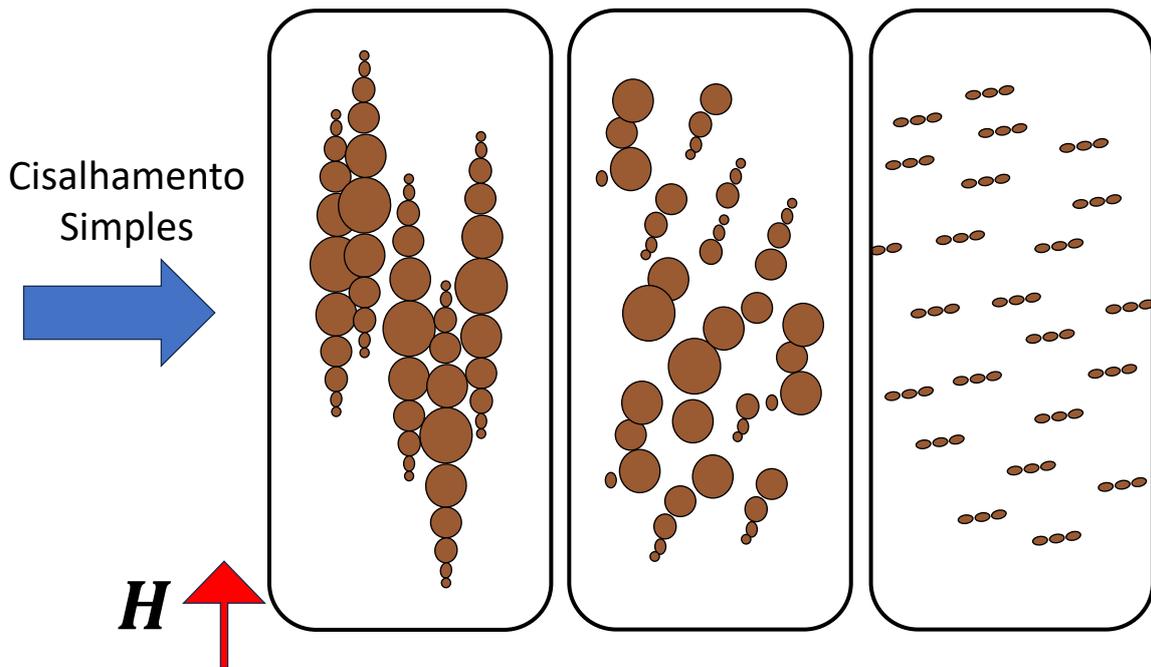


Figura 6.8 – Modelo esquemático demonstrando o fenômeno de quebra e orientação de cadeias de gotas polares. A visualização desse mecanismo também pode ser conferida em um vídeo gravado em laboratório no endereço eletrônico <https://youtu.be/MCuwrpKaRsw>.

O esquema da Figura 6.8 é uma boa ilustração desse mecanismo que leva ao comportamento pseudoplástico da emulsão quando submetida a campo magnético externo transversal às linhas de campo do escoamento. De início estruturas são quebradas até um limite de estruturas menores que tendem a sofrer um torque hidrodinâmico na direção do escoamento. Então a quebra de estruturas é menos relevante em escoamentos intensos. Para intensidades de campo intermediárias os resultados foram semelhantes e podem ser conferidos no Apêndice F.1.

Na Figura 6.7 relaciona-se viscosidade adimensional com número de capilaridade magnético (C_{am}). Percebe-se que a viscosidade cresce à medida que a intensidade do campo magnético também aumenta. Algo esperado tendo em vista que, como já se constatou na Seção 5.2 do Capítulo 5, existe uma relação entre tamanho de estruturas formadas por gotas e intensidade de campo magnético externo aplicado. Quanto mais elevado o campo maior são as cadeias e mais energia é necessária por parte do escoamento para quebrar e posteriormente orientar as estruturas.

Todavia, observa-se também que existe uma saturação da viscosidade para campos magnéticos mais intensos. Algo semelhante ao que se observa no caso de suspensões magnéticas, que seria um efeito magnetoviscoso. Nesse tipo de material observa-se que a viscosidade do fluido aumenta com a intensidade do campo externo até chegar em um platô. Essa dependência existe porque a relação da viscosidade com campo magnético é expressa por uma função Langevin que prevê essa saturação (PEREIRA; CUNHA, 2023). Para

viscosidades avaliadas em escoamento mais intenso, essa relação com o campo magnético é menos expressiva o que indica que as forças hidrodinâmicas já agem mais sobre as estruturas orientando-as na direção das linhas do escoamento.

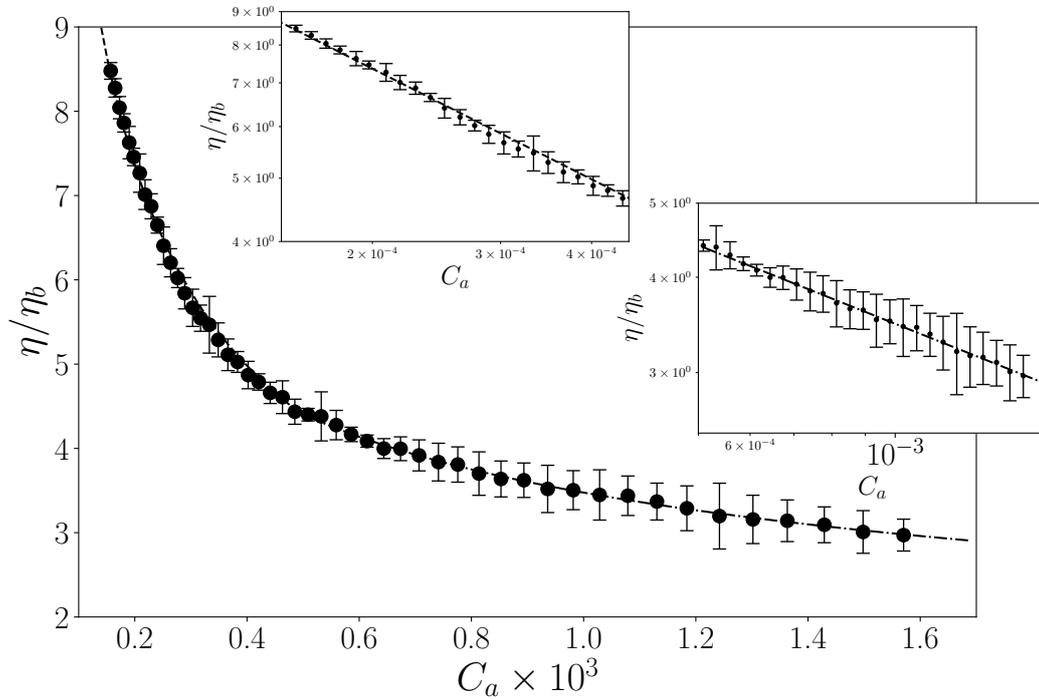


Figura 6.9 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,14$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é de $\lambda = 5,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Os encartes destacam, em escala logarítmica, dois ajustes do modelo de potência $\tilde{\eta} = KC_a^m$ (Equação 2.4). O primeiro à direita apresenta o ajuste (linha tracejada) para os dados experimentais até um C_a de aproximadamente 3×10^{-4} . Parâmetros de ajuste são: $K = 6,1 \times 10^{-2}$ e $m = -14/25$. O segundo encarte destaca o ajuste (linha traço ponto) para o restante dos pontos. São os parâmetros: $K = 3,3$ e $m = -17/50$.

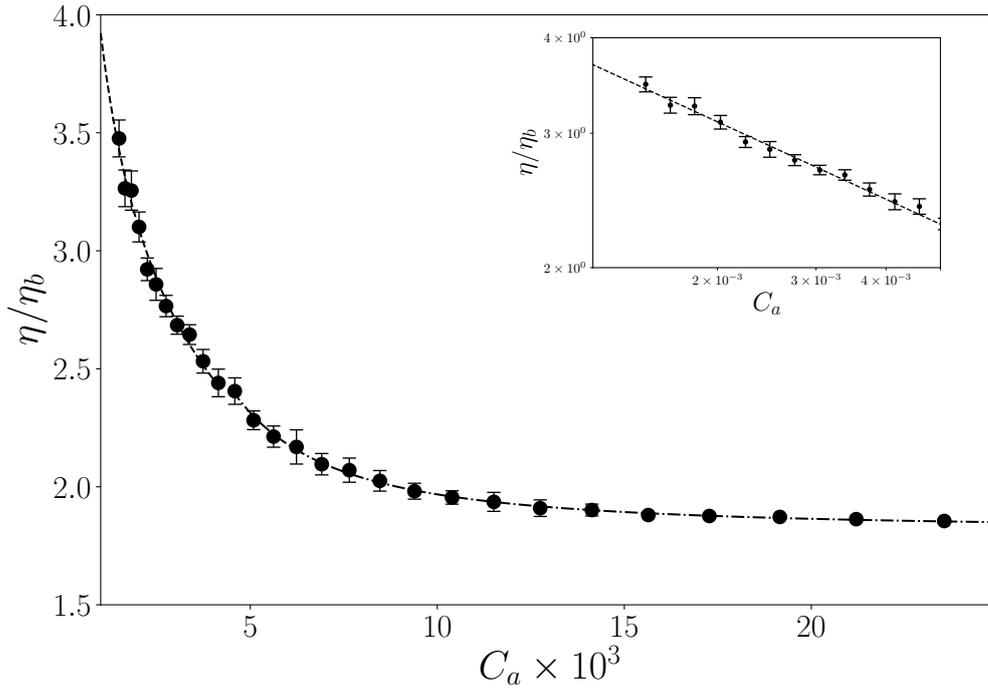


Figura 6.10 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,14$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 10^3 a 10^4 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é de $\lambda = 5,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. O encarte destaca, em escala logarítmica, os pontos experimentais na faixa do número de capilaridade hidrodinâmico entre 1 a 5×10^{-3} e a linha tracejada representa uma equação de ajuste pelo modelo de potência $\tilde{\eta} = KC_a^m$ (Equação 2.4), sendo os parâmetros $K = 3,3$ e $m = -17/50$. A linha traço ponto representa um ajuste aos pontos experimentais usando-se o modelo de (SISKO, 1958) ($\tilde{\eta} = \tilde{\eta}_\infty + KC_a^m$) a partir de $C_a \times 10^3 = 5$, sendo os parâmetros: $\tilde{\eta}_\infty = 1,8$; $k = 4,9 \times 10^{-5}$ e $m = -17/10$.

Para a emulsão de $\lambda = 5,8$ observou-se um comportamento semelhante à anterior de $\lambda = 1,4$ num intervalo de número de capilaridade hidrodinâmico semelhante. É possível usar dois ajustes do modelo de potência, conforme se avalia na Fig. 6.9, o que indica a predominância da quebra de estruturas para regimes que corresponderiam a um escoamento menos intenso, até a orientação de cadeias para um regime hidrodinâmico mais desenvolvido. Mas para essa emulsão foi possível investigar respostas em regimes de número de capilaridade hidrodinâmico mais altos variando-se $\dot{\gamma}$ de 1000 a $10000s^{-1}$, o que gerou resultados como os observados na Fig. 6.10. Para escoamentos ainda mais intensos conseguiu-se capturar a um platô de baixa para a viscosidade, sendo possível usar o modelo de (SISKO, 1958) como ajuste. Percebe-se que pelo ajuste obteve-se um valor de $\tilde{\eta}_\infty$ próximo à viscosidade média da emulsão na ausência de campo magnético. Ou seja, alcançou-se nesse regime de escoamento um estado microestrutural praticamente estável em que não havia mais quebras e as estruturas estavam mais orientadas na direção

do escoamento. Os resultados para outras intensidades de campo magnético podem ser conferidas no Apêndice F.2.

Na Figura 6.11 relaciona-se a viscosidade adimensional com o número de capilaridade magnético (C_{am}) para três regimes de capilaridade hidrodinâmico (C_a). Nota-se que para um regime hidrodinâmico intenso os efeitos magnéticos são inexpressivos. Para capilaridades hidrodinâmicas menores o comportamento é similar ao observado anteriormente para a emulsão de $\lambda = 1,4$.

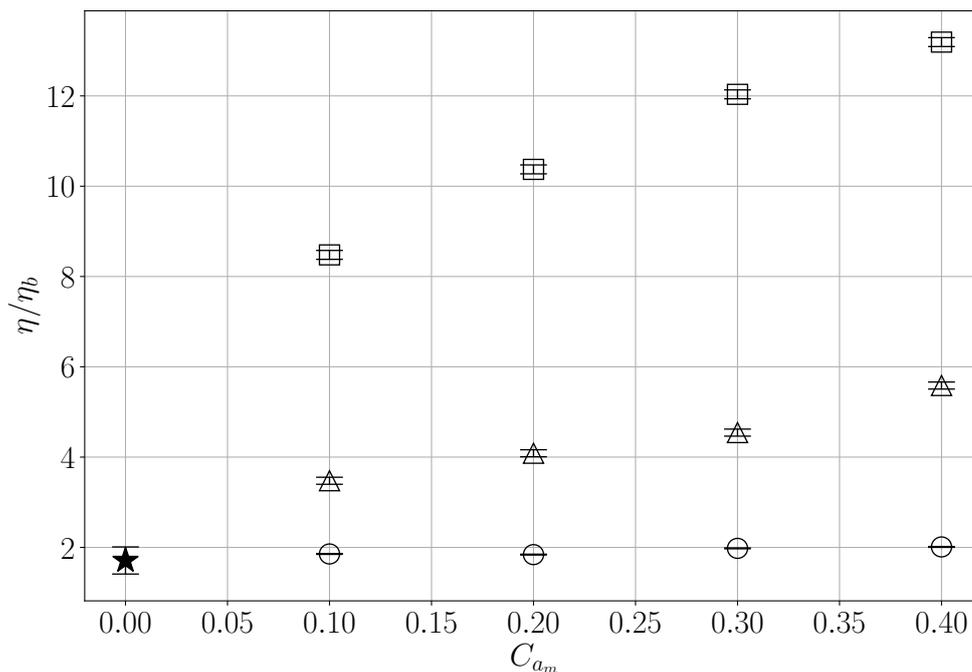


Figura 6.11 – Viscosidade adimensional como função do número de capilaridade magnético (C_{am}) para capilaridades hidrodinâmicas fixas. \square - $C_a = 1,5 \times 10^{-4}$. \triangle - $C_a = 1,4 \times 10^{-3}$. \circ - $C_a = 2,3 \times 10^{-2}$. O ponto \star destaca a viscosidade adimensional média da emulsão na ausência de campo ($C_{am} = 0$).

A mesma tendência é observada para a emulsão de $\lambda = 7,8$. Conforme se apresenta nas figuras 6.12 e 6.13, existem dois momentos possíveis de se capturar: quebra e orientação de cadeias. O mais interessante é que para essa razão de viscosidades já alcança-se, para uma mesma faixa de $100 < \dot{\gamma} < 1000$, um platô de baixa para a viscosidade adimensional. E diferente para $\lambda = 5,8$ em que $\tilde{\eta}_\infty$ mantém valores aproximados, indicando a predominância dos efeitos hidrodinâmicos, a emulsão $\lambda = 7,8$ apresenta platôs de baixa crescentes com o número de capilaridade magnético, conforme se constata na fig. 6.12. Isso indica que para campos magnéticos mais intensos o escoamento consegue quebrar as estruturas até certo limite e que para essa razão de viscosidade as cadeias de gotas polares tendem a manter um tamanho mínimo que depende da intensidade do campo magnético externo.

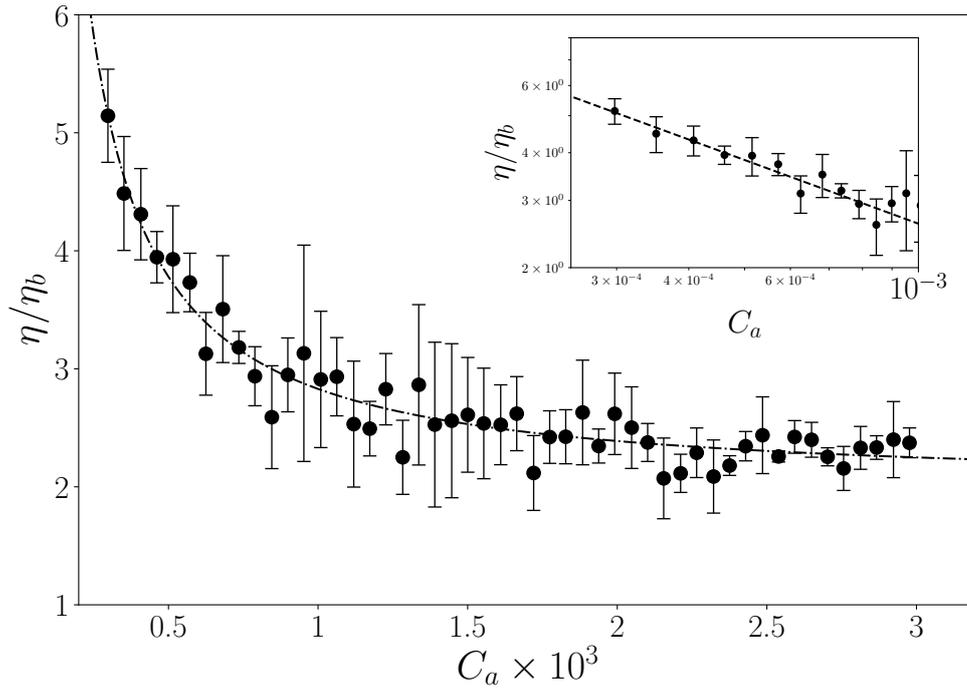


Figura 6.12 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,3$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é $\lambda = 7,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Linha traço-ponto representa a curva de ajuste pelo modelo de (SISKO, 1958). São os parâmetros: $\tilde{\eta}_\infty = 2$; $K = 4 \times 10^{-4}$ e $m = -11/10$. O encarte destaca, em escala logarítmica, um ajuste do modelo de potência (Equação 2.4) aos dados experimentais até um C_a de 4×10^{-4} . Os parâmetros são: $K = 5,7 \times 10^{-2}$ e $m = -11/20$.

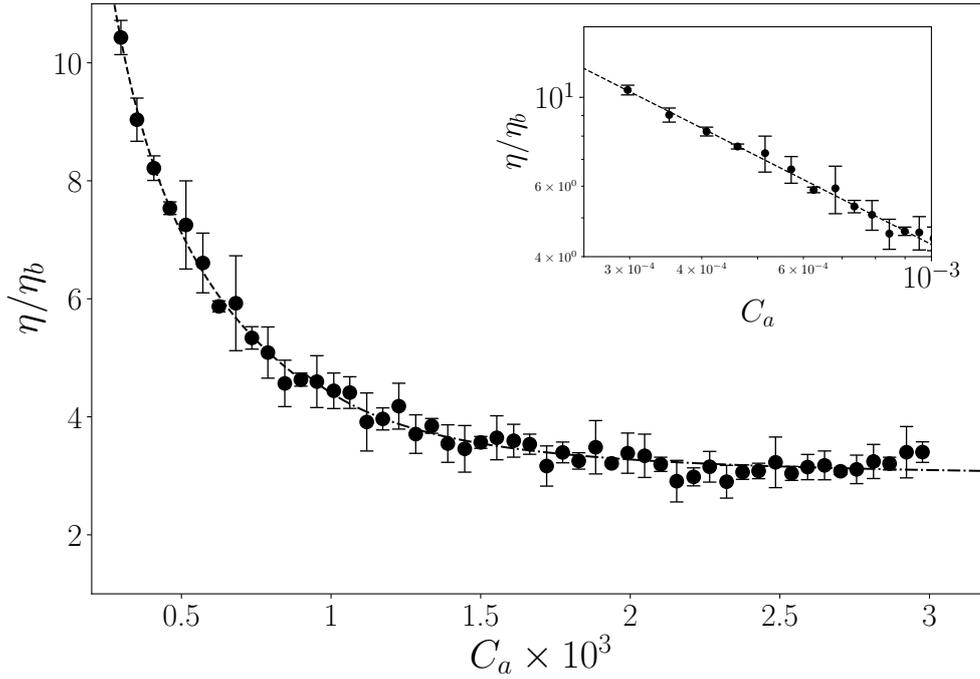


Figura 6.13 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{am} = 0,45$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão foi $\lambda = 7,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Linha tracejada representa uma curva de potência (Equação 2.4) ajustada aos dados experimentais até um $C_a \times 10^3 = 0,4$. O encarte, em escala logarítmica, destaca esse ajuste sendo os parâmetros dados por: $K = 2,7 \times 10^{-2}$ e $m = -73/100$. A linha traço-ponto representa a curva de ajuste pelo modelo de (SISKO, 1958) a partir de $C_a \times 10^3 = 0,4$, sendo os parâmetros: $\tilde{\eta}_\infty = 3$; $K = 2,4 \times 10^{-7}$ e $m = -11/5$.

Tabela 5 – Parâmetros adimensionais principais para os testes de cisalhamento simples.

λ	1,4	5,8	7,8
C_a	$2 \times 10^{-4} \lesssim C_a \lesssim 1,4 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4} \lesssim C_a \lesssim 1,6 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4} \lesssim C_a \lesssim 3 \times 10^{-3}$
C_{am}	$0,1 \lesssim C_{am} \lesssim 0,4$	$0,1 \lesssim C_{am} \lesssim 0,4$	$0,3 \lesssim C_{am} \lesssim 0,7$
Re	$10^{-6} \lesssim Re \lesssim 10^{-5}$	$10^{-5} \lesssim Re \lesssim 10^{-4}$	$10^{-4} \lesssim Re \lesssim 10^{-3}$
Pe	$10^3 \lesssim Pe \lesssim 10^4$	$10^2 \lesssim Pe \lesssim 10^3$	$10^3 \lesssim Pe \lesssim 10^4$

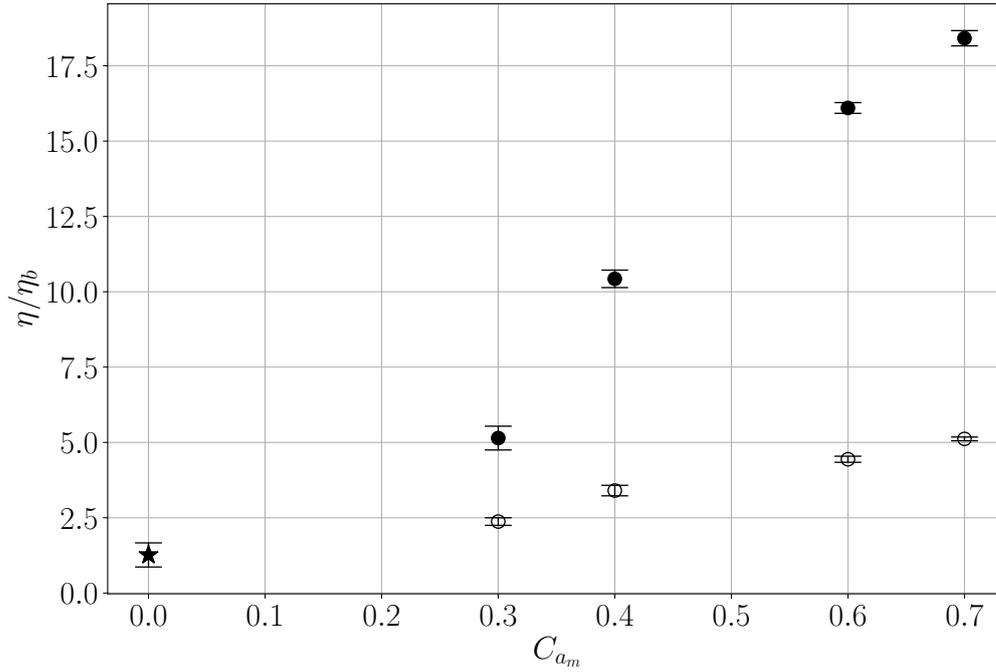


Figura 6.14 – Viscosidade adimensional em relação ao número de capilaridade magnético para dois números de capilaridade hidrodinâmico fixos ($\lambda = 7,8$). A razão de viscosidade da emulsão foi $\lambda = 7,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. ● - $C_a = 6,5 \times 10^{-4}$. ○ - $C_a = 6,5 \times 10^{-3}$. O ponto ★ destaca a viscosidade adimensional média da emulsão na ausência de campo ($C_{a_m} = 0$).

