



PROJETO DE GRADUAÇÃO

***CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E
REOLÓGICA DE EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA EM
CISALHAMENTO***

Por,
Vanessa Oliveira de Souza e Silva

Brasília, 29 de Junho de 2011.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECANICA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

PROJETO DE GRADUAÇÃO

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E REOLÓGICA DE EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA EM CISALHAMENTO

POR,

Vanessa Oliveira de Souza e Silva

Relatório submetido como requisito parcial para obtenção
do grau de Engenheira Mecânica.

Banca Examinadora

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

Prof. José Luiz A. da F. Rodrigues, UnB/ ENM

Prof. Rafael Gabler Gontijo, UnB/ ENM

Brasília, 29 de Junho de 2011.

RESUMO

O presente projeto estuda, por experimentos de reometria, o comportamento reológico de emulsões óleo/água de diferentes frações volumétricas, preparada no laboratório do Grupo Vortex pela aluna, com o intuito de avaliar a sua aplicabilidade como um protótipo do sangue. O plasma apresenta viscosidade muito próxima à da água e a alta razão de viscosidade entre o óleo e a água faz que a deformação das gotas da emulsão seja próxima à das células do sangue quando submetido a diferentes tipos de cisalhamento. Diferentes frações volumétricas da emulsão simulam os diferentes hematócritos nos diferentes vasos da circulação sanguínea. Para melhor explicar a resposta macroscópica, fez-se um estudo da microestrutura das gotas por meio de microscopia óptica.

ABSTRACT

This project studies, by rheometry, the rheological behavior of oil/water emulsions with different volume fractions, prepared at the Group Vortex Lab, in order to evaluate its applicability as a prototype of the blood. The plasma has a viscosity very similar to water and the high viscosity ratio between oil and water causes the deformation of the emulsion droplets to be similar to that of blood cells, when subjected to different types of shear. Different volume fractions of the emulsion simulate the different hematocrit throughout vessels in the blood network. To explain better the macroscopic response, the microstructure of the droplets was studied by optical microscopy.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.1. OBJETIVOS	10
1.1.1. Objetivos Específicos.....	10
2 REOLOGIA	12
2.1. EQUAÇÕES GOVERNANTES DA REOLOGIA.....	12
2.2. FLUIDOS NEWTONIANOS	14
2.3. FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS	15
3 SANGUE	18
3.1. GLÓBULOS VERMELHOS.....	20
3.2. GLÓBULOS BRANCOS	22
3.3. PLAQUETAS	23
3.4. PLASMA	23
3.5. REOLOGIA DO SANGUE	24
4 EMULSÕES	28
5 METODOLOGIA	30
5.1. PREPARAÇÃO DE EMULSÕES	30
5.2. APARATO DE CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA	35
5.3. APARATO DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	40
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
6.1. CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS-BASE	42
6.2. VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO	43
6.3. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	47
6.4. VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CAPILARIDADE.....	51
6.5. DEPENDÊNCIA DA VISCOSIDADE COM A FRAÇÃO VOLUMÉTRICA	52
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1: Cisalhamento simples entre duas placas	14
Figura 2. 2: Comportamento de um fluido viscoso seguindo o modelo “Power Law”. (a) Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, (b) Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento.	16
Figura 3. 1: Componentes do sangue.....	19
Figura 3. 2: Dimensões de glóbulos vermelhos não deformados	21
Figura 3. 3: Glóbulo Branco em contraste com Glóbulos Vermelhos	22
Figura 3. 4: Micrografia do escoamento do sangue em um microvaso real (Carvalho, 2008).	26
Figura 3. 5: Pressão sanguínea nos diferentes vasos do sistema circulatório	27
Figura 5. 1: Distribuição dos três tipos de moléculas numa emulsão tipo óleo-água. (a) moléculas com grupo não polar mais forte – lipossolúveis; (b) moléculas com grupos polares e apolares de igual força; (c) moléculas com um forte grupo polar – hidrossolúveis.	31
Figura 5. 2: (a) Agitador mecânico; (b) Chapa aquecedora.	34
Figura 5. 3: Bancada do viscosímetro.....	35
Figura 5. 5: Couette Flow	36
Figura 5. 6: Bancada de Reometria: (a) Reômetro; (b) Filtros de ar; (c) Compressor médico-odontológico; (d) Banho térmico.	38
Figura 5. 7: Reômetro rotacional de placas paralelas	39
Figura 5. 8: Bancada de microscopia óptica. (a) Microscópio Óptico Olympus; (b) Tela típica do software AnalySIS.	40
Figura 6. 1: Dependência da viscosidade da água destilada (a) com a taxa de cisalhamento (b) com o tempo.	42
Figura 6. 2: Dependência da viscosidade do óleo mineral (a) com a taxa de cisalhamento (b) com o tempo.	43
Figura 6. 3: Viscosidade em função do tempo para $\phi=0.10$	44
Figura 6. 4: Figura 1: Viscosidade em função do tempo para $\phi=0.50$	44
Figura 6. 5: $\phi=0.50$. (a) poucos segundos após a homogeneização; (b) 5min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 20 min; (f) 25 min; (g) 30 min.....	45