Observa-se que para escoamentos mais intensos, a presença do escoamento levando a quebras de cadeias e a desorientação de estruturas da direção do campo (tentando alinhar com a direção do escoamento) causa uma diminuição de uma ordem de magnitude na viscosidade da emulsão. Percebe-se desta maneira, em condição de altas taxas de cisalhamento um efeito magneto viscoso muito menor do que o observado em taxas de cisalhamento tendendo a zero. Isto mostra o que acontece quando a hidrodinâmica (ou o torque hidrodinâmico) começa a competir com o torque magnético sobre a estrutura de gotas.

No caso dessa emulsão de maior razão de viscosidade pequeno número de capilaridade, em que as gotas se comportam aproximadamente como partículas rígidas, o modelo de viscosidade efetiva proposto por (SHLIOMIS, 1972) para suspensão de partículas magnéticas pode ser usado como um limite para o comportamento magnetoviscoso da emulsão. Pode ser pensado como um caso assintótico quando o escoamento é tão intenso que poderia desfazer totalmente as cadeias e sobrar somente a competição entre torque magnético e hidrodinâmico sobre uma gota polar. A expressão do modelo é a que segue:

$$\eta_r = \Delta\eta = \eta(\varepsilon) - \eta_b = \frac{3}{2}\eta_b\phi_p\varepsilon\frac{\mathcal{L}(\varepsilon)}{2 + \varepsilon\mathcal{L}(\varepsilon)}. \quad (6.2)$$

O parâmetro η_r é chamado de viscosidade rotacional, η_b é a viscosidade do fluido base, ϕ_p é a concentração de partículas e $\eta(\alpha)$ é a viscosidade da suspensão para uma determinada

intensidade de campo magnético indicada por ε . Este último fator é um parâmetro magnético que balanceia efeitos magnéticos contra efeitos de natureza browniana, dado como

$$\varepsilon = \frac{\mu_o m H_o}{\kappa_B T}, \quad (6.3)$$

em que μ_o é a permeabilidade magnética no vácuo, m é a intensidade do momento de dipolo da partícula, H_o é o campo magnético externo em A/m , κ_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura em escala absoluta. Para uma única partícula, a magnitude de um dipolo magnético pode ser expresso em termos da magnetização de saturação do material da forma seguinte:

$$m = v_p M_s, \quad (6.4)$$

sendo $v_p = \frac{\pi \bar{d}^3}{48}$ o volume da partícula em que \bar{d} é o diâmetro médio. E M_s é a magnetização de saturação do material. Como as gotas equivalem a partículas de tamanho na escala micro, os valores de α assumem valores altíssimos, implicando que para partículas dessa ordem de magnitude os efeitos de origem browniana são basicamente desprezíveis em relação aos magnéticos. Por isso, um único valor de viscosidade equivalente de Shliomis (SHLIOMIS, 1972) foi obtido para a emulsão mesmo para diferentes intensidades de campo. Da equação (6.2), tem-se também $\mathcal{L}(\varepsilon) = \coth(\varepsilon) - \varepsilon^{-1}$ que é a função Langevin.

Usando-se os parâmetros da emulsão de $\lambda = 7,8$ obtém-se $\tilde{\eta}_r = 0,075$ (adimensional), um valor bem abaixo da diferença da viscosidade mínima obtida para a emulsão no regime de campo magnético menos intenso e a viscosidade do fluido base ($\eta - \eta_b$), cujo valor adimensional é de $1,4 \pm 0,6$. Um resultado plausível uma vez que Shliomis é uma formulação que recupera a viscosidade equivalente de Eistein (EINSTEIN, 1905) para suspensão de partícula rígida na ausência de campo magnético externo. Além disso, a emulsão, como apresentado por esses resultados de cisalhamento simples, apresenta interações magnéticas e hidrodinâmicas extremamente complexas mesmo em um regime diluído, o que distancia bastante de suspensão diluída de partículas.

A Tabela 5 resume os parâmetros adimensionais principais do experimento. Destaque para o número de Reynolds que relaciona tempo de difusão e convecção calculado por:

$$R_e = \frac{\rho_b \dot{\gamma} \bar{a}^2}{\eta_b}, \quad (6.5)$$

em que ρ_b é a massa específica do fluido base e \bar{a} é o raio médio da gota. Pelos valores obtidos nota-se que o regime é tipo *creeping flow* para as três razões de viscosidade. Outro parâmetro interessante é o número de Peclét, que por sua vez relaciona tempos de convecção e difusão Browniana, definido por:

$$P_e = \frac{6\pi\eta_b \bar{a}^3 \dot{\gamma}}{\kappa_B T}. \quad (6.6)$$

Os valores desse parâmetro, para os três λ 's, ao contrário do número de R_e , resultaram muito maiores que a unidade ($P_e \gg 1$). Isso implica que os efeitos de movimento Browniano podem ser desprezados em detrimento dos efeitos convectivos.

O resultado na Fig. 6.15 apresenta os valores de capilaridade hidrodinâmica em que se notou a mudança de fenômenos (quebra para orientação de estruturas), denotado por capilaridade hidrodinâmica crítica (C_{ac}), em função do parâmetro razão de viscosidades (λ), buscando-se avaliar mais precisamente os efeitos reológicos desse último. Percebe-se que quanto maior a razão de viscosidades, mais longo o processo de quebra das estruturas. Quanto mais as gotas polares se aproximam de esferas rígidas, as cadeias por elas formadas parecem mais suscetíveis à quebra. Para λ mais próximo de 1, uma vez que as gotas são mais sensíveis à deformação e orientação na direção das linhas de campo do escoamento, as estruturas tendem a quebrar mais rápido e já se orientar na direção do escoamento. E também é interessante notar que a intensidade do campo magnético externo não tem influência nessa transição. Ao que tudo indica, é uma característica estritamente relacionada à reologia da própria emulsão.

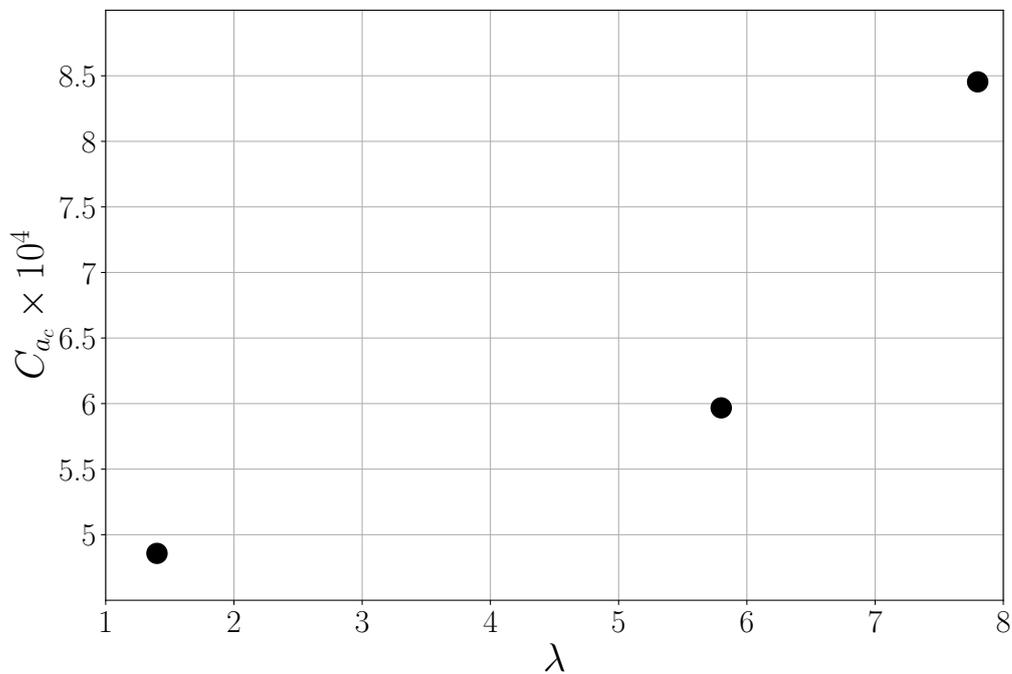


Figura 6.15 – Capilaridade hidrodinâmica crítica (C_{ac}) como função da razão de viscosidades (λ).

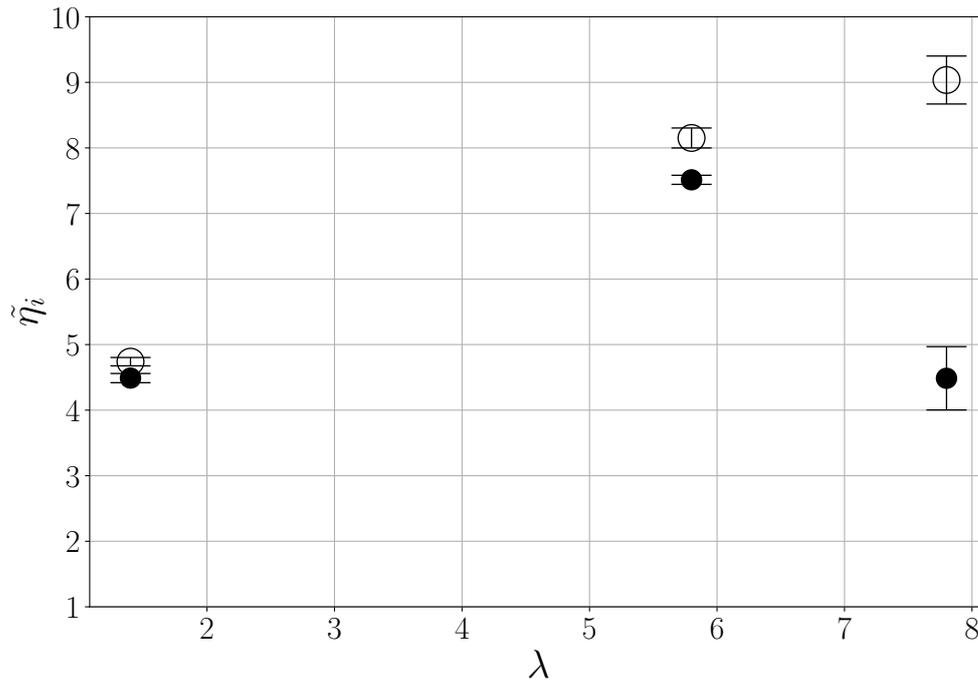


Figura 6.16 – Denota-se por $\tilde{\eta}_i$ valores de viscosidade adimensional para $C_a = 3 \times 10^{-4}$. ● - $\tilde{\eta}_i$ para $C_{a_m} = 0,3$. ○ - $\tilde{\eta}_i$ para $C_{a_m} = 0,4$.

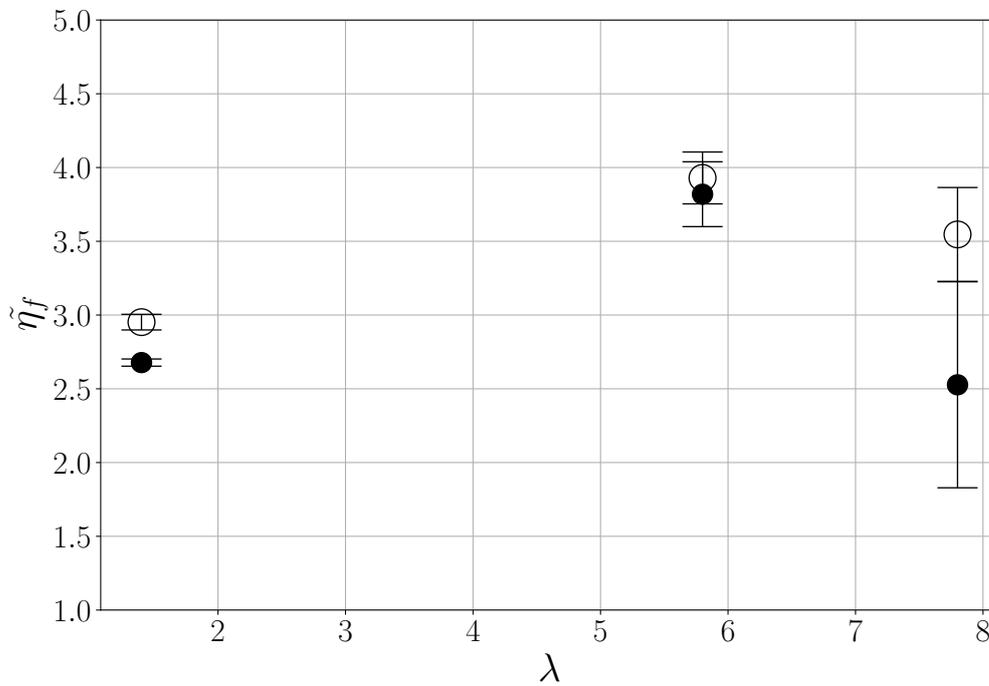


Figura 6.17 – Denota-se por $\tilde{\eta}_f$ valores adimensionais de viscosidade para $C_a = 1,4 \times 10^{-3}$. ● - $\tilde{\eta}_f$ para $C_{a_m} = 0,3$. ○ - $\tilde{\eta}_f$ para $C_{a_m} = 0,4$.

Com os resultados da Figura 6.16 procura-se avaliar a influência do parâmetro λ sobre a condição inicial da microestrutura das emulsões sujeitas a campo magnético externo. Curioso perceber também que a emulsão de maior λ , sob a influência de um campo magnético externo menos intenso (correspondente a $C_{am} = 0,3$), apresenta um valor de viscosidade abaixo das emulsões de menor λ . Em contra partida, quando o número de capilaridade magnético (C_{am}) aumenta em 0,1, a relação entre viscosidade e λ segue um comportamento crescente quase linear.

Já os resultados da Figura 6.17 comparam valores de viscosidade avaliados para um escoamento mais intenso (correspondente a $C_a = 1,4 \times 10^{-3}$). A emulsão de $\lambda = 7,8$ apresenta uma queda mais acentuada de viscosidade. Pelos resultados já bastante consolidados na literatura e já discutidos nos Capítulos 3 e 5, espera-se que emulsões de λ alto, cujas gotas tendem a se comportar mais como partícula rígida devido à predominância da rotação em relação à deformação, tendam a apresentar um viscosidade efetiva maior uma vez que o escoamento do fluido base ao redor da gota precisa gastar mais energia para vencer a geometria de cada gota. Pensa-se que a explicação desse resultado contra intuitivo tenha fundamento em algo mais estrutural. Para gerar esse valor de λ mais elevado, foi necessário diluir muito a mistura de glicerina e água. A emulsão apresentou uma consistência muito mais aquosa. Então apesar de as gotas serem um obstáculo para o escoamento, a viscosidade efetiva observada não é elevada a partir do momento em que o fluido base é bem pouco viscoso.

Uma vez que procura-se estudar diferentes valores de λ alterando-se a viscosidade do fluido base e não a viscosidade da gota, parece haver uma situação de transição em que para razões de viscosidade muito altas a viscosidade tende a diminuir dado que o fluido base é pouco viscoso. A interpretação de que a viscosidade efetiva da emulsão tende a crescer com λ talvez seja mais consistente quando se altera a viscosidade da gota. Inclusive nos trabalhos numéricos analíticos de (OLIVEIRA; CUNHA, 2011) e (OLIVEIRA; CUNHA, 2015), pensa-se a variação de λ a partir da alteração da viscosidade do fluido da gota e não do fluido base. Como λ também é um parâmetro mais termo-físico e não dinâmico, como são os números de capilaridade, sua interpretação envolve implicações mais materiais e menos determinísticas.

6.2 Cisalhamento Transiente

Os resultados dessa seção são referentes aos testes em regime de viscoelasticidade linear. Tais ensaios experimentais foram realizados somente para a emulsão com maior razão de viscosidade ($\lambda = 7,8$) avaliada na presença de campo magnético externo. Ou seja, esses ensaios visaram os efeitos reológicos que um campo magnético externo provoca na emulsão de gotas polares em questão.

A coleta e tratamento de dados experimentais segue o procedimento já descrito na Seção 4.5.3 do Capítulo 4. Os ensaios foram realizados para quatro intensidades de campo magnético distintas aplicadas no reômetro configurando-se as mesmas intensidades de corrente elétrica usadas anteriormente no teste de cisalhamento simples (0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 Amperes). Para cada intensidade de campo magnético fez-se dez realizações e o resultado final era obtido pela médias dos ensaios. Ao se alterar o campo magnético, antes era executada a devida demagnetização da amostra quando não trocada.

6.2.1 Cisalhamento oscilatório

Antes de executar o cisalhamento oscilatório variando-se a frequência de excitação, realizou-se o teste fazendo-se uma varredura de deformação a fim de determinar o regime SAOS. Nas Figuras 6.18 e 6.19, apresenta-se esses resultados adimensionalizados para a intensidade de campo magnético mais baixa e mais alta, respectivamente. Adimensionalização realizada usando-se o tempo de relaxação principal, obtido nos testes de impulso de deformação, e a viscosidade da emulsão na ausência de campo magnético. Os pontos em que os valores de \tilde{G}' mantém uma mesma média é a região de SAOS. Quando o módulo elástico passa a decair com a variação da deformação tem-se LAOS.

Observou-se também que a região SAOS é mais limitada quanto mais se intensifica o campo magnético. Os resultados para intensidades intermediárias de campo magnético podem ser conferidas no Apêndice G. Identificando-se os valores de deformação (γ) em que havia a transição entre o regime SAOS e LAOS e relacionando esses valores com o número de capilaridade magnético, obteve-se a relação apresentada na Fig. 6.20. Esse valor de deformação de transição, que se denotou deformação crítica (γ_c), segue uma relação praticamente linear decrescente com a intensidade de campo magnético, conforme o ajuste de pontos. Esse comportamento indica que o regime SAOS para a emulsão na presença de um campo magnético crescente é limitada a deformações muito pequenas dado que as estruturas microscópicas do fluido são extremamente complexas em sua condição inicial. Em outras palavras, quanto maior o campo magnético, mais complexo e anisotrópica a microestrutura do material e mais restrito o regime viscoelástico linear.

Por outro lado, os valores de módulo elástico dentro do regime SAOS tendem a ser mais elevados para números de capilaridade magnéticos maiores, como se demonstra no resultado da Fig. 6.21. Essa tendência também está relacionada com a anisotropia da condição inicial das emulsões sob influência de campo magnético. Quanto mais elevado o campo magnético, mais complexas as estruturas e os efeitos elásticos intrínsecos à essa rede de cadeias de gotas polares.

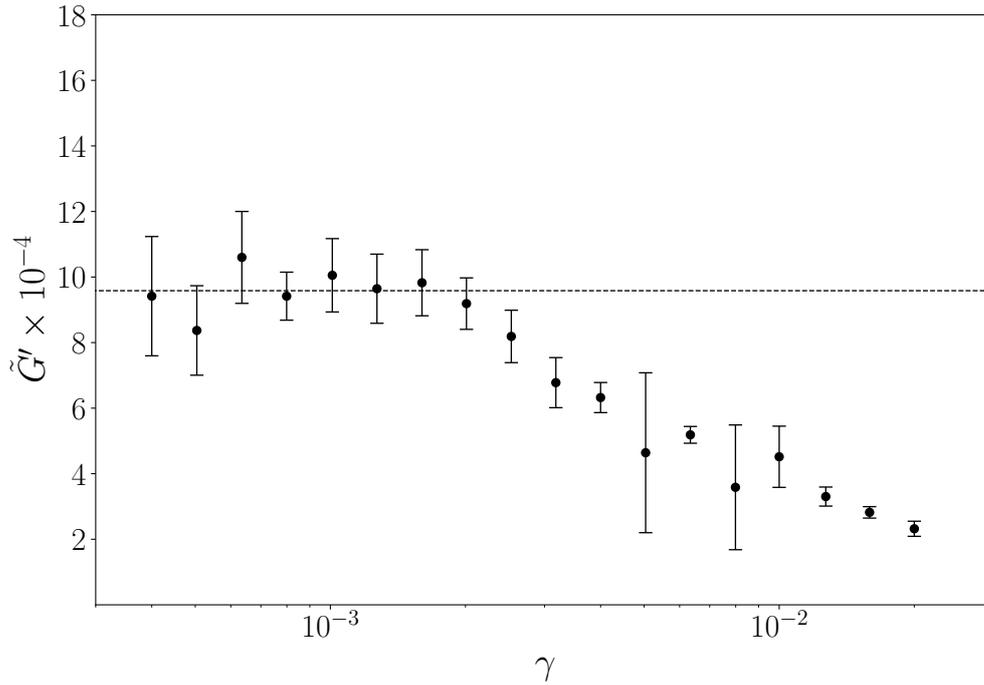


Figura 6.18 – Módulo elástico adimensional (\tilde{G}') em função da deformação angular para emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica $\phi = 5\%$. Regime de capilaridade magnético igual a $0,3$. Realização com frequência fixa de $10s^{-1}$. Linha tracejada representa o regime linear (\tilde{G}' independe de γ).

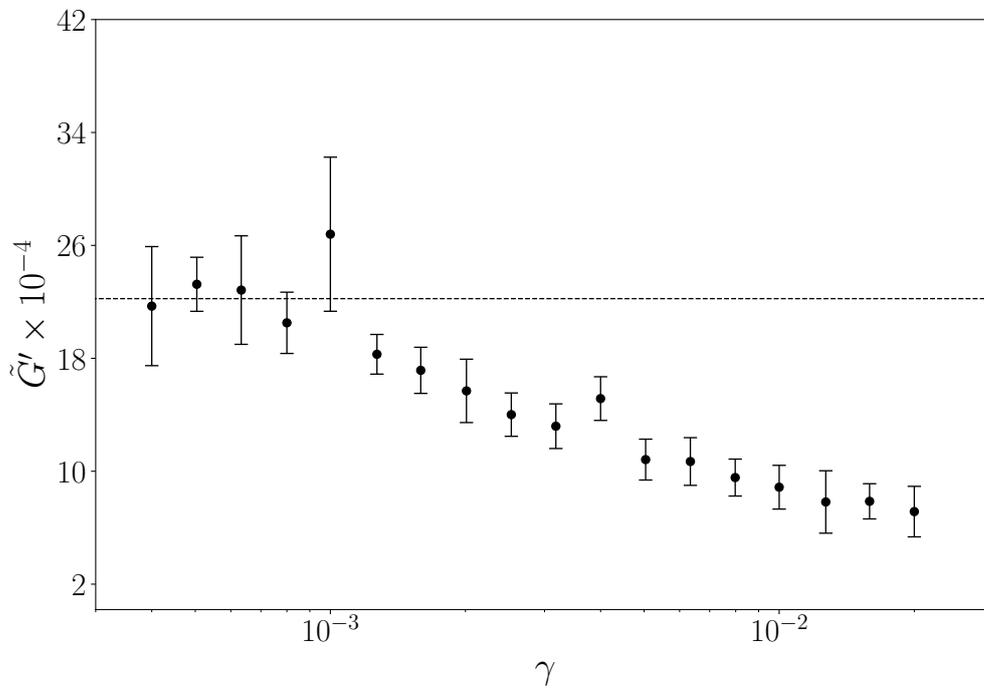


Figura 6.19 – Módulo elástico adimensional (\tilde{G}') em função da deformação angular para emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica $\phi = 5\%$. Regime de capilaridade magnético igual a $0,7$. Realização com frequência fixa de $10s^{-1}$. Linha tracejada representa o regime linear (\tilde{G}' independe de γ).

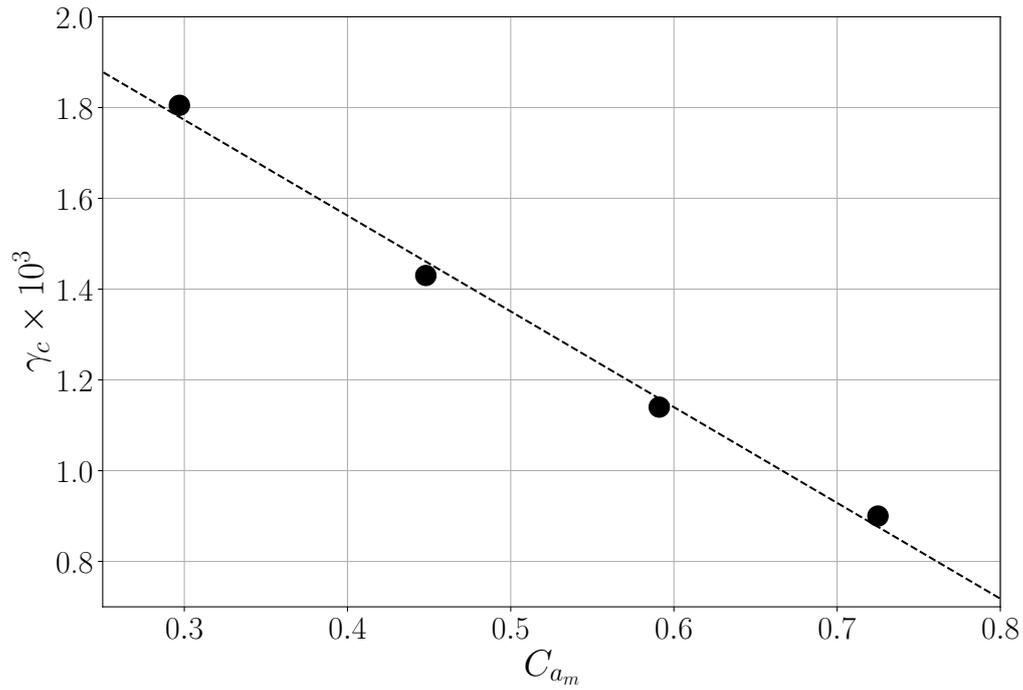


Figura 6.20 – Relação entre deformação crítica (γ_c) e número de capilaridade magnético (C_{am}). Linha tracejada representa um ajuste linear do tipo: $\gamma_c = p_1 C_{am} + p_2$, sendo $p_1 = -2,1 \times 10^{-3}$ e $p_2 = 2,4 \times 10^{-3}$.

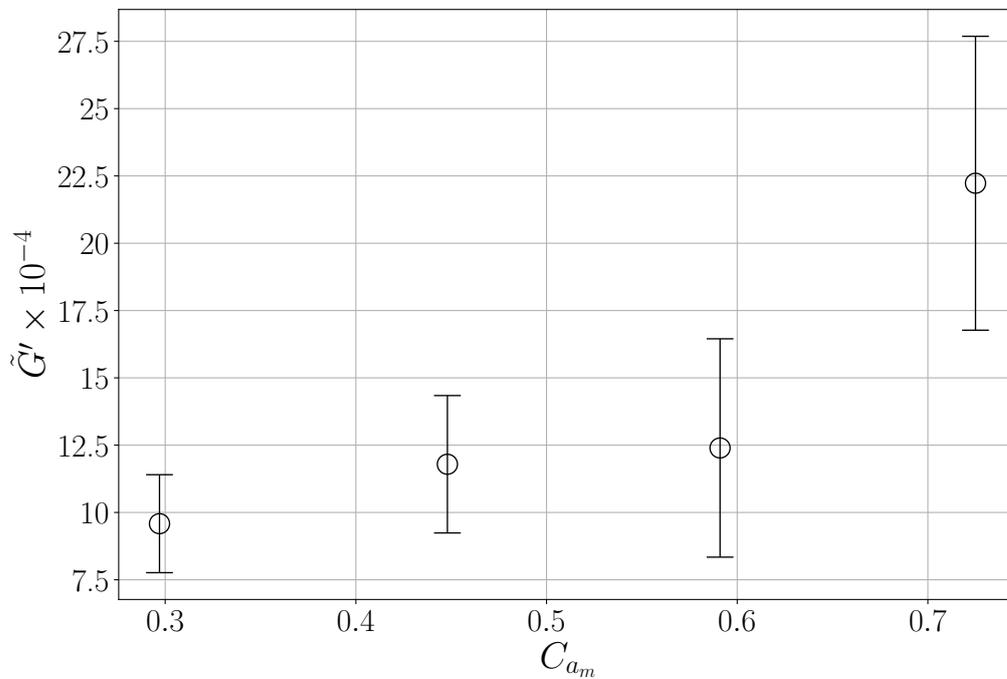


Figura 6.21 – Média dos módulos elásticos identificados no regime SAOS (\tilde{G}') em função do número de capilaridade magnético (C_{am}).

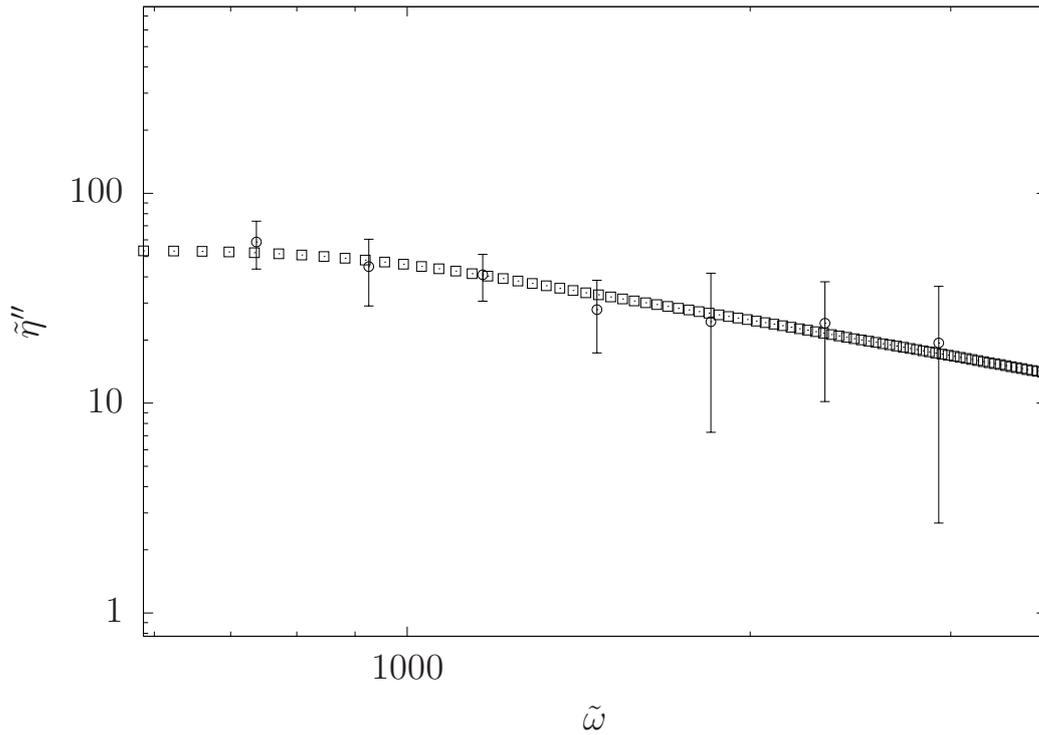


Figura 6.22 – \circ - Pontos experimentais adimensionais para o segundo coeficiente de viscosidade ($\tilde{\eta}''$) obtidos experimentalmente. \square - Dados numéricos da transformada rápida de Fourier sobre os dados coletados da função relaxação de tensão ($\tilde{\Phi}$). Os dois resultados são referentes à emulsão de gota polar com razão de viscosidade igual a 7,8 e fração volumétrica de 5% submetida a um campo cujo número de capilaridade magnético equivale a 0,3.

Outra maneira de se garantir o regime de viscoelasticidade linear é comparando valores coletados experimentalmente do módulo elástico (η'') com a transformada rápida de Fourier para os dados experimentais de tensão de relaxação (Φ) coletados no experimento de impulso de deformação. Segundo as relações apresentadas na equação (2.34), em regime viscoelástico linear esses valores devem coincidir impreterivelmente no intervalo de frequência avaliado. Apresenta-se na Figura 6.22 que η'' e a FFT da função de relaxação coincidem, confirmando que os experimentos de impulso de deformação e cisalhamento oscilatório foram executados em regime viscoelástico linear.

Verificada a faixa de deformação que garante o regime viscoelástico linear procedeu-se com os testes de escoamento oscilatório. Os procedimentos experimentais são aqueles explicados na Seção 4.5.3 do Capítulo 4. Os resultados para cisalhamento oscilatório relacionam os coeficientes elástico e viscosos (G' e G'' , respectivamente) em função do número de Deborah (D_e).

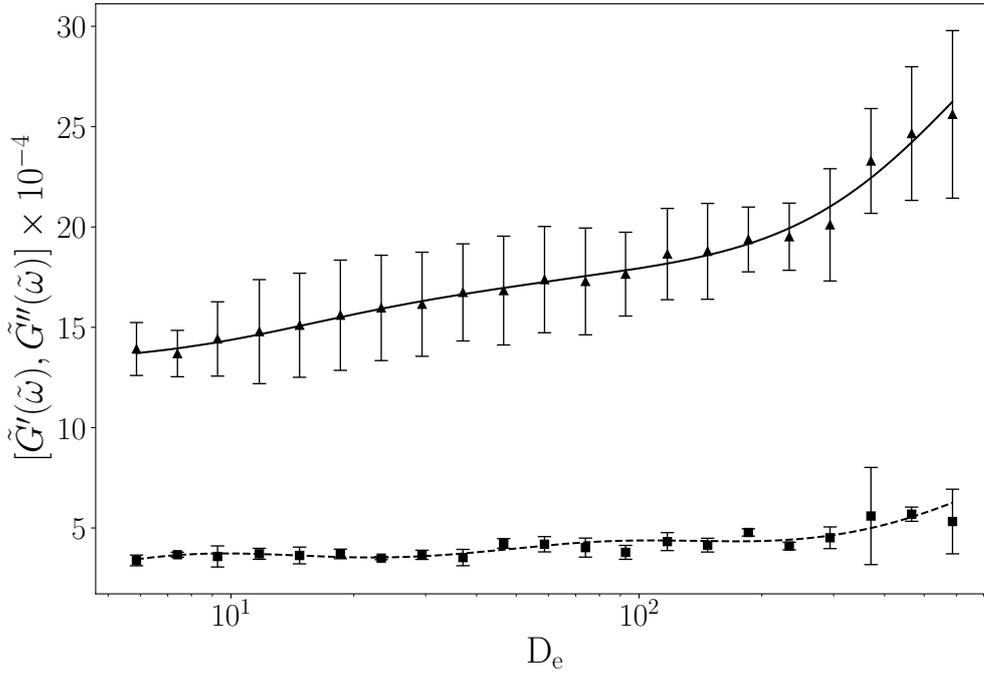


Figura 6.23 – \blacktriangle - Módulo elástico adimensional (\tilde{G}'). \blacksquare - Módulo viscoso adimensional (\tilde{G}''). Ambos em função do número de Deborah (D_e). Regime para número de capilaridade magnético de 0,3. Emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica de gotas de $\phi = 5\%$. Curva sólida ajustada pela equação (6.7), enquanto a tracejada é um ajuste pela equação (6.8).

O resultado da figura 6.23 indica que a emulsão formada por gotas polares sujeita a um campo magnético externo tem um comportamento predominantemente elástico com relação ao comportamento viscoso ou dissipativo. O que conseqüentemente fornece um módulo elástico de cisalhamento diferente de zero quando $\omega \mapsto 0$, mostrando o comportamento sólido da emulsão em equilíbrio, contrastando com fluidos de Maxwell elásticos padrões em que $G' < G''$ em baixas frequências e chega a zero quando $\omega \mapsto 0$. Conseqüentemente um melhor ajuste para os valores de G' para esse material seria um similar à equação (2.38) porém com um termo de tensão residual, expresso como:

$$\tilde{G}'(D_e) = \sum_{j=1}^N \frac{\tilde{\eta}_j \tilde{\alpha}_j D_e^2}{1 + (D_e \tilde{\alpha}_j)^2} + \tilde{G}_o'. \quad (6.7)$$

Para o módulo viscoso adimensional utilizou-se o seguinte modelo de ajuste:

$$\tilde{G}''(D_e) = \sum_{j=1}^2 \frac{\tilde{\eta}_j D_e}{1 + (D_e \tilde{\alpha}_j)^2}. \quad (6.8)$$

Curiosamente esse comportamento elástico dominando a resposta viscosa para essa emulsão polar é observado em toda a faixa de frequência investigada. G' é cerca de 3 vezes maior que G'' (colocar a equação dele aqui tbm) para frequências mais baixas e alcança um valor 5 vezes maior em frequências mais altas.

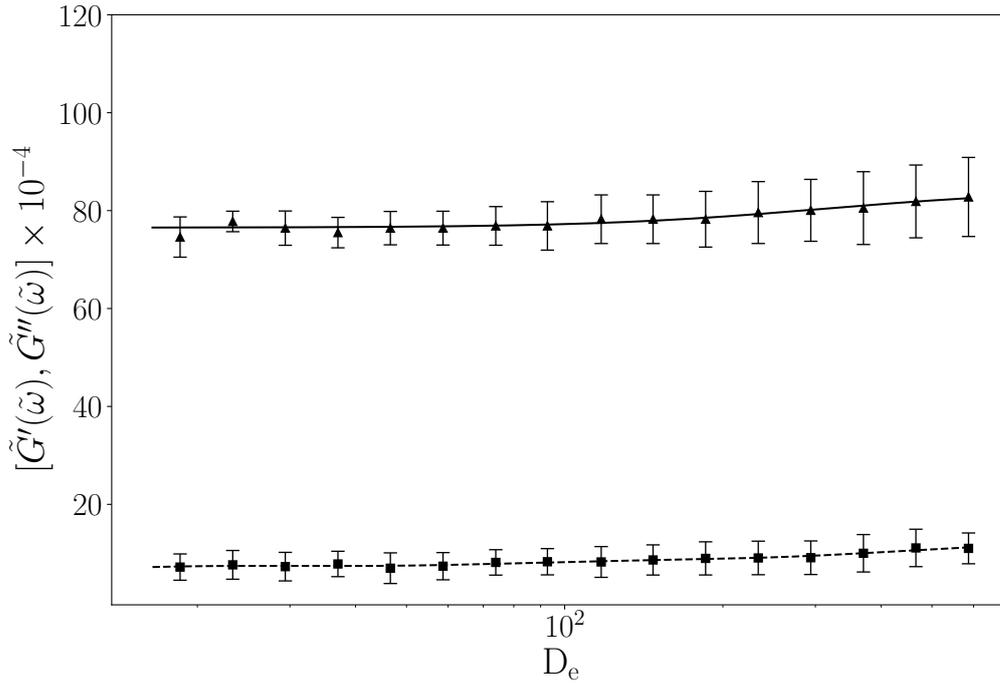


Figura 6.24 – \blacktriangle - Módulo elástico adimensional (\tilde{G}'). \blacksquare - Módulo viscoso adimensional (\tilde{G}''). Ambos em função do número de Deborah (D_e). Regime para número de capilaridade magnético de 0,7. Emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica de gotas de $\phi = 5\%$. Curva sólida ajustada pela equação (6.7), enquanto a tracejada é um ajuste pela Equação (6.8).

A predominância dos efeitos elásticos foi observada para os demais campos magnéticos aplicados, como pode ser constatado na Fig. 6.24 e nos demais gráficos que podem ser consultados no Apêndice G, que também consta com duas tabelas, Tabelas 11 e 12, detalhando os parâmetros de ajuste das curvas obtidas para os resultados de \tilde{G}' e \tilde{G}'' , respectivamente.

Pela Tabela 11 é possível notar também que o coeficiente de tensão residual (\tilde{G}'_o) cresce com o número de capilaridade magnético (C_{am}). Dessa constatação, relacionou-se esses dois parâmetros no resultado apresentado na Fig. 6.25. Esse crescimento de \tilde{G}'_o com C_{am} está relacionado com a anisotropia da condição inicial, já observada em microscopia óptica (Capítulo 5, Seção 5.2). Além do mais, esse crescimento da tensão residual com o campo magnético externo segue uma tendência quadrática segundo a curva que melhor se ajustou aos valores obtidos.

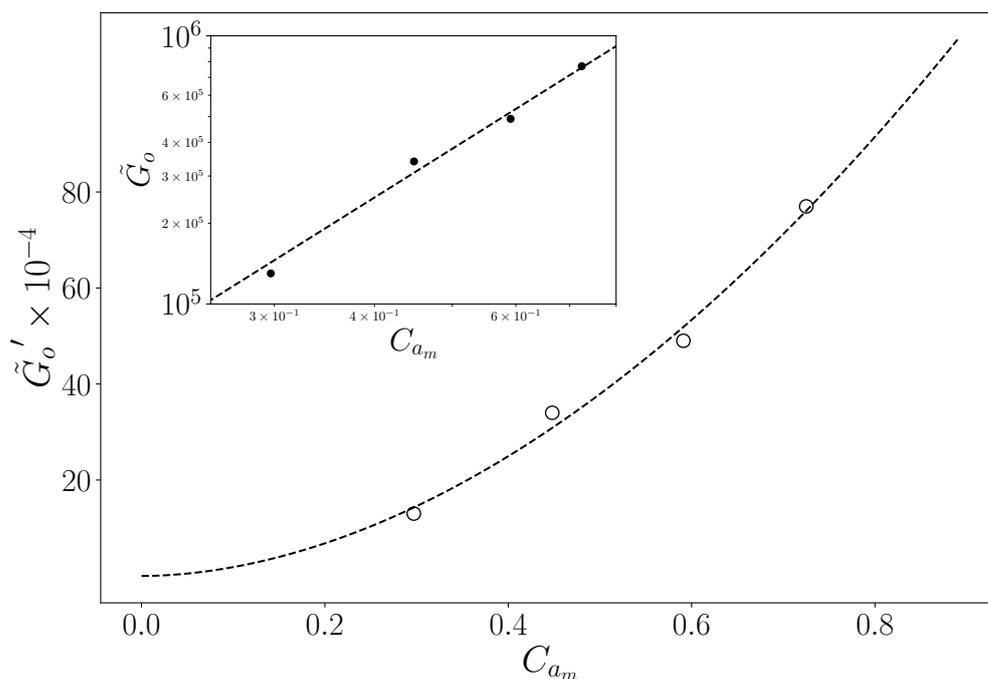


Figura 6.25 – Módulo elástico de cisalhamento em relação ao número de capilaridade magnético. Os dados para \tilde{G}'_o foram obtidos pelo ajuste da equação (6.7) aos dados experimentais de G' . Linha tracejada representa um ajuste de potência, cuja expressão é dada por: $\tilde{G}'_o(C_{am}) = KC_{am}^n$, sendo $K = 13,9 \times 10^5$ e $n = 2$.

6.2.1.1 Usando Cox-Merz para determinação da primeira diferença de tensões normais

Para a determinação da primeira diferença de tensões normais observou-se a condição imposta por (COX; MERZ, 1959), conforme explanado na Seção 2.4.1, de que os dados experimentais de $|\eta^*(\omega)|$ deveriam ser coincidentes com os dados coletados de $\eta(\dot{\gamma})$ em um intervalo em que $\dot{\gamma}$ e o produto $\omega\gamma$ fossem iguais. Para a emulsão em questão, de $\lambda = 7,8$ e $\phi = 5\%$, verificou-se essa condição somente para um regime de campo magnético menos intenso, como apresentado no gráfico da Figura 6.26.

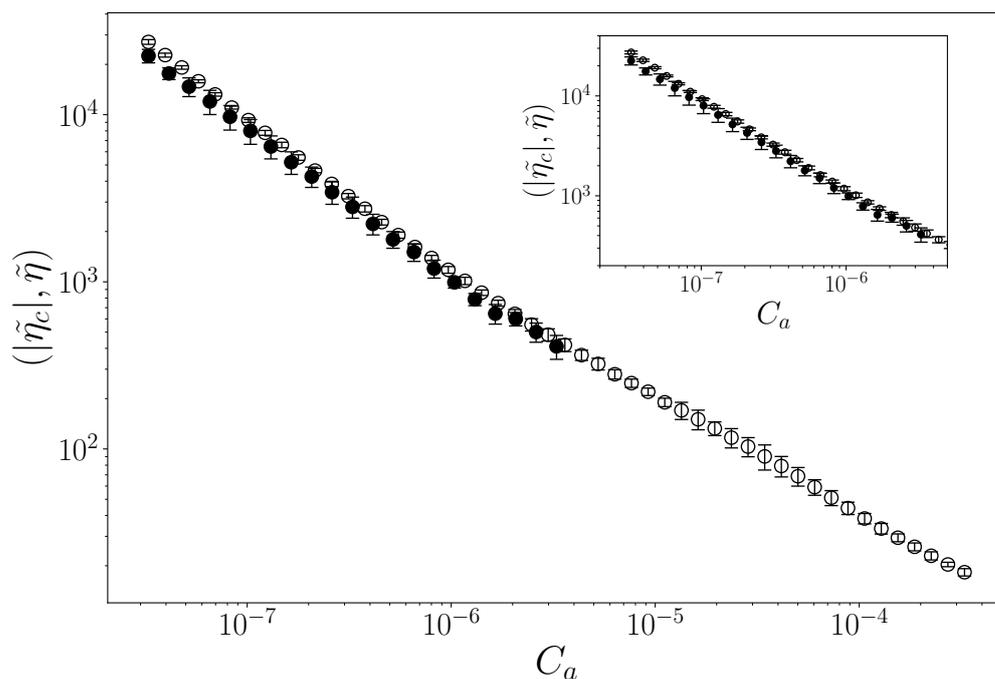


Figura 6.26 – ● - Dados relativos ao valor absoluto de viscosidade complexa adimensional ($|\tilde{\eta}_c|$) obtidos experimentalmente. ○ - Pontos experimentais de viscosidade adimensionais ($\tilde{\eta}$) coletados em uma faixa de número de capilaridade entre 10^{-8} e 10^{-3} (valores de taxa de cisalhamento correspondentes a $0,01s^{-1}$ e $10s^{-1}$, respectivamente). Os dois resultados são referentes à emulsão de gota polar com razão de viscosidade igual a 7,8 e fração volumétrica de 5% submetida a um campo cujo número de capilaridade magnético equivale a 0,3.