Figura 6. 6: $\phi=0.10$. (a) poucos segundos após a homogeneização; (b) 5min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 20 min; (f) 25 min; (g) 30 min.....	46
Figura 6. 7: Imagens obtidas pelo sistema de microscopia óptica Olympus. (a) $\phi=0.10$; (b) $\phi=0.30$, utilizando combinação de lentes para um aumento de 500 vezes; e (c) $\phi=0.50$, aumento de 200 vezes. ...	47
Figura 6. 8: Análise de saturação (a) da média; (b) da variância do diâmetro das gotas em função do número de amostras, para $\phi=0.1$	48
Figura 6. 9: Análise de saturação (a) da média; (b) da variância do diâmetro das gotas em função do número de amostras, para $\phi=0.3$	48
Figura 6. 10: Análise de saturação (a) da média; (b) da variância do diâmetro das gotas em função do número de amostras, para $\phi=0.5$	49
Figura 6. 11: Análise de saturação da média do diâmetro das gotas em função do número de amostras, para (a) $\phi=0.1$; e (b) $\phi=0.4$	49
Figura 6. 12: Distribuição de probabilidade do diâmetro de gotas em 20 amostras para as frações volumétricas (a) $\phi=0.10$; e (b) $\phi=0.30$ e (c) $\phi=0.50$	50
Figura 6. 13: Dependência da viscosidade com o número de capilaridade para $\phi=0.10$	51
Figura 6. 14: Dependência da viscosidade com o número de capilaridade para $\phi=0.30$	51
Figura 6. 15: Dependência da viscosidade com o número de capilaridade para $\phi=0.50$	52
Figura 6. 16: Dependência da viscosidade com a fração volumétrica, $Ca=0.01$	53
Figura 6. 17: Dependência da viscosidade com a fração volumétrica, $Ca=1$	53

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Latinos

u	Campo de velocidade
t	Tempo de escoamento
\mathbf{B}	Força de campo
\mathbf{I}	Tensor identidade
\mathbf{D}	Tensor taxa de deformação
p	Pressão mecânica
t_r	Tempo de relaxação do escoamento
t_c	Tempo convectivo do escoamento
a	Raio médio da gota
V_i	Volume da fase dispersa
V	Volume da emulsão
V_g	Volume da gota
d	Diâmetro da gota
N_g	Número de gotas
A_g	Área superficial da gota
N_t	Número de moléculas de tensoativos
p_H	Porcentagem de tensoativo hidrófilo
p_L	Porcentagem de tensoativo lipófilo
EHL	Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo
M	Massa molar
N	Constante de Avogadro
L	Torque
d_m	Diâmetro médio de gotas
S^2	Variância amostral

Símbolos Gregos

τ	Tensão de cisalhamento
Δ	Varição entre duas grandezas similares
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento

μ	Viscosidade dinâmica aparente
ρ	Massa específica
∇	Operador Nabla
σ	Tensor de tensões do escoamento
τ_0	Tensão crítica
ϕ	Fração volumétrica
σ_0	Tensão superficial
μ_g	Viscosidade aparente da gota
Ω	Velocidade angular

Grupos Adimensionais

Re	Número de Reynolds
Ca	Número de Capilaridade
De	Número de Deborah
λ	Razão de viscosidade da emulsão

Subscritos

g	Referente à gota
H	Referente ao tensoativo hidrófilo
L	Referente ao tensoativo lipófilo
i	Referente à fase dispersa
r	Referente à direção radial
z	Referente à direção axial
θ	Referente à direção tangencial