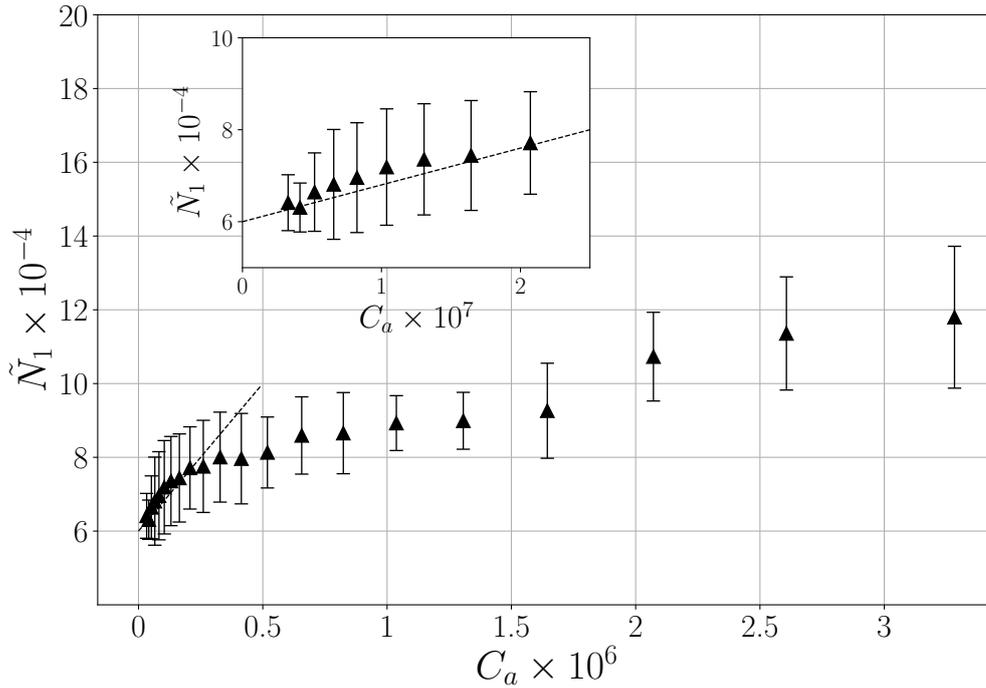


Figura 6.27 – Primeira diferença de tensões normais adimensional como função do número de capilaridade hidrodinâmico. Valores obtidos aplicando-se a regra de Laun (equação 2.42) sobre os valores de \tilde{G}' e \tilde{G}'' . A linha tracejada representa um ajuste linear do tipo $\tilde{N}_1 = p_1 C_a + p_2$ para pontos experimentais no intervalo de C_a entre 0 e $2,5 \times 10^7$. Os parâmetros de ajuste são $p_1 = 8 \times 10^8$ e $p_2 = 6 \times 10^4$.

Pela Figura 6.27, em que se apresenta a variação da primeira diferença de tensões normais em termos do número de capilaridade, corrobora-se o fato de que a emulsão de gotas polares na presença de campo magnético externo apresenta uma forte anisotropia devido à formação de estruturas na direção das linhas de campo. No trabalho teórico de (ZUBAREV, 1992) esse fato foi pontuado como possibilidade e primeiramente observado experimentalmente por (ODENBACH; RYLEWICZ; RATH, 1999). Percebe-se que existe um comportamento de \tilde{N}_1 para pequenos valores de C_a (entre 0 e $2,5 \times 10^7$), que pode ser aproximado por um regime linear, e outra tendência para números de capilaridade mais elevados. O comportamento linear é possivelmente explicado por efeitos colisionais entre as cadeias e aglomerados induzidos pelo campo magnético, que levam a uma anisotropia inicial da microestrutura e conseqüentemente ao surgimento de tensões normais. Pelo dados e parâmetros de ajuste da reta nota-se também que quando $C_a \mapsto 0$, a primeira diferença de tensões normais não decai para zero. Isso confirma uma condição inicial já anisotrópica para as emulsões de gotas polares na presença de campo magnético externo.

6.2.2 Impulso de Deformação

Apresenta-se os resultados adimensionalizados para escoamento do tipo impulso. A adimensionalização foi feita usando-se como parâmetros característicos o tempo de relaxação principal e a viscosidade da emulsão na ausência de campo magnético. Conforme se observa na Figura 6.28, há um contraste entre a emulsão sob efeito de campo magnético e os fluidos elásticos de Maxwell clássicos (soluções poliméricas, por exemplo). A função relaxação de tensões não decai para "zero" ou para um estado inicial ausente de qualquer anisotropia, conforme se constata avaliando o limite de $s \mapsto \infty$ para a equação (2.21). Existe, dessa maneira, uma tensão residual ($\tilde{\Phi}_r$) como para o caso de cadeias de partículas rígidas (PEREIRA; CUNHA, 2023). O melhor modelo a se considerar nessa situação seria um semelhante a Maxwell porém levando em conta essa tensão residual estritamente relacionada com a anisotropia da microestrutura. A expressão mais adequada seria:

$$\tilde{\Phi}(\tilde{s}) = \sum_{j=1}^N \frac{\tilde{\eta}_j}{\tilde{\alpha}_j} e^{-(\tilde{s}/\tilde{\alpha}_j)} + \tilde{\Phi}_r \quad (6.9)$$

À medida que se intensifica o campo magnético, nota-se pelo resultado da Fig. 6.29 e também pela Tabela 7 que essa tensão residual aumenta. Deve-se esse efeito à anisotropia da condição inicial que tende a ser mais complexa para fortes intensidades de campo magnético.

Vale destacar também a existência de três tempo de relaxação para a emulsão nas quatro intensidades de campo magnético, dado que o uso de três elementos de Maxwell possibilitaram o melhor ajuste aos dados experimentais. Ao se tentar usar mais de três, obtinha-se tempos de relaxação idênticos ou muito aproximados. Isto indica que a presença de efeitos magnéticos associados com a orientação de cadeias bem como interações dipolares e hidrodinâmicas entre as estruturas de gotas criam uma memória mais complexa na emulsão. A Tabela 6 apresenta parâmetros adimensionais típicos dos experimentos de viscoelasticidade linear. O parâmetro de Peclét indicado como P_{e_γ} é calculado segundo a Equação (6.6). As ordens obtidas desse parâmetro calculado-o dessa maneira são pequenas devido à baixíssima deformação intrínseca ao regime viscoelástico linear. Contudo, substituindo-se $\dot{\gamma}$ pela frequência do escoamento oscilatório ω em (6.6), obtém-se valores altos de Peclét (P_{e_ω}), indicando um regime não browniano.

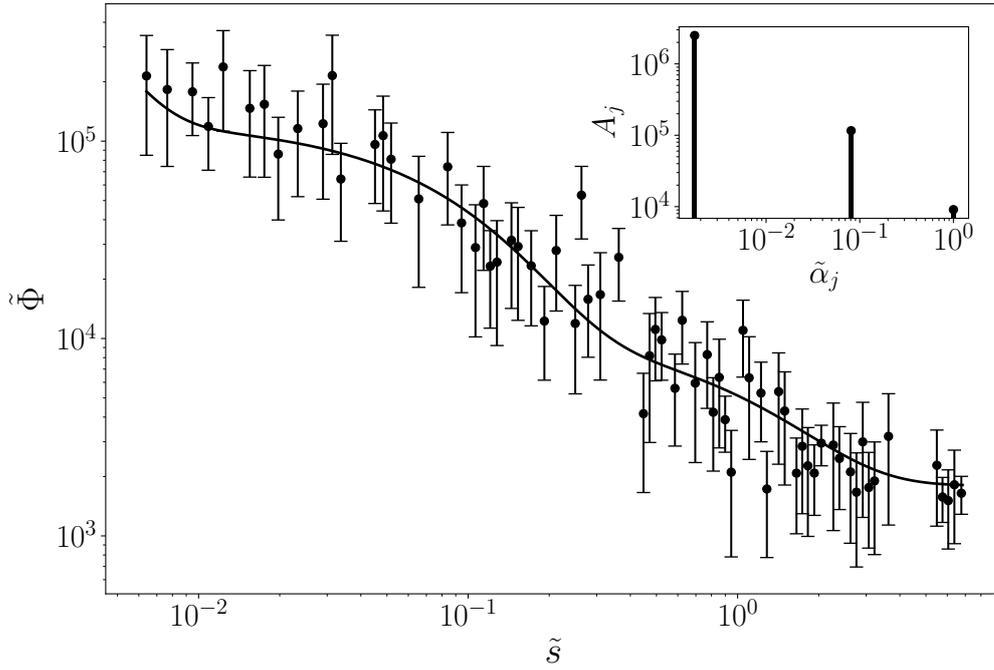


Figura 6.28 – Função relaxação de tensão adimensional ($\tilde{\Phi}$) versus da diferença temporal adimensional (\tilde{s}) para emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica $\phi = 5\%$. Regime de capilaridade magnético igual a $0,3$. A curva cheia representa o ajuste dos pontos experimentais pelo modelo de Maxwell generalizado conforme a equação (6.9). No encarte é apresentado o espectro de tempos de relaxação com as amplitudes de tensão adimensionais ($A_j = \tilde{\eta}_j/\tilde{\alpha}_j$) em função dos respectivos tempos de relaxação ($\tilde{\alpha}_j$), cujos valores estão detalhados na Tabela 7.

Tabela 6 – Parâmetros adimensionais principais.

λ	7,8
C_a	$10^{-4} \lesssim C_a \lesssim 10^{-2}$
C_{a_m}	$0,3 \lesssim C_{a_m} \lesssim 0,7$
R_e	$10^{-9} \lesssim R_e \lesssim 10^{-8}$
P_{e_γ}	$10^{-2} \lesssim P_e \lesssim 10^{-1}$
P_{e_ω}	$10 \lesssim P_e \lesssim 10^2$

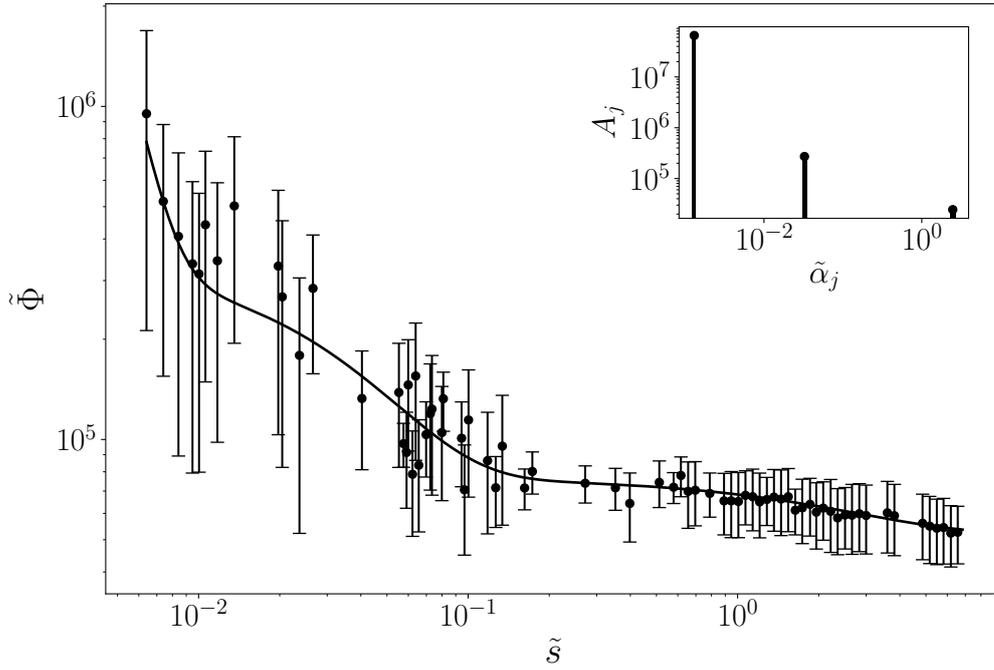


Figura 6.29 – Função relaxação de tensão adimensional ($\tilde{\Phi}$) versus da diferença temporal adimensional (\tilde{s}) para emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica $\phi = 5\%$. Regime de capilaridade magnético igual a $0,7$. A curva cheia representa o ajuste dos pontos experimentais pelo modelo de Maxwell generalizado conforme a equação (6.9). No encarte é apresentado o espectro de tempos de relaxação com as amplitudes de tensão adimensionais ($A_j = \tilde{\eta}_j / \tilde{\alpha}_j$) em função dos respectivos tempos de relaxação ($\tilde{\alpha}_j$), cujos valores estão detalhados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros principais para ajuste do modelo de Maxwell aos dados experimentais. Tempo de relaxação principal escolhido como parâmetro característico igual a $58,7$ segundos.

Número de Capilaridade Magnético	Tensão residual adimensional ($\tilde{\Phi}_r$)	Elementos de Maxwell	A_j	$\tilde{\alpha}_j$
0,3	$1,8 \times 10^3$	1	$9,1 \times 10^3$	1
		2	$2,5 \times 10^6$	$1,7 \times 10^{-3}$
		3	$1,2 \times 10^5$	$8,1 \times 10^{-2}$
0,4	$1,8 \times 10^4$	1	$2,6 \times 10^4$	$6,1 \times 10^{-1}$
		2	$3,1 \times 10^5$	$3,1 \times 10^{-2}$
		3	$7,3 \times 10^6$	$2,3 \times 10^{-3}$
0,6	$4,2 \times 10^4$	1	$2,0 \times 10^4$	4,1
		2	$3,1 \times 10^5$	$2,9 \times 10^{-2}$
		3	$2,1 \times 10^7$	$1,7 \times 10^{-3}$
0,7	$5,2 \times 10^4$	1	$2,4 \times 10^4$	2,5
		2	$2,7 \times 10^5$	$3,3 \times 10^{-2}$
		3	$6,5 \times 10^7$	$1,3 \times 10^{-3}$

7 Conclusão

Emulsões de gotas polares com alta estabilidade foram sintetizadas. Investigou-se os aspectos microestruturais do fluido. Um tratamento estatístico resultou em histogramas para distribuição de diâmetros das gotas possibilitando a determinação de tamanhos médios. Concluiu-se que o diâmetro das gotas segue uma tendência do tipo log-normal, conforme já sugerido por (BARNES, 1994). Outros aspectos constatados pela literatura foram também confirmados. Quanto mais polidispersa a emulsão, menor a viscosidade média aferida (PAL, 2000b). Emulsões que apresentam diâmetros médios pequenos também apresentaram viscosidade média elevada (MASALOVA; FOUDAZI; MALKIN, 2011).

Ao se aplicar um campo magnético externo, observou-se a formação de cadeias de gotas, cujo comprimento seguia as linhas de campo. Para uma única emulsão de razão de viscosidades igual a 7,8 e fração volumétrica de 5%, fez-se uma análise estatística de distribuição tamanho para as estruturas formadas em diferentes intensidades de campo magnético aplicadas por um ímã permanente, distanciando-o ou aproximando-o da amostra. Percebeu-se que o tamanho das cadeias também seguia uma tendência estatística lognormal. Foi calculado um comprimento médio de estruturas para as diferentes intensidades de campo magnético. Relacionando-se esses dois parâmetros, verificou-se uma dependência linear crescente entre tamanho de estrutura e intensidade de campo magnético.

Pelo teste de cisalhamento simples na ausência de campo magnético as três emulsões apresentaram um comportamento puramente newtoniano. Isso se deve ao fato das emulsões testadas estarem inclusas em regime diluído ($\phi < 10\%$). Os efeitos pseudoplástico comuns às emulsões não são evidentes em regime diluído. Para as emulsões de maior razão de viscosidade, o modelo de (TAYLOR, 1932) para viscosidade efetiva se mostrou uma boa aproximação, apesar da polidispersidade e efeitos microhidrodinâmicos desprezados pela teoria. A emulsão de $\lambda = 1,4$ apresentou maior divergência com o modelo. O motivo pode estar no distanciamento mínimo entre as gotas e a susceptibilidade delas à deformação observadas nessa emulsão nos testes estáticos de microscopia.

Sujeitas a campo magnético externo, agora aplicado por um sistema acoplado ao próprio reômetro, observou-se um efeito pseudoplástico da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, representada pelo número de capilaridade hidrodinâmico (C_a). Mais que isso, capturou-se, para as três emulsões em estudo, uma transição de comportamento para determinados números de capilaridade hidrodinâmico. Ajustou-se duas curvas de potência

(eq. 2.4) aos dados experimentais de viscosidade coletados para emulsão de $\lambda = 1,4$. O mesmo foi possível para a de $\lambda = 5,8$ no mesmo intervalo de C_a . Aumentando as taxas de cisalhamento (no que implica em faixas de C_a maiores), capturou-se para essa emulsão um platô de baixa para a viscosidade, sendo possível um ajuste por (SISKO, 1958). A emulsão de $\lambda = 7,8$ apresentou transição de comportamento para viscosidade, mas capturou-se um platô de baixa para capilaridades não tão altos como no caso da emulsão de $\lambda = 5,8$. Devido à disposição experimental, o escoamento é perpendicular às cadeias de gotas induzidas pela presença de campo magnético externo. Dessa forma o escoamento tende a quebrar as cadeias em primeiro momento, uma vez que se tem estruturas grandes como barreira para o fluxo do fluido base. Então a redução da viscosidade, em primeira análise pode ser justificada pela quebra de estruturas. À medida que das cadeias maiores fraturadas sobram menores que ainda conseguem manter a coesão pela presença do campo magnético. Então o escoamento passa a orientar essas cadeias girando-as. Em suma, em escoamentos menos intensos predomina-se a quebra de estruturas. Ao se sobrar cadeias menores, dá-se lugar à orientação das cadeias residuais na direção do escoamento. Por isso dois modelos teóricos se encaixaram no ajuste de dados experimentais e para as emulsões com maior razão de viscosidade foi possível utilizar o modelo de (SISKO, 1958) que captura uma viscosidade constantes para escoamentos mais intensos.

Relacionando dados de viscosidade para números de capilaridade hidrodinâmico (C_a) fixos com diferentes capilaridades magnéticas (C_{am}), observou-se um comportamento semelhante a um efeito magnetoviscoso (PEREIRA; CUNHA, 2023). De maneira geral, a viscosidade aumenta com C_{am} mas tende a atingir um platô de saturação. Isso indica justamente que o escoamento rompe as cadeias até certo limite mas a influência do campo magnético consegue manter estruturas residuais. Quanto mais intenso o campo externo, maior essas estruturas residuais dado que as gotas são induzidas a manter maior coesão.

O número de capilaridade hidrodinâmico em que se notava a transição entre os fenômenos de quebra e orientação de estruturas aumenta com o aumento da razão de viscosidades (λ). Razões de viscosidade maiores que a unidade implicam em gotas que tendem a girar mais que deformar e conseqüentemente se aproximam do comportamento de esferas rígidas. Nesse caso, acredita-se que a coesão das cadeias se mantenha mesmo o escoamento se intensificando, enquanto para a emulsão de $\lambda \sim 1$ as gotas são sensíveis também à deformação afetando a integridade das cadeias mesmo para escoamento pouco intensos. Apesar da transição dos fenômenos de quebra e orientação ocorrerem para um C_a mais alto no caso da emulsão de $\lambda = 7,8$, identificou-se valores de viscosidade adimensionais menores, principalmente na zona do platô de baixa. De modo geral a emulsão de $\lambda = 5,8$ apresentou os dados mais altos de viscosidade independente do capilaridade hidrodinâmico e do magnético.

Testes de viscoelasticidade linear foram realizados usando-se a emulsão de $\lambda = 7,8$ submetida a quatro diferentes intensidades de campo magnético externo. O regime SAOS foi garantido realizando-se o teste de cisalhamento oscilatório variando-se a deformação

(γ). O valor desse último parâmetro utilizado nos testes de cisalhamento oscilatório com frequência variável estava dentro da faixa que o módulo elástico (G') era constante com γ . A transformada rápida de Fourier dos dados de tensão de relaxação (coletados no teste de cisalhamento do tipo impulso) coincidiram com os resultados obtidos para o módulo elástico η'' , outra garantia do regime do viscoelástico linear (PEREIRA; CUNHA, 2023). Um fator interessante também observado foi que para números de capilaridade magnético maiores, a zona de SAOS era mais restrita, indicando que a influência de campos magnéticos mais intensos aumenta a complexidade do material, que tende a responder de maneira mais não linear.

Pelos dados coletados nos testes de cisalhamento oscilatório, notou-se a predominância de efeitos elásticos da emulsão. Além do mais foi possível identificar um coeficiente elástico residual (G_o) estritamente relacionado à condição inicial anisotrópica da emulsão sob influência de campo magnético. Identificou-se também que esse parâmetro atingia valores mais elevados com números de capilaridade magnético também crescente. Isso corrobora o fato de campos magnéticos intensos favorecerem maior anisotropia e complexidade da condição inicial, induzindo a formação de cadeias muito longas que por vezes interagem entre si formando outras estruturas ainda mais complexas. Conseguiu-se ainda capturar uma relação de potência entre G_o adimensional e C_{am} .

Usando-se os dados coletados de viscosidade complexa (η^*) nos testes de cisalhamento oscilatório e comparando com os resultados de viscosidade coletados no teste de cisalhamento simples, em uma mesma faixa de C_a , observou-se uma concordância entre os pontos experimentais para $C_{am} = 0,3$. Esse resultado viabilizou o uso da regra de (COX; MERZ, 1959) para se obter a primeira diferença de tensões normais (N_1). Os dados obtidos para N_1 corroboraram também a anisotropia da emulsão na presença de campo magnético para $C_a \mapsto 0$, uma vez identificado um comportamento aproximadamente linear (ZUBAREV, 1992).

Por fim, os testes do tipo impulso que retornam dados de tensão de relaxação (Φ) com o tempo demonstraram que a emulsão para todos os regimes de C_{am} analisados apresentaram ao menos três tempos de relaxação. Esse resultado também contribui para o pensamento de que as estruturas induzidas pela presença do campo magnético externo sofrem mais de um fenômeno quando interagem com um escoamento. Isso revela um material complexo com várias memórias.

7.1 Recomendações para futuras pesquisas

A presente dissertação fez uma abordagem limitada em termos de concentração volumétrica e razão de viscosidade das emulsões. Os resultados obtidos, como já colocado, foram bastante significativos mas há ainda um número vasto de questões a serem explorados e discutidos nesse tema das emulsões de gotas polares. Ainda visando uma abordagem

experimental e reológica, sugerem-se alguns tópicos de pesquisa e metodologias que podem incrementar o estudo aqui realizado além de expandir as possibilidades do tema em si. Propõe-se então:

1. Avaliar o comportamento da viscosidade aparente, da tensão de cisalhamento e da tensão limite de escoamento de emulsões magnéticas em função de suas frações volumétricas e razões de viscosidade gota-fluido base, na ausência e na presença de campo magnético externo;
2. Estudar a relaxação de tensão e o comportamento viscoelástico de emulsões magnéticas, identificando a influência de fatores como a intensidade do campo magnético externo, a fração volumétrica de gotas magnéticas, a razão de viscosidades gota-fluido base em suspensão e a frequência de excitação do sistema. Investigar a existência de tensão residual após cisalhamento, relacionando-a, se verificada, às variáveis supracitadas;
3. Avaliar diretamente o comportamento da primeira e da segunda diferença de tensões normais para diferentes intensidades de campo magnético, frações volumétricas de gotas magnéticas e diferenças de viscosidade gota-fluido base. Comparar os resultados obtidos com relações empíricas.
4. Observar através de óptico-reometria, *in loco*, alterações devidas ao escoamento na microestrutura de emulsões magnéticas, identificando processos de formação e quebra de estruturas induzidos pela ação conjunta do campo de escoamento e do campo magnético externo.
5. Estudar através de microscopia ótica a distribuição de tamanho de gotas e também a distribuição de tamanho de cadeias quando a emulsão é submetida a um campo magnético externo;
6. Investigar o efeito coletivo das gotas magnéticas sobre a reologia da suspensão, estudando emulsões realistas, variando de sistemas semi-concentrados a concentrados;
7. Finalmente, propõe-se avaliar viscosidade efetiva da emulsão em relação a λ alterando-se o fluido da gota e não o fluido base. Sugere-se usar essa metodologia também nos tópicos acima sugeridos a fim de se observar as implicações disso nos resultados reológicos relativos a cisalhamento simples e viscoelasticidade.

Referências

- ABDO, R. F.; ABICALIL, V. G.; CUNHA, L. H.; OLIVEIRA, T. F. On the rheology and magnetization of dilute magnetic emulsions under small amplitude oscillatory shear. *Journal of Fluid Mechanics*, Cambridge University Press, v. 955, p. A3, 2023. Citado na página 29.
- ABDO, R. F.; CUNHA, L. H. P. da; OLIVEIRA, T. F. de. On the magnetization of dilute ferrofluid emulsions in shear flows. *Physics of Fluids*, AIP Publishing, v. 33, n. 5, 2021. Citado na página 29.
- AGGARWAL, N.; SARKAR, K. Rheology of an emulsion of viscoelastic drops in steady shear. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier, v. 150, n. 1, p. 19–31, 2008. Citado na página 23.
- BAILEY, R. L. Lesser known applications of ferrofluids. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 39, n. 1-2, p. 178–182, 1983. Citado na página 2.
- BARNES, H. A. Rheology of emulsions—a review. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, Elsevier, v. 91, p. 89–95, 1994. Citado 3 vezes nas páginas 20, 56 e 98.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. *An introduction to rheology*. [S.l.]: Elsevier, 1989. v. 3. Citado na página 10.
- BATCHELOR, G. K. The stress system in a suspension of force-free particles. *Journal of fluid mechanics*, Cambridge University Press, v. 41, n. 3, p. 545–570, 1970. Citado na página 23.
- BIBETTE, J. Monodisperse ferrofluid emulsions. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 122, n. 1-3, p. 37–41, 1993. Citado 3 vezes nas páginas xiv, 26 e 27.
- BIBETTE, J.; CALDERON, F. L.; POULIN, P. Emulsions: basic principles. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 62, n. 6, p. 969, 1999. Citado na página 1.
- BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. *Dynamics of polymeric liquids. Vol. 1: Fluid mechanics*. [S.l.]: John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 1987. Citado na página 6.
- BIRD, R. B.; CURTISS, C. F.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. *Dynamics of polymeric liquids, volume 2: Kinetic theory*. [S.l.]: Wiley, 1987. Citado na página 5.
- BORGLIN, S. E.; MORIDIS, G. J.; OLDENBURG, C. M. Experimental studies of the flow of ferrofluid in porous media. *Transport in Porous Media*, Springer, v. 41, p. 61–80, 2000. Citado na página 51.

BOSSIS, G.; VOLKOVA, O.; LACIS, S.; MEUNIER, A. Magnetorheology: fluids, structures and rheology. *Ferrofluids: Magnetically controllable fluids and their applications*, Springer, p. 202–230, 2002. Citado na página [25](#).

BRINKMAN, H. C. The viscosity of concentrated suspensions and solutions. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 20, n. 4, p. 571–571, 1952. Citado na página [20](#).

BROWN, P.; BUTTS, C. P.; CHENG, J.; EASTOE, J.; RUSSELL, C. A.; SMITH, G. N. Magnetic emulsions with responsive surfactants. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 29, p. 7545–7546, 2012. Citado na página [2](#).

CHENG, N.-S. Formula for the viscosity of a glycerol- water mixture. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 47, n. 9, p. 3285–3288, 2008. Citado na página [31](#).

CHOI, S. J.; SCHOWALTER, W. R. Rheological properties of nondilute suspensions of deformable particles. *The Physics of Fluids*, American Institute of Physics, v. 18, n. 4, p. 420–427, 1975. Citado na página [19](#).

CLAUSSE, D.; GOMEZ, F.; DALMAZZONE, C.; NOIK, C. A method for the characterization of emulsions, thermogravimetry: Application to water-in-crude oil emulsion. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 287, n. 2, p. 694–703, 2005. Citado na página [1](#).

COX, W. P.; MERZ, E. H. *Rheology of Polymer Melts—A Correlation of Dynamic and Steady Flow Measurements*. [S.l.]: ASTM International, 1959. Citado 4 vezes nas páginas [17](#), [48](#), [92](#) e [100](#).

CUNHA, F. R.; COUTO, H. L. G. A new boundary integral formulation to describe three-dimensional motions of interfaces between magnetic fluids. *Applied mathematics and computation*, Elsevier, v. 199, n. 1, p. 70–83, 2008. Citado na página [29](#).

CUNHA, F. R.; LOEWENBERG, M. A study of emulsion expansion by a boundary integral method. *Mechanics Research Communications*, Elsevier, v. 30, n. 6, p. 639–649, 2003. Citado na página [23](#).

CUNHA, L. H. P.; SIQUEIRA, I. R.; CUNHA, F. R.; OLIVEIRA, T. F. Effects of external magnetic fields on the rheology and magnetization of dilute emulsions of ferrofluid droplets in shear flows. *Physics of Fluids*, AIP Publishing, v. 32, n. 7, 2020. Citado na página [28](#).

CUNHA, L. H. P.; SIQUEIRA, I. R.; OLIVEIRA, T. F.; CENICEROS, H. D. Field-induced control of ferrofluid emulsion rheology and droplet break-up in shear flows. *Physics of Fluids*, AIP Publishing, v. 30, n. 12, 2018. Citado na página [28](#).

DANOV, K. D. On the viscosity of dilute emulsions. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 235, n. 1, p. 144–149, 2001. Citado na página [19](#).

DIAS, N. J. S. Caracterização reológica de fluidos complexos em cisalhamento linear e tubo capilar. *Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil*, 2014. Citado 2 vezes nas páginas [32](#) e [60](#).

EINSTEIN, A. On the motion of small particles suspended in liquids at rest required by the molecular-kinetic theory of heat. *Annalen der physik*, v. 17, n. 549–560, p. 208, 1905. Citado 3 vezes nas páginas [21](#), [24](#) e [82](#).

- FLORES, G. A.; LIU, J.; MOHEBI, M.; JAMASBI, N. Magnetic-field-induced nonequilibrium structures in a ferrofluid emulsion. *Physical Review E*, APS, v. 59, n. 1, p. 751, 1999. Citado 3 vezes nas páginas [xiv](#), [26](#) e [27](#).
- FRANKEL, N. A.; ACRIVOS, A. The constitutive equation for a dilute emulsion. *Journal of Fluid Mechanics*, Cambridge University Press, v. 44, n. 1, p. 65–78, 1970. Citado na página [21](#).
- FURTADO, A.; BATISTA, E.; SPOHR, I.; FILIPE, E. Measurement of density using oscillation-type density meters calibration, traceability and uncertainties. *Proceedings of the 14^{ème} Congrès International de Métrologie*, 2009. Citado na página [40](#).
- HAGENBÜCHLE, M.; LIU, J. Dynamics of dipole chains in a ferrofluid emulsion. *International Journal of Modern Physics B*, World Scientific, v. 13, n. 14n16, p. 2077–2084, 1999. Citado na página [26](#).
- JAMES, D. F. Boger fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, Annual Reviews, v. 41, p. 129–142, 2009. Citado na página [24](#).
- JURGONS, R.; SELIGER, C.; HILPERT, A.; TRAHMS, L.; ODENBACH, S.; ALEXIOU, C. Drug loaded magnetic nanoparticles for cancer therapy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 18, n. 38, p. S2893, 2006. Citado na página [25](#).
- KLINGENBERG, D. J. Magnetorheology: Applications and challenges. *American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal*, American Institute of Chemical Engineers, v. 47, n. 2, p. 246, 2001. Citado na página [25](#).
- KRIEGER, I. M.; DOUGHERTY, T. J. A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Transactions of the Society of Rheology*, The Society of Rheology, v. 3, n. 1, p. 137–152, 1959. Citado na página [21](#).
- LAUN, H. M. Prediction of elastic strains of polymer melts in shear and elongation. *Journal of Rheology*, The Society of Rheology, v. 30, n. 3, p. 459–501, 1986. Citado na página [17](#).
- LI, Q.; XUAN, Y.; WANG, J. Experimental investigations on transport properties of magnetic fluids. *Experimental Thermal and Fluid Science*, Elsevier, v. 30, n. 2, p. 109–116, 2005. Citado na página [25](#).
- LOEWENBERG, M.; HINCH, E. J. Numerical simulation of a concentrated emulsion in shear flow. *Journal of Fluid Mechanics*, Cambridge University Press, v. 321, p. 395–419, 1996. Citado na página [22](#).
- LÓPEZ-LÓPEZ, M. T.; KUZHIR, P.; LACIS, S.; BOSSIS, G.; GONZÁLEZ-CABALLERO, F.; DURÁN, J. D. G. Magnetorheology for suspensions of solid particles dispersed in ferrofluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 18, n. 38, p. S2803, 2006. Citado na página [24](#).
- MACKENZIE, J. The elastic constants of a solid containing spherical holes. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, IOP Publishing, v. 63, n. 1, p. 2, 1950. Citado na página [21](#).
- MAGNAC, G.; MENEROUD, P.; SIX, M. F.; PATIENT, G.; LELETTY, R.; CLAEYSSSEN, F. Characterisation of magneto-rheological fluids for actuators applications. *ACTUATOR 2006, Bremont*, 2006. Citado na página [25](#).

MALVAR, S.; CUNHA, F. R. A theoretical model for studying the nonlinear viscoelastic response of an active fluid undergoing oscillatory shear. *Physics of Fluids*, AIP Publishing, v. 33, n. 9, 2021. Citado na página 6.

MASALOVA, I.; FOUDAZI, R.; MALKIN, A. Y. The rheology of highly concentrated emulsions stabilized with different surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 375, n. 1-3, p. 76–86, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 98.

MASON, T. G. New fundamental concepts in emulsion rheology. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Elsevier, v. 4, n. 3, p. 231–238, 1999. Citado na página 56.

MCCAIG, M.; CLEGG, A. G. *Permanent magnets in theory and practice*. [S.l.]: Pentech press, 1977. Citado na página 50.

MONTAGNE, F.; MONDAIN-MONVAL, O.; PICHOT, C.; MOZZANEGA, H.; ELAISSARI, A. Preparation and characterization of narrow sized (o/w) magnetic emulsion. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 250, p. 302–312, 2002. Citado na página 2.

MORRISON, F. A. *Understanding rheology*. [S.l.]: Oxford University Press, 2001. Citado 5 vezes nas páginas 7, 8, 9, 46 e 47.

MÜLLER, R. H.; JACOBS, C.; KAYSER, O. Nanosuspensions as particulate drug formulations in therapy: rationale for development and what we can expect for the future. *Advanced drug delivery reviews*, Elsevier, v. 47, n. 1, p. 3–19, 2001. Citado na página 25.

NETHE, A.; SCHOLZ, T.; STAHLMANN, H.-D. Improving the efficiency of electric machines using ferrofluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 18, n. 38, p. S2985, 2006. Citado na página 2.

ODENBACH, S. Ferrofluids: magnetically controllable liquids. In: WILEY ONLINE LIBRARY. *PAMM: Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics*. [S.l.], 2002. v. 1, n. 1, p. 28–32. Citado na página 25.

ODENBACH, S. Ferrofluids—magnetically controlled suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 217, n. 1-3, p. 171–178, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 24.

ODENBACH, S.; RYLEWICZ, T.; RATH, H. Investigation of the weissenberg effect in suspensions of magnetic nanoparticles. *Physics of Fluids*, American Institute of Physics, v. 11, n. 10, p. 2901–2905, 1999. Citado na página 94.

OLDROYD, J. G. Non-newtonian flow of liquids and solids. *Rheology: theory and applications*, New York: Academic, v. 1, p. 653–682, 1956. Citado na página 10.

OLIVEIRA, T. F.; CUNHA, F. R. A theoretical description of a dilute emulsion of very viscous drops undergoing unsteady simple shear. *Journal of Fluids Engineering*, v. 133 (10), 101208 (8p)., 2011. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 85.

OLIVEIRA, T. F.; CUNHA, F. R. Emulsion rheology for steady and oscillatory shear flows at moderate and high viscosity ratio. *Rheologica Acta*, Springer, v. 54, n. 11-12, p. 951–971, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 85.

OTSUBO, Y.; PRUD’HOMME, R. K. Rheology of oil-in-water emulsions. *Rheologica acta*, Springer, v. 33, p. 29–37, 1994. Citado na página 60.

- PAL, R. Rheological behaviour of concentrated surfactant solutions and emulsions. *Colloids and surfaces*, Elsevier, v. 64, n. 3-4, p. 207–215, 1992. Citado na página 1.
- PAL, R. Relative viscosity of non-newtonian concentrated emulsions of noncolloidal droplets. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 39, n. 12, p. 4933–4943, 2000. Citado na página 19.
- PAL, R. Shear viscosity behavior of emulsions of two immiscible liquids. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 225, n. 2, p. 359–366, 2000. Citado 3 vezes nas páginas 59, 60 e 98.
- PAL, R. Evaluation of theoretical viscosity models for concentrated emulsions at low capillary numbers. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 81, n. 1-3, p. 15–21, 2001. Citado na página 19.
- PAL, R. Viscous behavior of concentrated emulsions of two immiscible newtonian fluids with interfacial tension. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 263, n. 1, p. 296–305, 2003. Citado na página 20.
- PEREIRA, I. D. O.; CUNHA, F. R. Rheological response in shear flows of a thermosensitive elastic liquid in the presence of some additives. *Rheologica Acta*, Springer, v. 59, p. 307–316, 2020. Citado 2 vezes nas páginas xiv e 13.
- PEREIRA, I. D. O.; CUNHA, F. R. Rheological response of ferrofluids undergoing unsteady shear flows in the presence of a magnetic field. *Physics of Fluids*, AIP Publishing, v. 35, n. 11, 2023. Citado 4 vezes nas páginas 75, 95, 99 e 100.
- PHAN-THIEN, N.; PHAM, D. C. Differential multiphase models for polydispersed suspensions and particulate solids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier, v. 72, n. 2-3, p. 305–318, 1997. Citado na página 19.
- RALLISON, J. The deformation of small viscous drops and bubbles in shear flows. *Annual review of fluid mechanics*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 16, n. 1, p. 45–66, 1984. Citado na página 1.
- ROSENSWEIG, R. E. An introduction to ferrohydrodynamics. *Chemical Engineering Communications*, Taylor & Francis, v. 67, n. 1, p. 1–18, 1988. Citado na página 25.
- ROSENSWEIG, R. E. *Ferrohydrodynamics*. [S.l.]: Courier Corporation, 2013. Citado na página 2.
- SAIKI, Y.; PRESTIDGE, C. A.; HORN, R. G. Effects of droplet deformability on emulsion rheology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 299, n. 1-3, p. 65–72, 2007. Citado na página 21.
- SALAGER, J. L.; RAMÍREZ-GOUVEIA, M.; BULLÓN, J. Properties of emulsion mixtures. *Trends in Colloid and Interface Science IX*, Springer, p. 173–176, 1995. Citado na página 59.
- SEGUR, J. B.; OBERSTAR, H. E. Viscosity of glycerol and its aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, ACS Publications, v. 43, n. 9, p. 2117–2120, 1951. Citado 2 vezes nas páginas xiv e 32.
- SHLIOMIS, M. I. Effective viscosity of magnetic suspensions. *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, v. 61, n. 6, p. 2411–2418, 1972. Citado 2 vezes nas páginas 81 e 82.

SINZATO, Y. Z.; DIAS, N. J. S.; CUNHA, F. R. An experimental investigation of the interfacial tension between liquid-liquid mixtures in the presence of surfactants. *Experimental Thermal and Fluid Science*, Elsevier, v. 85, p. 370–378, 2017. Citado na página [33](#).

SISKO, A. W. The flow of lubricating greases. *Industrial & Engineering Chemistry*, ACS Publications, v. 50, n. 12, p. 1789–1792, 1958. Citado 15 vezes nas páginas [xx](#), [xxv](#), [xxvi](#), [xxvii](#), [9](#), [73](#), [77](#), [79](#), [80](#), [99](#), [122](#), [124](#), [126](#), [127](#) e [128](#).

SKARTLIEN, R.; SOLLUM, E.; AKSELSEN, A.; MEAKIN, P. Direct numerical simulation of surfactant-stabilized emulsions: Morphology and shear viscosity in starting shear flow. *Rheologica acta*, Springer, v. 51, p. 649–673, 2012. Citado na página [24](#).

STEPHEN, P. S. *Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles*. [S.l.]: Google Patents, 1965. US Patent 3,215,572. Citado na página [2](#).

STONE, H. A. Dynamics of drop deformation and breakup in viscous fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 26, n. 1, p. 65–102, 1994. Citado 2 vezes nas páginas [1](#) e [22](#).

TADROS, T. F. Fundamental principles of emulsion rheology and their applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 91, p. 39–55, 1994. Citado na página [20](#).

TAYLOR, G. I. The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 138, n. 834, p. 41–48, 1932. Citado 5 vezes nas páginas [19](#), [21](#), [32](#), [67](#) e [98](#).

YARON, I.; GAL-OR, B. On viscous flow and effective viscosity of concentrated suspensions and emulsions: effect of particle concentration and surfactant impurities. *Rheologica Acta*, Springer, v. 11, n. 3-4, p. 241–252, 1972. Citado na página [19](#).

ZAKINYAN, A.; DIKANSKY, Y. Drops deformation and magnetic permeability of a ferrofluid emulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 380, n. 1-3, p. 314–318, 2011. Citado na página [27](#).

ZAKINYAN, A. R.; ZAKINYAN, A. A. Rotating field induced torque on ferrofluid emulsion with deformable dispersed phase microdrops. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, v. 314, p. 112347, 2020. Citado 2 vezes nas páginas [27](#) e [28](#).

ZHANG, H.; WIDOM, M. Field-induced forces in colloidal particle chains. *Physical Review E*, APS, v. 51, n. 3, p. 2099, 1995. Citado na página [25](#).

ZUBAREV, A. Y. Theory of magnetic fluids with chain aggregates. *Magnetohydrodynamics*, Consultants Bureau, v. 28, n. 1, p. 18, 1992. Citado 2 vezes nas páginas [94](#) e [100](#).

Apêndices

A Dados gerais do EFH3.

Tabela 8 – Dados técnicos para o ferrofluido EFH3 fornecidos pelo fabricante.

Fluido Base	Hidrocarboneto	
Diâmetro nominal de partícula	10nm	
Concentração de partículas magnéticas	11,8% vol.	
Unidades	CGS	SI
Magnetização de saturação	660 Gauss	66mT
Viscosidade @ 27°C	12cP	12mPas
Suscetibilidade magnética inicial	0,28	3,52
Massa específica	1,42g/cc	1,42×10 ³ kg/m ³
Tensão superficial	29dynes/cm	29mN/m

B Distribuição de diâmetros.

As distribuições de tamanho de gotas polares que seguem são para as razões de viscosidade de 1,4 e 5,8. Apresenta-se os histogramas seguidos das respectivas distribuições log-normais.

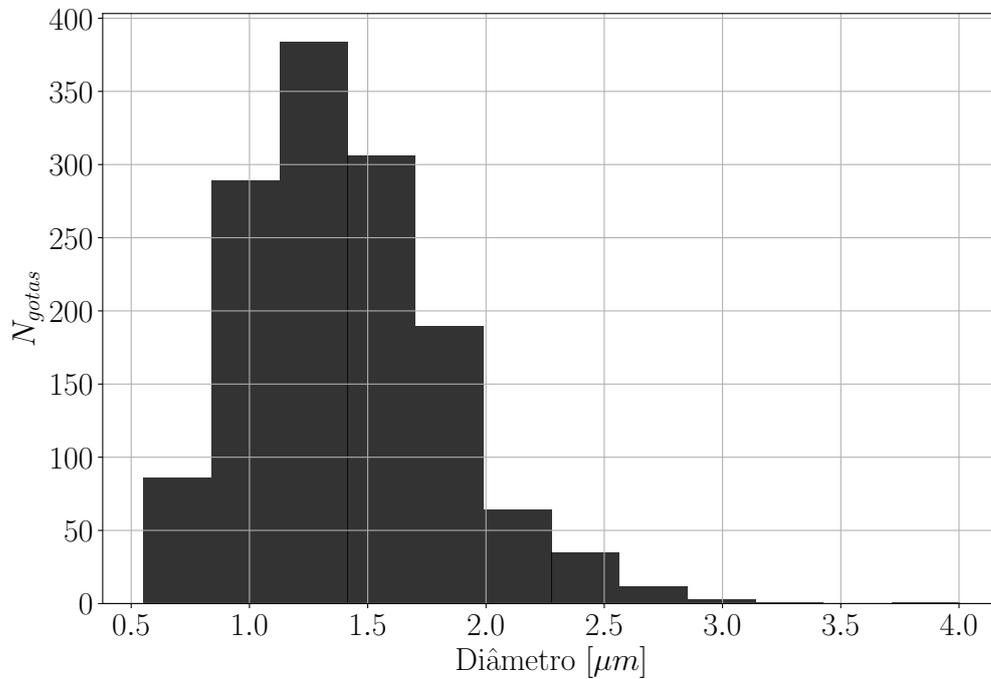


Figura B.1 – *Distribuição de tamanho de gota para emulsão de razão de viscosidade de aproximadamente 1,4 e fração volumétrica de 5%. Dados estatísticos coletados: $N_{gotas} = 1371$; Diâmetro Médio = $1,44 \pm 0,07\mu m$; Polidispersidade = 0,28.*

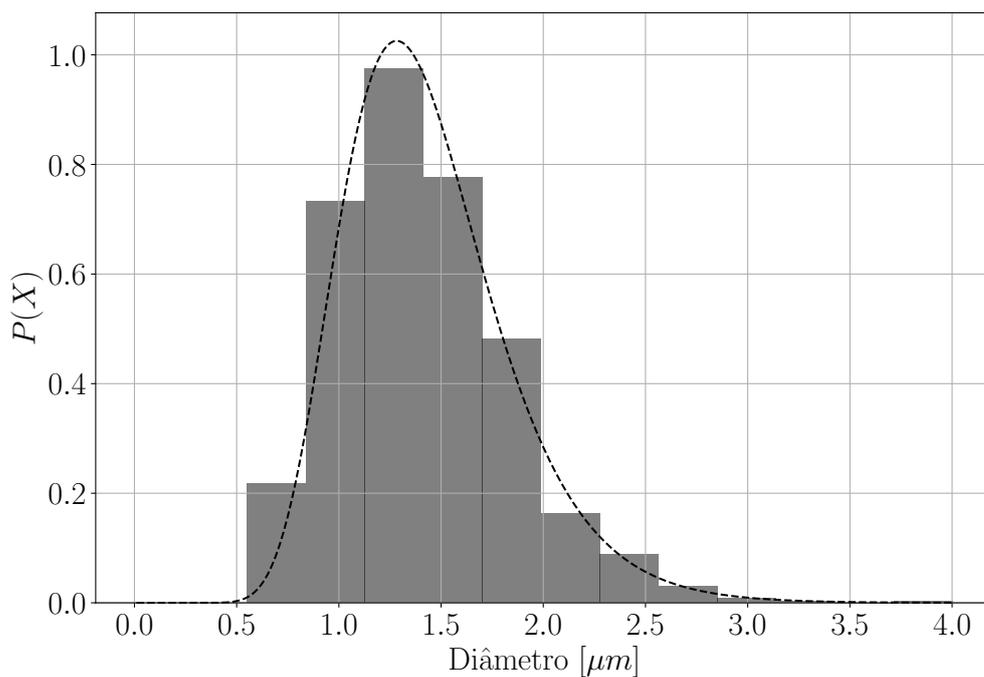


Figura B.2 – Função densidade de probabilidade associada ao histograma da Figura B.1. As linhas tracejada representam um ajuste dos dados experimentais por uma distribuição log normal (Equação 5.4) com constantes de calibração $C_1 = 0,95$ e $C_2 = 1$.

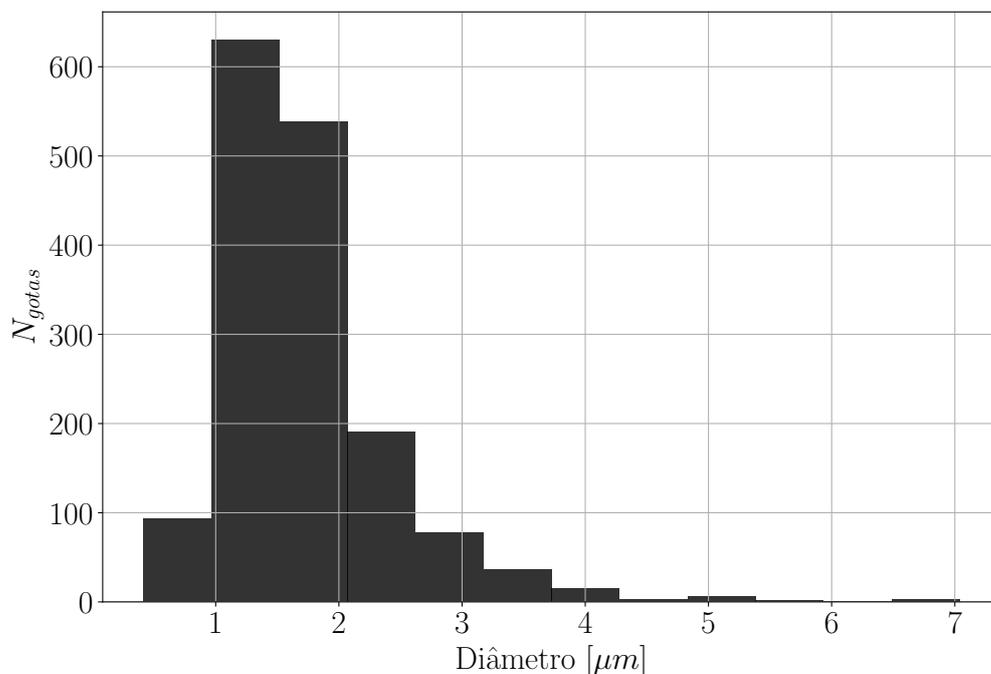


Figura B.3 – Distribuição de tamanho de gota para emulsão de razão de viscosidade de aproximadamente 5,8 e fração volumétrica de 5%. Dados estatísticos coletados: $N_{gotas} = 1596$; Diâmetro Médio = $1,7 \pm 0,1 \mu m$; Polidispersidade = 0,44.

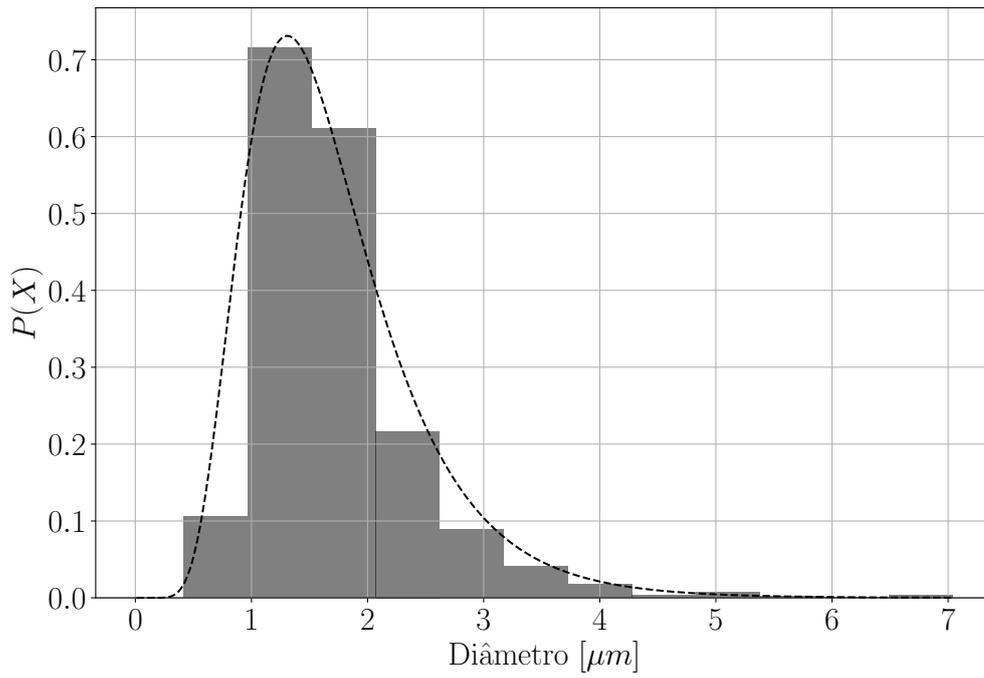


Figura B.4 – Função densidade de probabilidade associada ao histograma da Figura B.3. As linhas tracejada representam um ajuste dos dados experimentais por uma distribuição log normal (Equação 5.4) com constantes de calibração $C_1 = 1,1$ e $C_2 = 1$.

C Dados estatísticos de tamanho de cadeia de gotas polares.

Os resultados apresentados aqui são de distribuição de tamanho de cadeia de gotas polares para outras intensidades mais intensas de campo magnético externo.

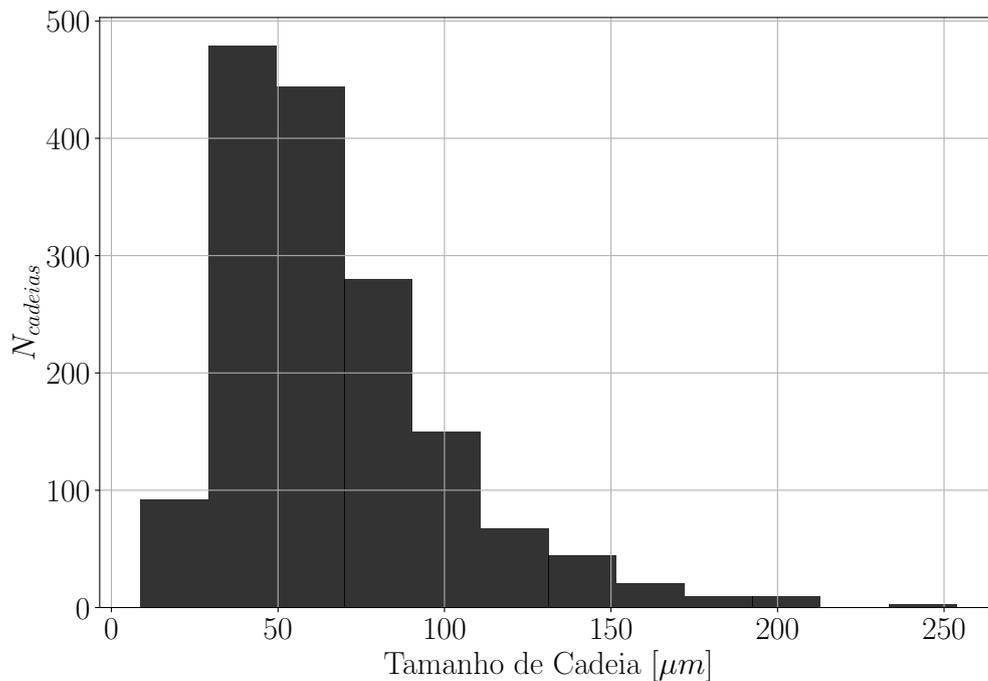


Figura C.1 – *Histograma da distribuição de tamanho de cadeias para emulsão de gotas magnéticas com $\lambda = 7,8$, $\phi = 0,05$, na presença de um campo externo de intensidade 209 Gauss. Características da microestrutura: $N_{cadeias}=1602$, Tamanho Médio = $66,98 \pm 6,50 \mu m$ com polidispersidade de 0,5.*

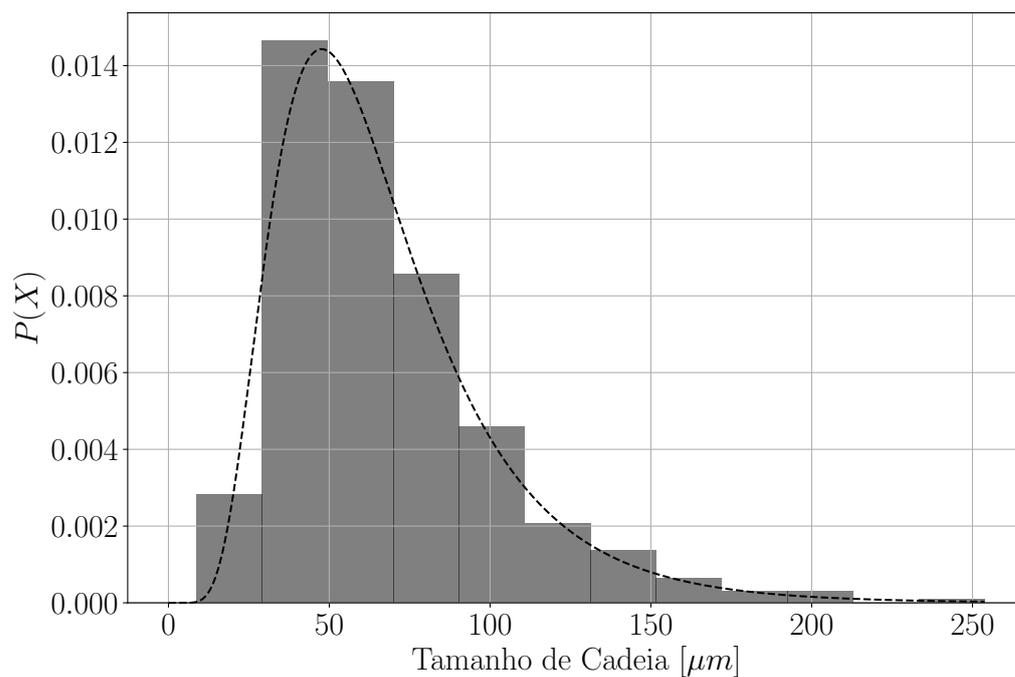


Figura C.2 – Função densidade de probabilidade associada ao histograma da Figura C.1. As linhas tracejada representam um ajuste dos dados experimentais por uma distribuição log normal (Equação 5.4) com constantes de calibração $C_1 = 0,9$ e $C_2 = 1$. É importante destacar que cadeias com comprimento em torno de $10\mu m$ ou com um número de gotas em torno de 3 apresentam a maior probabilidade de ocorrência com campo de 209 Gauss.

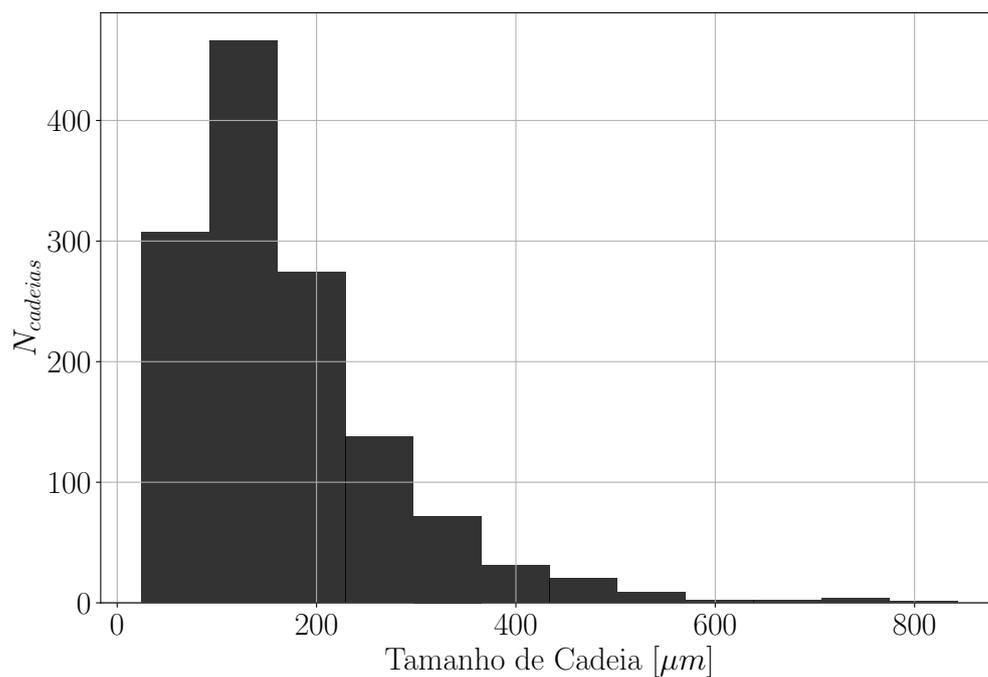


Figura C.3 – *Histograma da distribuição de tamanho de cadeias para emulsão de gotas magnéticas com $\lambda = 8$, $\phi = 0,05$, na presença de um campo externo de intensidade de 1945 Gauss. Características da microestrutura: $N_{cadeias} = 1326$; Tamanho médio = $169,6 \pm 2,5 \mu m$; Polidispersidade = 0,62.*

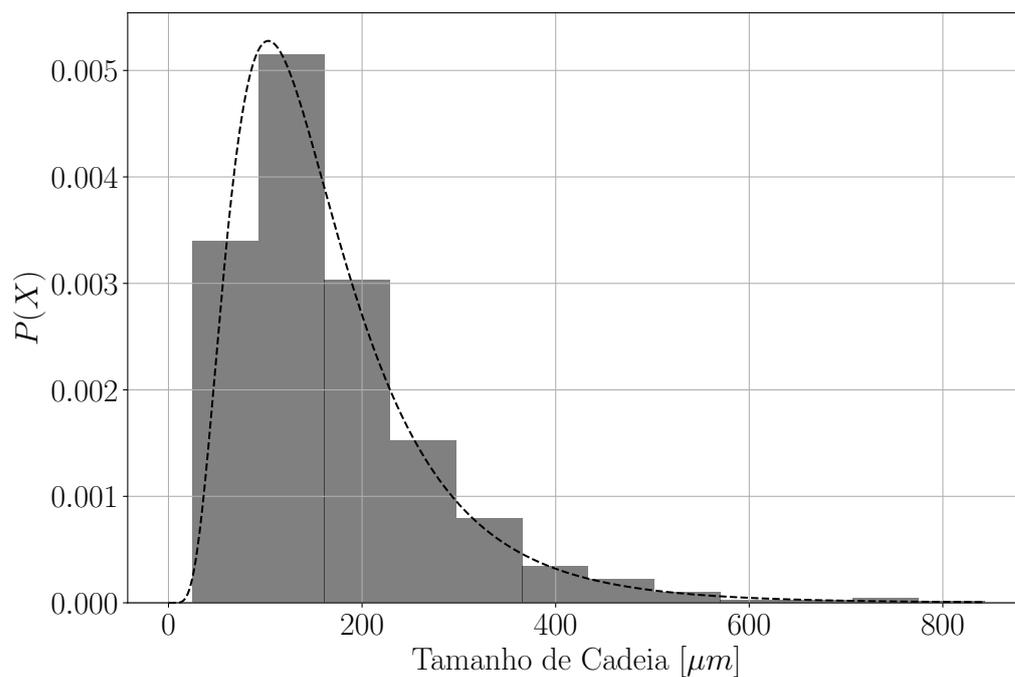


Figura C.4 – Função densidade de probabilidade associada ao histograma da Figura C.3. As linhas tracejada representam um ajuste dos dados experimentais por uma distribuição log normal (Equação 5.4) com constantes de calibração $C_1 = 0,92$ e $C_2 = 1$. É importante destacar que cadeias com comprimento em torno de $150\mu m$ ou com um número de gotas em torno de 47 apresentam a maior probabilidade de ocorrência com campo de 1945 Gauss.

D Resultados de viscosidade.

Tabela 9 – Dados gerais de viscosidade.

Viscosidade do ferrofluido EFH3 a 25°C [cP]	10,9±0,5		
Viscosidade do fluido base [cP]	7,6±0,2	1,884±0,009	1,4±0,2
Razão de viscosidade (λ)	1,4±0,1	5,8±0,3	7,8±1,5
Viscosidade efetiva de Taylo [cP]	8,3±0,2	2,10±0,01	1,6±0,2
Viscosidade da emulsão [cP]	12,8±0,4	2,3±0,3	1,29±0,06

E Número de capilaridade magnético.

Tabela 10 – Relação de campo magnético aplicado à amostra e número de capilaridade magnético (C_{am}).

Corrente [A]	Campo Magnético (B) [T]	C_{am} ($\lambda = 1,4$)	C_{am} ($\lambda = 5,8$)	C_{am} ($\lambda = 7,8$)
0,2	$6,31 \times 10^{-2}$	0,1	0,1	0,3
0,3	$9,83 \times 10^{-2}$	0,2	0,2	0,4
0,4	$1,36 \times 10^{-1}$	0,3	0,3	0,6
0,5	$1,76 \times 10^{-1}$	0,4	0,4	0,7

F Resultados de cisalhamento simples

Os resultados que seguem são de cisalhamento simples para intensidades de campo magnético externo não apresentados na Seção 6.1.2.

F.1 Razão de viscosidade de 1,4

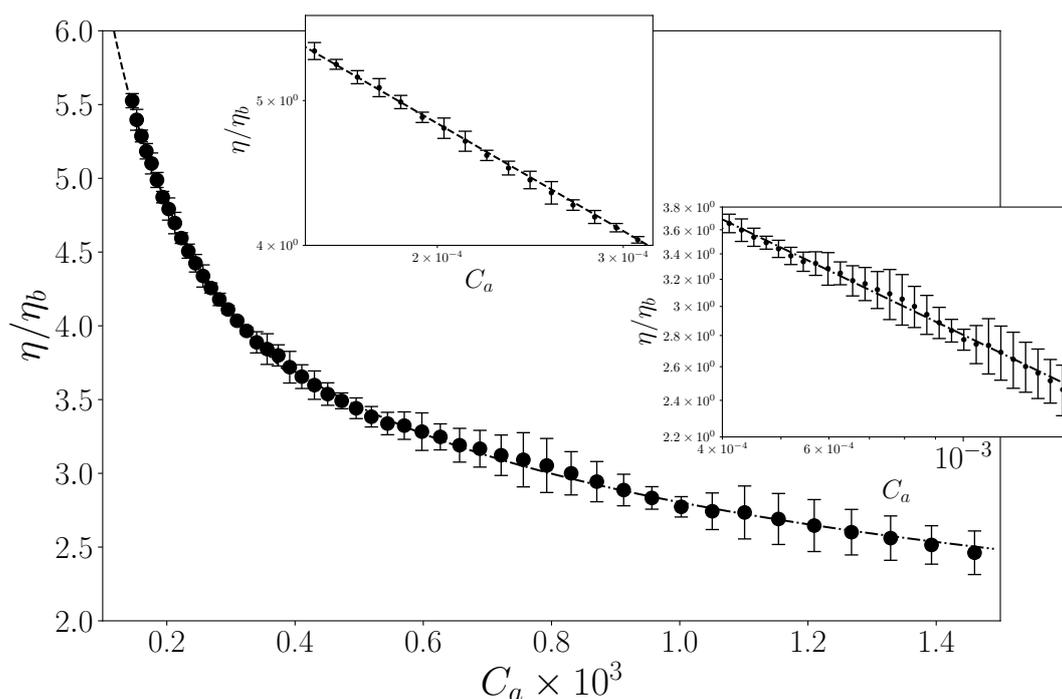


Figura F.1 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{am} = 0,1$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é de $\lambda = 1,4$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Os encartes destacam, em escala logarítmica, dois ajustes do modelo de potência (Equação 2.4). O primeiro à direita apresenta o ajuste (linha tracejada) para os dados experimentais até um C_a de aproximadamente 3×10^4 , cuja equação de ajuste é dada por: $\tilde{\eta} = KC_a^m$, sendo $K = 1,4$ e $m = -2/5$. O segundo encarte destaca o ajuste (linha traço ponto) para os parâmetros: $K = 3,5$ e $m = -3/10$.

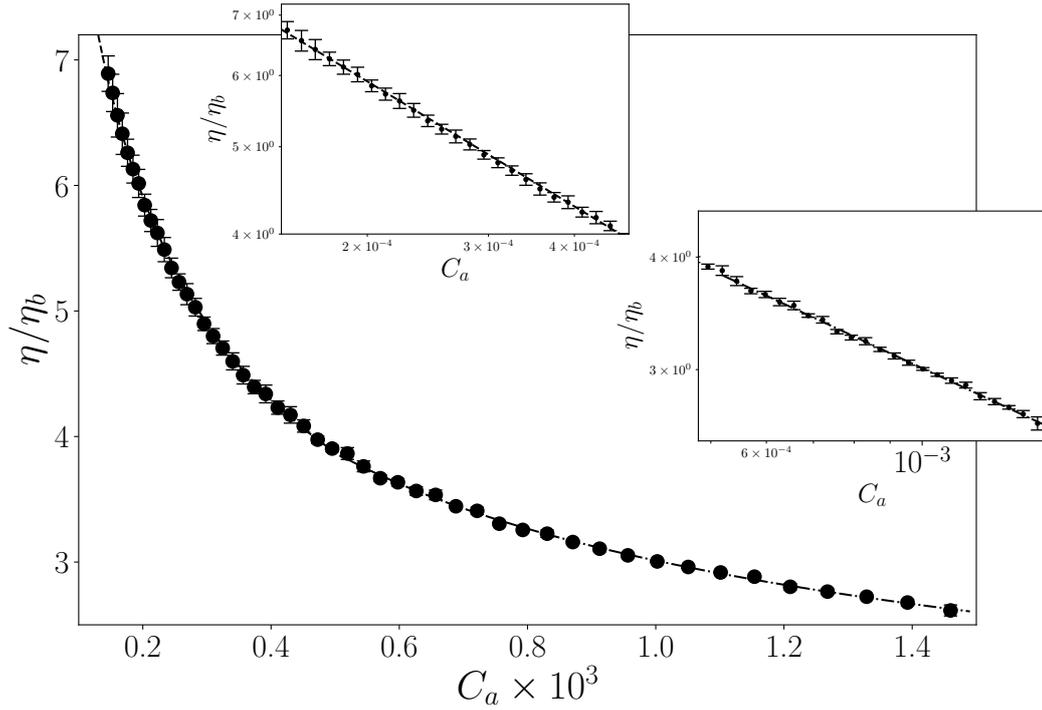


Figura F.2 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,3$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é $\lambda = 1,4$ e a fracção volumétrica $\phi = 5\%$. Os encartes destacam, em escala logarítmica, dois ajustes do modelo de potência (Equação 2.4). O primeiro à direita apresenta o ajuste (linha tracejada) para os dados experimentais até um C_a de aproximadamente 4×10^{-4} , cuja equação de ajuste é dada por: $\tilde{\eta} = K C_a^m$, sendo $K = 1,2 \times 10^{-1}$ e $m = -23/5$. O segundo encarte destaca o ajuste (linha traço ponto) para os parâmetros: $K = 2,5 \times 10^{-1}$ e $m = -9/25$

F.2 Razão de viscosidade de 5,8

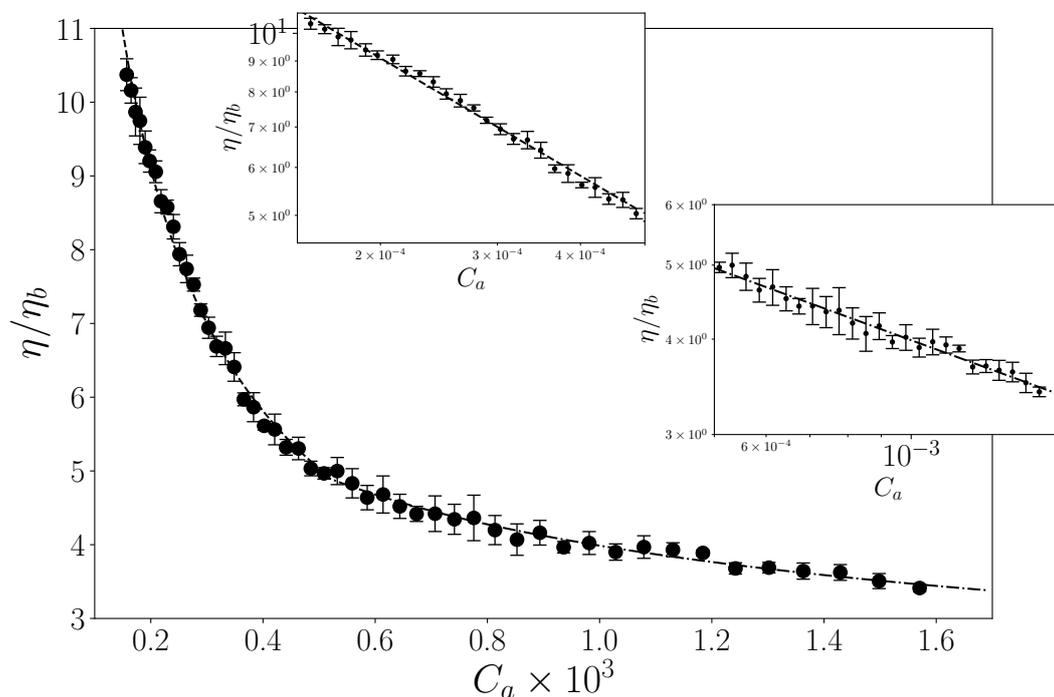


Figura F.3 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,21$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão foi $\lambda = 5,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Os encartes destacam, em escala logarítmica, dois ajustes do modelo de potência $\tilde{\eta} = KC_a^m$ (Equação 2.4). O primeiro à direita apresenta o ajuste (linha tracejada) para os dados experimentais até um C_a de aproximadamente 3×10^{-4} . São os parâmetros de ajuste: $K = 3,7 \times 10^{-2}$ e $m = -16/25$. O segundo encarte destaca o ajuste (linha traço-ponto) para o restante dos pontos. São os parâmetros: $K = 4,6 \times 10^{-1}$ e $m = -31/100$.

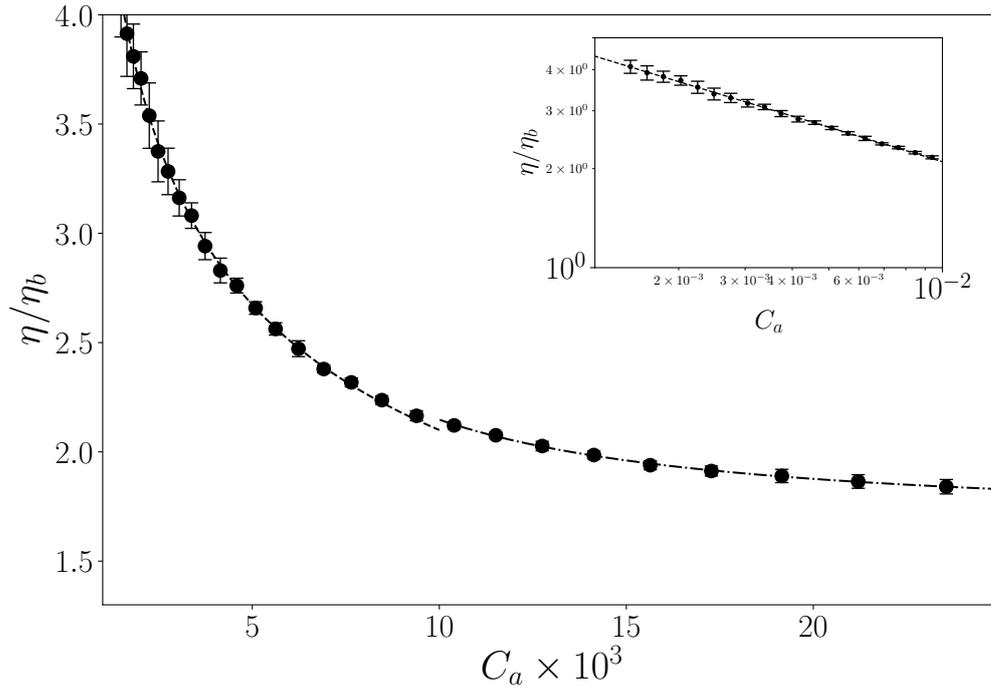


Figura F.4 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,21$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 10^3 a 10^4 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão foi de $\lambda = 5,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. O encarte destaca, em escala logarítmica, os pontos experimentais na faixa do número de capilaridade hidrodinâmico entre 1 a 5×10^{-3} e linha tracejada representa uma equação de ajuste pelo modelo de potência $\tilde{\eta} = KC_a^m$ (Equação 2.4), cujos parâmetros são: $K = 4,2 \times 10^{-1}$ e $m = -7/50$. A linha traço ponto representa um ajuste aos pontos experimentais usando-se o modelo de (SISKO, 1958) ($\tilde{\eta} = \tilde{\eta}_\infty + KC_a^m$) a partir de $C_a \times 10^3 = 5$. São os parâmetros de ajuste: $\tilde{\eta}_\infty = 1,7$, $K = 1,3 \times 10^{-3}$ e $m = -13/10$.

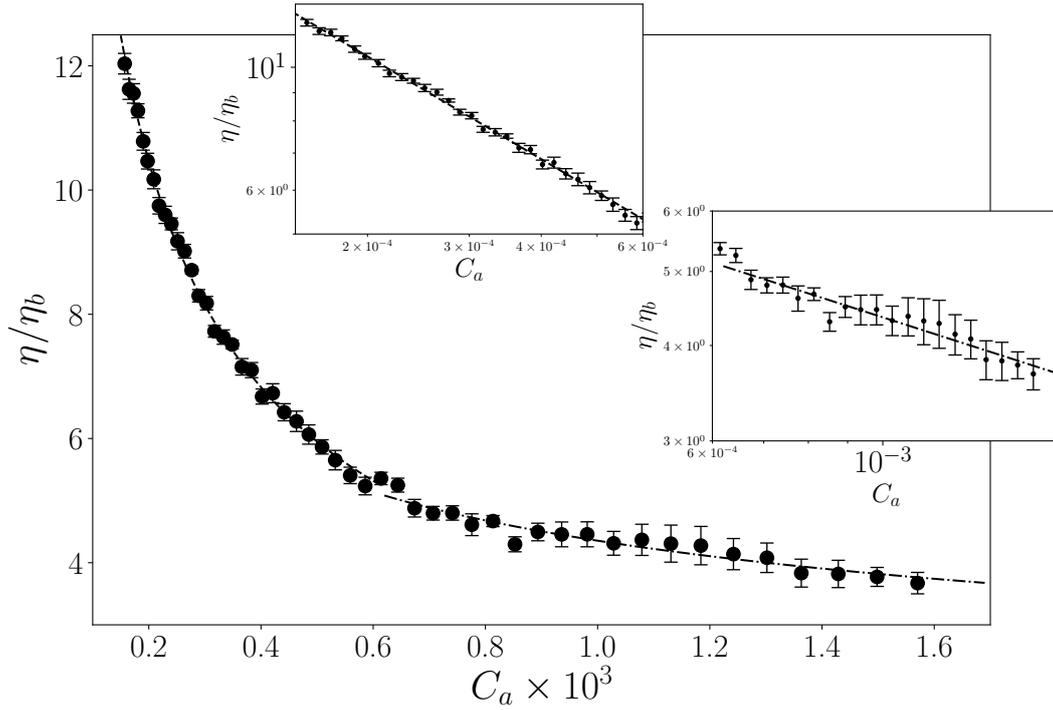


Figura F.5 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,28$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão foi $\lambda = 5,8$ e a fracção volumétrica $\phi = 5\%$. Os encartes destacam, em escala logarítmica, dois ajustes do modelo de potência $\tilde{\eta} = KC_a^m$ (Equação 2.4). O primeiro à direita apresenta o ajuste (linha tracejada) para os dados experimentais até um C_a de aproximadamente 4×10^{-4} . São os parâmetros de ajuste: $K = 1,2 \times 10^{-1}$ e $m = -23/5$. O segundo encarte destaca o ajuste (linha traço ponto) para o restante dos pontos. São os parâmetros: $K = 2,5 \times 10^{-1}$ e $m = -9/25$.

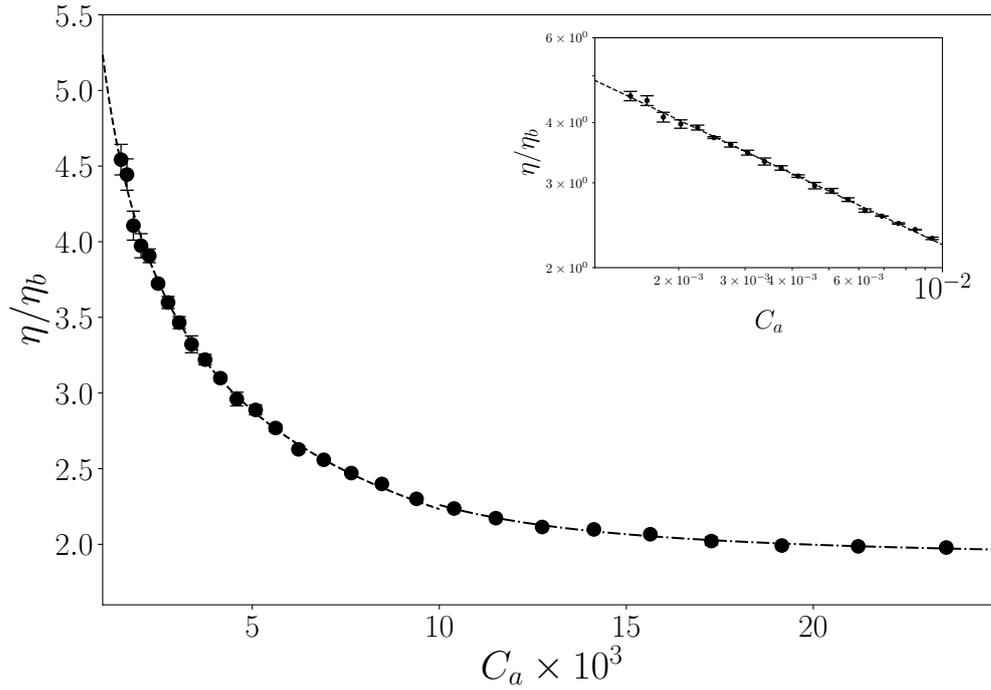


Figura F.6 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,28$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 10^3 a 10^4 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão foi de $\lambda = 5,8$ e a fracção volumétrica $\phi = 5\%$. O encarte destaca, em escala logarítmica, os pontos experimentais na faixa do número de capilaridade hidrodinâmico entre 1 a 5×10^{-3} e linha tracejada representa uma equação de ajuste pelo modelo de potência $\tilde{\eta} = KC_a^m$ (Equação 2.4). Os parâmetros de ajuste são: $K = 4 \times 10^{-1}$ e $m = -37/10$. A linha traço ponto representa um ajuste aos pontos experimentais usando-se o modelo de (SISKO, 1958) ($\tilde{\eta} = \tilde{\eta}_\infty + KC_a^m$) a partir de $C_a \times 10^3 = 5$. São os parâmetros de ajuste: $\tilde{\eta}_\infty = 1,9$, $K = 4,4 \times 10^{-5}$ $m = -19/10$.

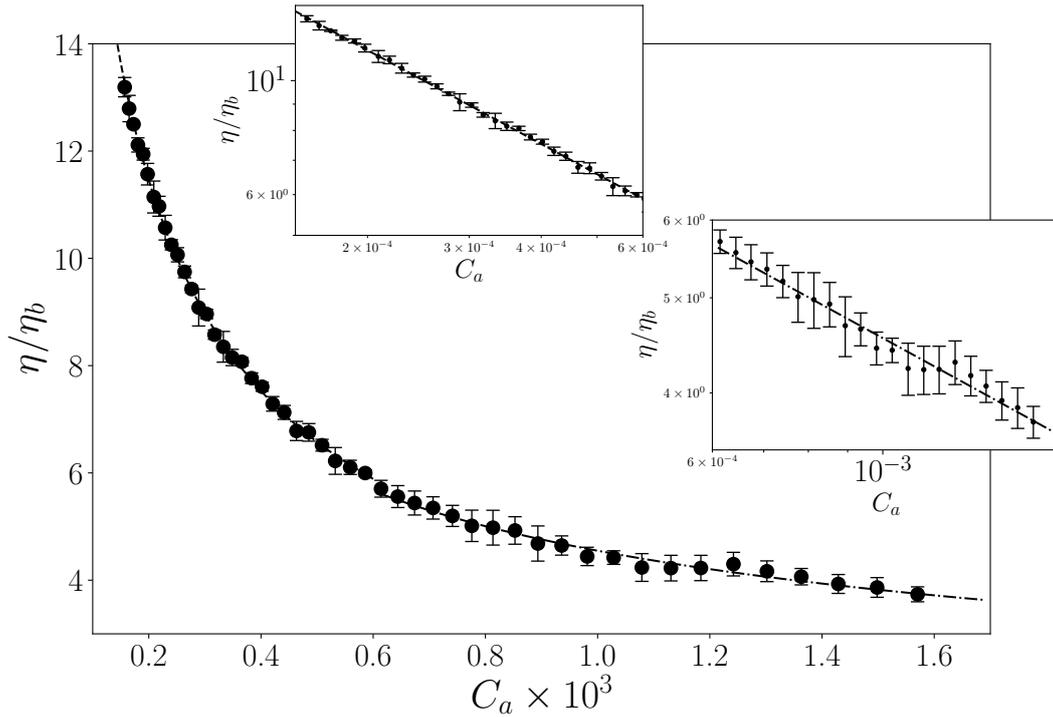


Figura F.7 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmica na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,34$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão foi $\lambda = 5,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Os encartes destacam, em escala logarítmica, dois ajustes do modelo de potência $\tilde{\eta} = KC_a^m$ (Equação 2.4). O primeiro à direita apresenta o ajuste (linha tracejada) para os dados experimentais até um C_a de aproximadamente 4×10^{-4} . São os parâmetros: $K = 1,4 \times 10^{-1}$ e $m = -9/20$. O segundo encarte destaca o ajuste (linha traço ponto) para o restante dos pontos. Os parâmetros são: $K = 3,6 \times 10^{-1}$ e $m = -8/25$.

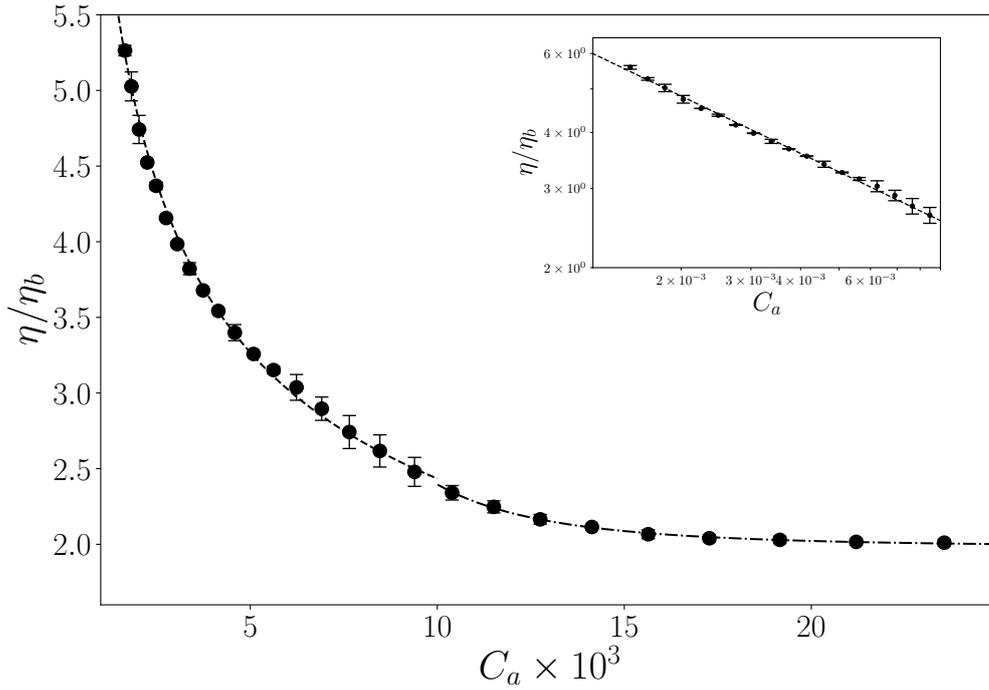


Figura F.8 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,34$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 10^3 a 10^4 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão foi de $\lambda = 5,8$ e a fracção volumétrica $\phi = 5\%$. O encarte destaca, em escala logarítmica, os pontos experimentais na faixa do número de capilaridade hidrodinâmico entre 1 a 5×10^{-3} e linha tracejada representa uma equação de ajuste pelo modelo de potência $\tilde{\eta} = KC_a^m$ (Equação 2.4). São os parâmetros de ajuste: $K = 3,4 \times 10^{-1}$ e $m = -21/50$. A linha traço ponto representa um ajuste aos pontos experimentais usando-se o modelo de (SISKO, 1958) ($\tilde{\eta} = \tilde{\eta}_\infty + KC_a^m$) a partir de $C_a \times 10^3 = 10$, sendo os parâmetros: $\tilde{\eta}_\infty = 2$; $k = 7,23 \times 10^{-8}$ e $m = -17/50$.

F.3 Razão de viscosidade de 7,8

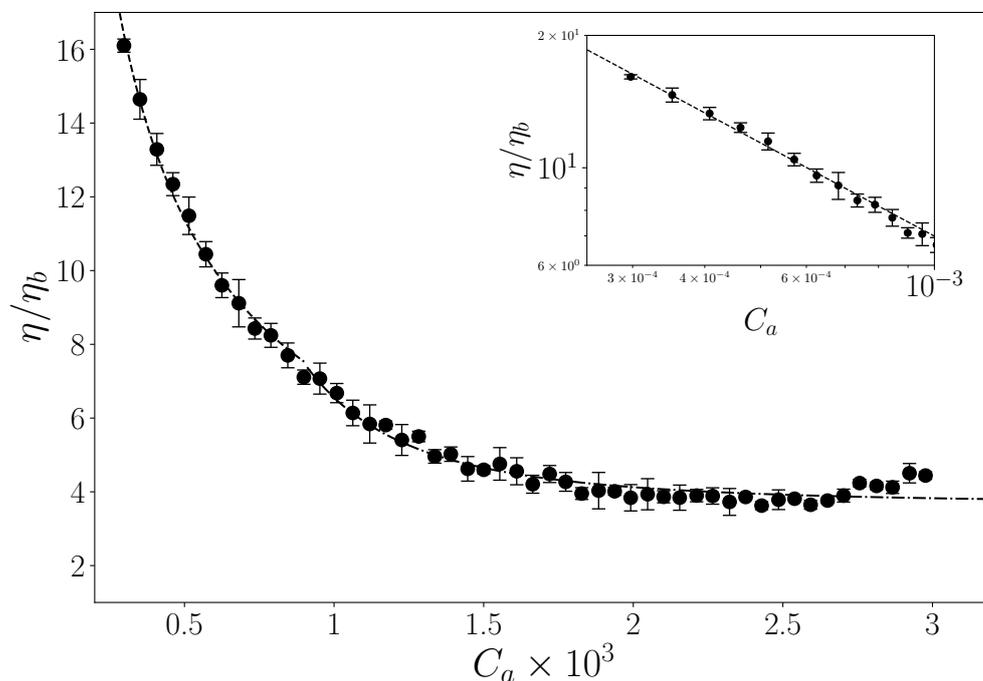


Figura F.9 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{am} = 0,60$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é $\lambda = 7,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Linha tracejada representa uma curva de potência (Equação 2.4) ajustada aos dados experimentais até um $C_a \times 10^3 = 0,4$. O encarte, em escala logarítmica, destaca esse ajuste, sendo os parâmetros: $K = 5,4 \times 10^{-2}$ e $m = -7/10$. Linha traço-ponto representa a curva de ajuste pelo modelo de (SISKO, 1958) a partir de $C_a \times 10^3 = 0,4$, sendo os parâmetros: $\tilde{\eta}_\infty = 3,7$; $K = 2,9 \times 10^{-8}$ e $m = -27/100$.

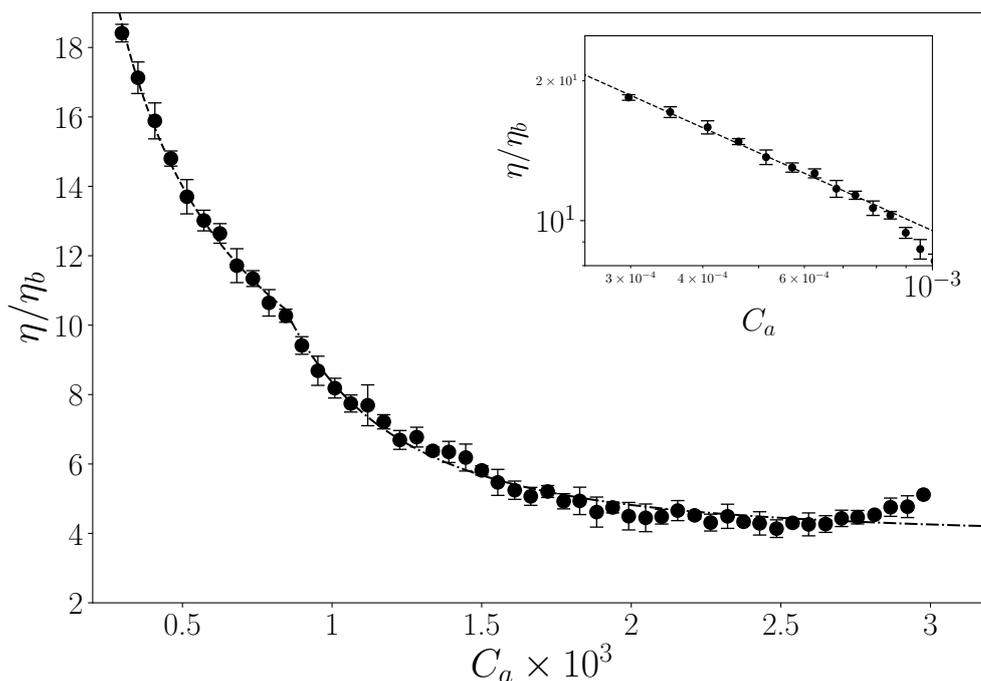


Figura F.10 – ● - Viscosidade adimensional da emulsão em função do número de capilaridade hidrodinâmico na presença de um campo magnético correspondendo a um $C_{a_m} = 0,72$. As taxas de cisalhamento usadas para cálculo de C_a variaram de 100 a 1000 s^{-1} . A razão de viscosidade da emulsão é $\lambda = 7,8$ e a fração volumétrica $\phi = 5\%$. Linha tracejada representa uma curva de potência (Equação 2.4) ajustada aos dados experimentais até um $C_a \times 10^3 = 0,4$. O encarte, em escala logarítmica, destaca esse ajuste, sendo os parâmetros: $K = 2 \times 10^{-1}$ e $m = -14/25$. Linha traço-ponto representa a curva de ajuste pelo modelo de (SISKO, 1958) a partir de $C_a \times 10^3 = 0,4$, sendo os parâmetros: $\tilde{\eta}_\infty = 3,9$; $K = 7,7 \times 10^{-7}$ e $m = -11/50$.

G Outros resultados de cisalhamento oscilatório.

Os resultados aqui apresentados também são somente para razão de viscosidade de 7,8.

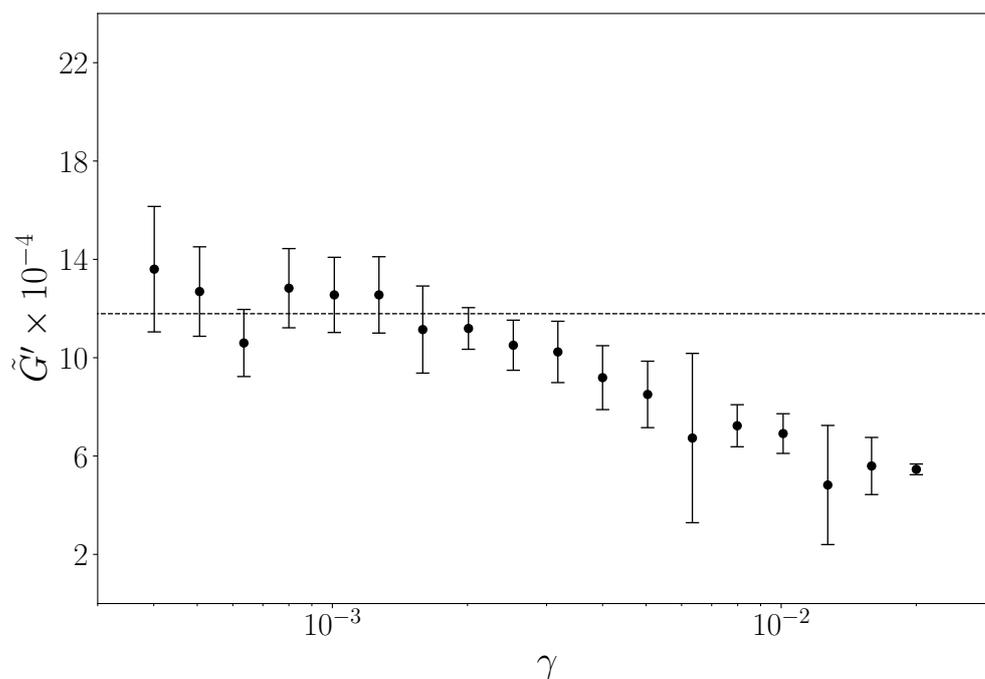


Figura G.1 – Módulo elástico adimensional (\tilde{G}') em função da deformação angular para emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 7,8$ e fração volumétrica $\phi = 5\%$. Regime de capilaridade magnético igual a 0,4. Realização com frequência fixa de $10s^{-1}$. Linha tracejada representa o regime linear (\tilde{G}' independente de γ).

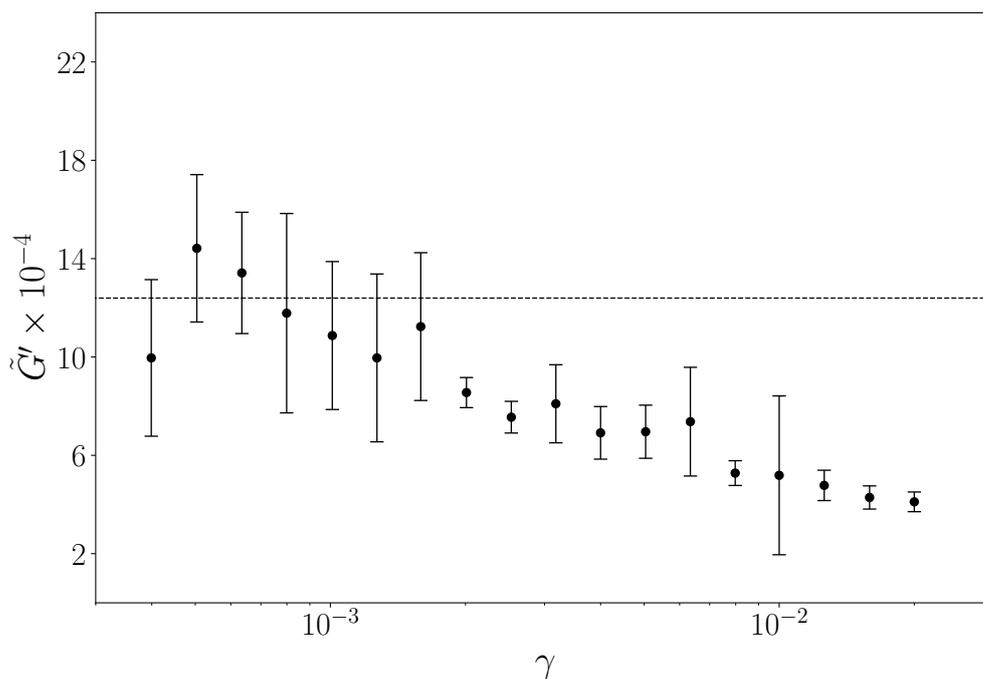


Figura G.2 – *Módulo elástico adimensional (\tilde{G}') em função da deformação angular para emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 7,8$ e fração volumétrica $\phi = 5\%$. Regime de capilaridade magnético igual a $0,6$. Realização com frequência fixa de $10s^{-1}$. Linha tracejada representa o regime linear (\tilde{G}' independente de γ).*

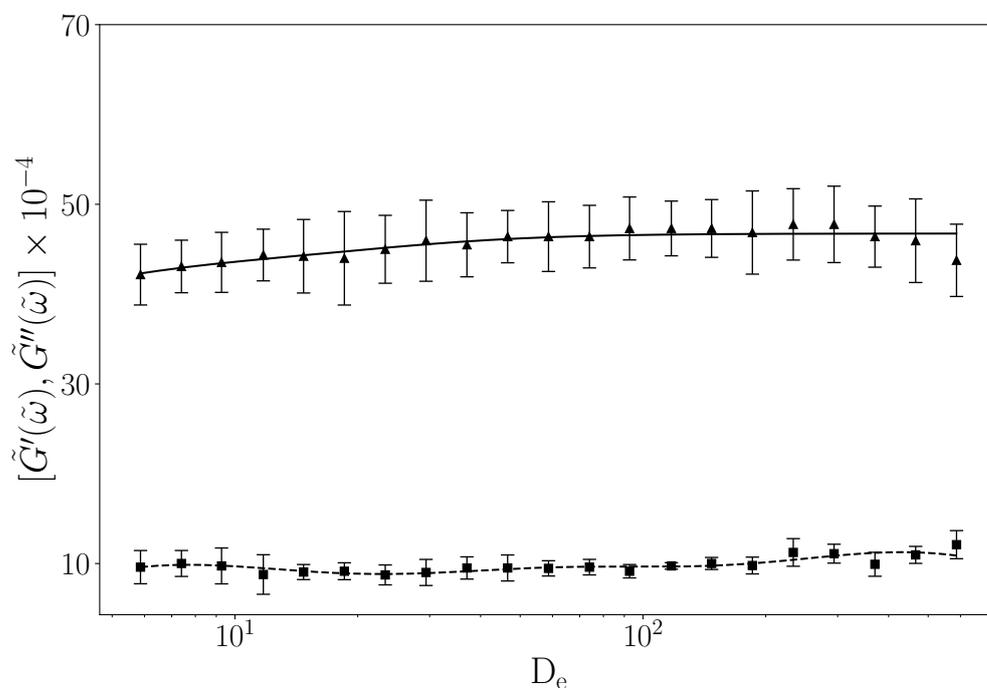


Figura G.3 – *▲ - Módulo elástico adimensional (\tilde{G}'). ■ - Módulo viscoso adimensional (\tilde{G}''). Ambos em função do número de Deborah (D_e). Regime para número de capilaridade magnético de $0,4$. Emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica de gotas de $\phi = 5\%$. Curva sólida ajustada pela equação (6.7), enquanto a tracejada é um ajuste pela equação (6.8).*

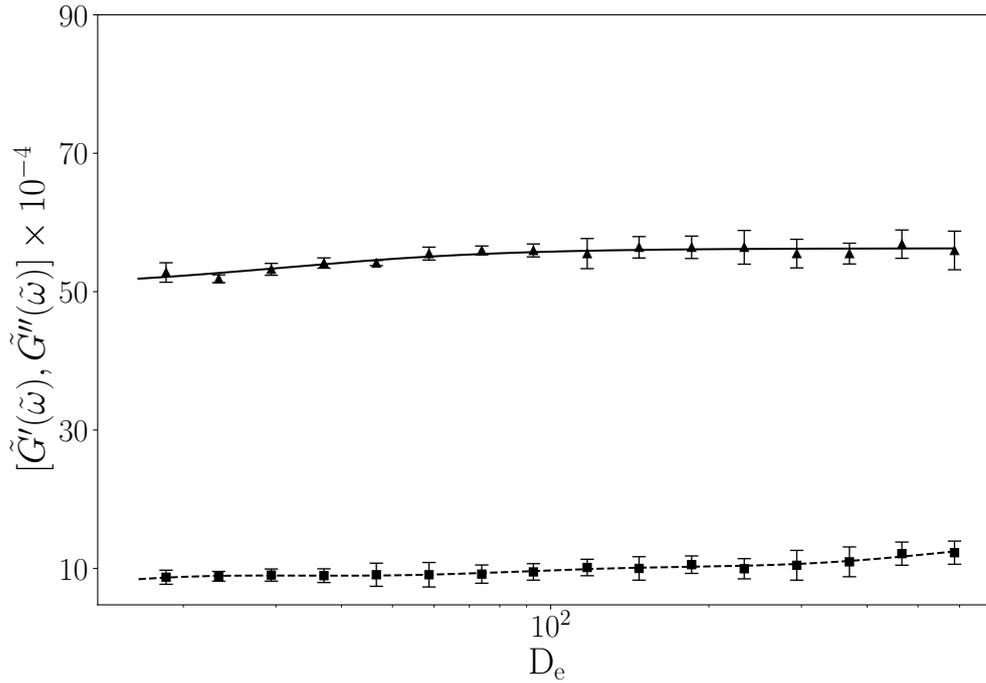


Figura G.4 – ▲ - Módulo elástico adimensional (\tilde{G}'). ■ - Módulo viscoso adimensional (\tilde{G}''). Ambos em função do número de Deborah (D_e). Regime para número de capilaridade magnético de 0,6. Emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica de gotas de $\phi = 5\%$. Curva sólida ajustada pela equação (6.7), enquanto a tracejada é um ajuste pela Equação (6.8).

Tabela 11 – Parâmetros de ajuste para módulo elástico (\tilde{G}') modelando a emulsão sob ação de campo magnético como fluido de Maxwell. Tempo de relaxação principal escolhido como parâmetro característico igual a 58,7 segundos.

Número de Capilaridade Magnético (C_{am})	Módulo elástico de cisalhamento (\tilde{G}'_o)	Elementos de Maxwell	$\tilde{\eta}_j$	$\tilde{\alpha}_j$
0,3	$1,3 \times 10^5$	1	209,7	$1,8 \times 10^{-2}$
		2	2401,7	$6,9 \times 10^{-2}$
		3	288,2	$1,6 \times 10^{-3}$
0,4	$3,4 \times 10^5$	1	$3,5 \times 10^4$	$3,7 \times 10^{-1}$
		2	1317,8	$4,4 \times 10^{-2}$
		3	604	$3,8 \times 10^{-1}$
0,6	$4,9 \times 10^5$	1	$1,1 \times 10^5$	14,7
		2	$1,1 \times 10^5$	14,6
		3	1866,26	$3,2 \times 10^{-2}$
0,7	$7,7 \times 10^5$	1	$5,7 \times 10^{-4}$	1,3
		2	247,7	$3,2 \times 10^{-3}$
		3	2×10^{-5}	1,2

Tabela 12 – Parâmetros de ajuste para módulo viscoso (\tilde{G}'') modelando a emulsão sob ação de campo magnético como fluido de Maxwell. Tempo de relaxação principal escolhido como parâmetro característico igual a 58,7 segundos.

Número de Capilaridade Magnético (C_{am})	Elemento de Maxwell	$\tilde{\eta}_j$	$\tilde{\alpha}_j$
0,3	1	100,8	$5,6 \times 10^{-4}$
	2	692,7	$1,2 \times 10^{-2}$
	3	8142,4	$1,3 \times 10^{-1}$
0,4	1	$2,6 \times 10^4$	$1,6 \times 10^{-1}$
	2	1857,6	$1,6 \times 10^{-2}$
	3	371	$1,9 \times 10^{-3}$
0,6	1	842,1	$7,6 \times 10^{-3}$
	2	205,9	$8,5 \times 10^{-4}$
	3	7579,7	$5,6 \times 10^{-2}$
0,7	1	744,4	$8,6 \times 10^{-3}$
	2	221,9	1×10^{-3}
	3	7123,5	$6,3 \times 10^{-2}$

H Outros resultados de cisalhamento do tipo impulso.

Ressalta-se que os resultados a seguir são somente para razão de viscosidade de 7,8.

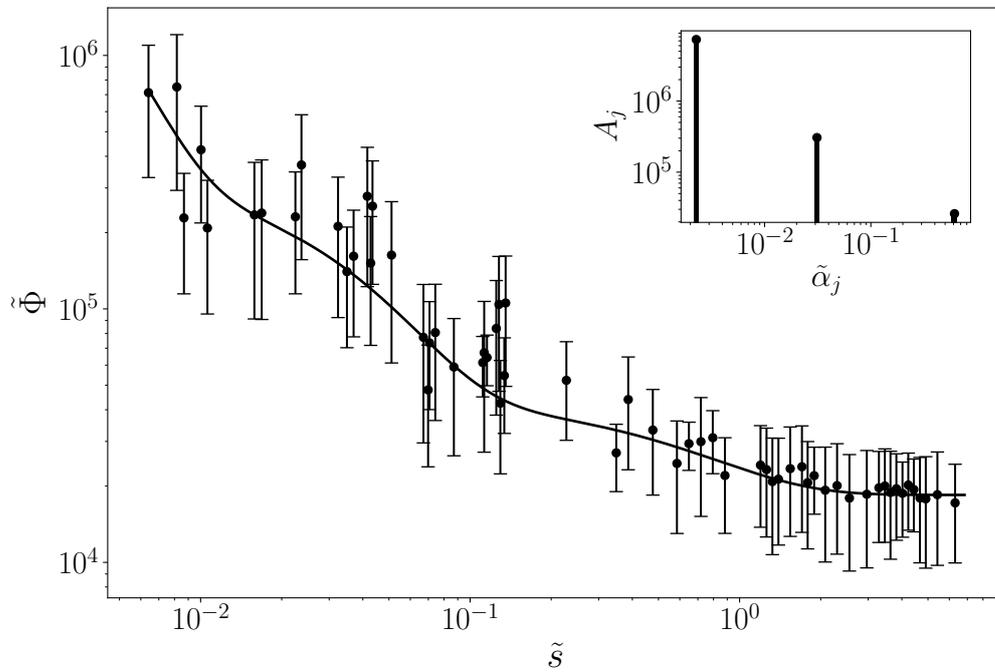


Figura H.1 – Função relaxação de tensão adimensional ($\tilde{\Phi}$) versus da diferença temporal adimensional (\tilde{s}) para emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica $\phi = 5\%$. Regime de capilaridade magnético igual a $0,4$. A curva cheia representa o ajuste dos pontos experimentais pelo modelo de Maxwell generalizado conforme a equação (6.9). No encarte é apresentado o espectro de tempos de relaxação com as amplitudes de tensão adimensionais ($A_j = \tilde{\eta}_j / \tilde{\alpha}_j$) em função dos respectivos tempos de relaxação ($\tilde{\alpha}_j$), cujos valores estão detalhados na Tabela 7.

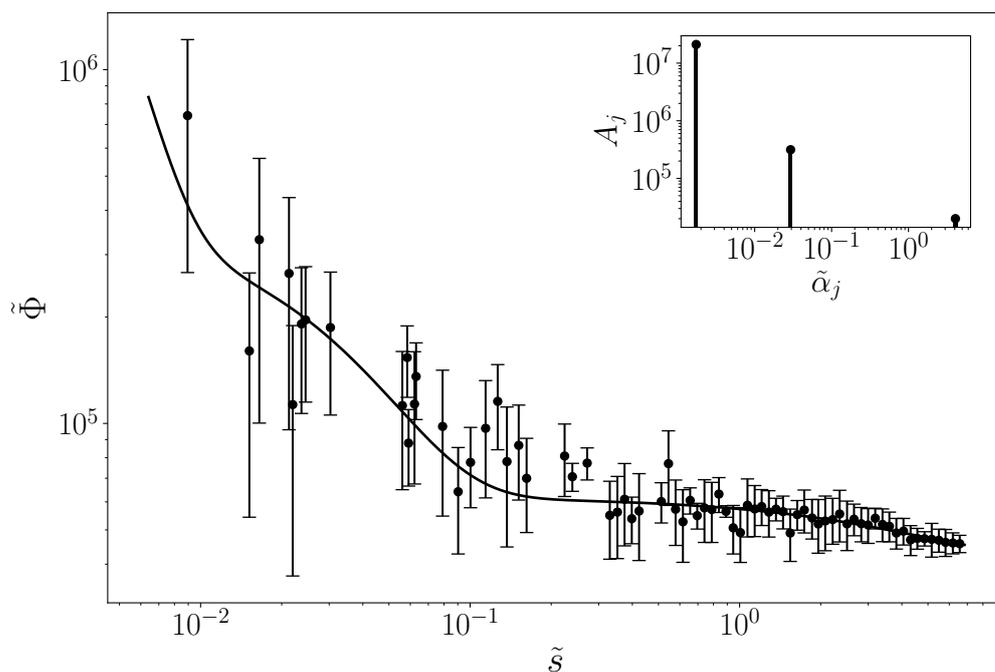


Figura H.2 – Função relaxação de tensão adimensional ($\tilde{\Phi}$) versus da diferença temporal adimensional (\tilde{s}) para emulsão com razão de viscosidade $\lambda = 8$ e fração volumétrica $\phi = 5\%$. Regime de capilaridade magnético igual a 0,6. A curva cheia representa o ajuste dos pontos experimentais pelo modelo de Maxwell generalizado conforme a equação (6.9). No encarte é apresentado o espectro de tempos de relaxação com as amplitudes de tensão adimensionais ($A_j = \tilde{\eta}_j / \tilde{\alpha}_j$) em função dos respectivos tempos de relaxação ($\tilde{\alpha}_j$), cujos valores estão detalhados na Tabela 7.