1 INTRODUÇÃO

A reologia é a ciência que estuda a deformação dos materiais em escoamento. O nome foi dado por Bingham e tem origem da palavra grega “rheo”, que significa fluxo (Oka,1981). A reologia foi criada a partir da necessidade das indústrias de caracterizar materiais complexos. Essa caracterização é feita por meio das seguintes sub-áreas: (i) reometria, que investiga o comportamento dos materiais sob cisalhamento simples; (ii) equações constitutivas, que relacionam a tensão sob o fluido com variáveis de deformação advindas da composição microestrutural; (iii) medições do comportamento do fluido em escoamentos complexos, modelada com a ajuda de simulações numéricas (Barnes *et. al.*, 1989).

Com o avanço da reologia, desenvolveu-se a bio-reologia, que é a ponte entre a reologia e a medicina ou biologia. A bio-reologia estuda os fenômenos reológicos em organismos vivos e as propriedades reológicas dos fluidos que constituem esses organismos. A grande maioria dos estudos realizados nessa área foi desenvolvida para o sangue, ou vasos sanguíneos, a chamada hemorreologia, “propriedades reológicas das células e componentes plasmáticos do sangue em escalas macroscópicas, microscópicas e submicroscópicas, e propriedades reológicas da estrutura de vasos com as quais o sangue entra em contato direto” (Copley, 1952).

No sistema circulatório, o caminho percorrido pelo sangue é composto por artérias, arteríolas, capilares, vênulas e veias. Nesse caminho há grandes variações de temperatura, pressão osmótica, taxa de cisalhamento e, na microcirculação, da resistência ao escoamento e do diâmetro do vaso, e, conseqüentemente, da viscosidade. Portanto, modelos simplificados não são suficientes para a compreensão da reologia do sangue.

O escoamento do sangue é determinado pelo gradiente de pressão nos vasos sanguíneos e pela vazão do sangue. A variação de pressão do sangue é inversamente proporcional à vazão, em determinadas condições, obedecendo à Lei de Poiseuille. O fluxo de sangue adequado requer um gradiente de pressão suficiente através dos tecidos, que é gerado pelo coração. Medições diretas do gradiente de pressão, ou seja, indiretamente da tensão de cisalhamento da parede, em microvasos são escassa, pois requerem duas micropipetas em um segmento de vaso, o que é tecnicamente muito difícil. Um dos fluidos que apresenta propriedades reológicas mais peculiares é o sangue. Apesar do interesse de alguns cientistas da área médica, a reologia do sangue foi pouco estudada até a década de 1960. Sabe-se pouco sobre o assunto até hoje.

Nesse contexto, modelou-se o sangue como uma emulsão polidispersa com a fase externa composta por plasma e a fase dispersa composta por glóbulos vermelhos, glóbulos brancos e plaquetas. O

sangue apresenta comportamento não-newtoniano pseudoplástico, ou seja, a viscosidade diminui com o aumento das forças de cisalhamento, comportamento típico de emulsões viscosas e soluções poliméricas (Lipowsky, 2005). A membrana de um glóbulo vermelho possui uma estrutura viscoelástica, sendo composta por uma dupla camada de fosfolipídios (moléculas anfipáticas), proteínas (e. g. glicoproteínas, proteína globular), carboidratos, colesterol. Diferente das gotas, as hemácias não sofrem coalescência, mas podem flocular, em forma de agregados (Carvalho, 2008).

Tendo em vista o que foi apresentado, o presente projeto estuda o comportamento reológico de uma emulsão óleo/água, preparada no laboratório do Grupo Vortex, com o intuito de avaliar a sua aplicabilidade como um protótipo do sangue. O plasma apresenta viscosidade muito próxima à da água e a alta razão de viscosidade entre o óleo e a água faz que o comportamento da emulsão seja próximo ao comportamento do sangue quando submetido a diferentes tipos de cisalhamento. Diferentes frações volumétricas da emulsão simulam os diferentes hematócritos nos diferentes vasos da circulação sanguínea.

1.1. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente projeto é preparar emulsões óleo/água com características reológicas e microestruturais próximas às do sangue sem anomalias, como um protótipo. Para isso, é preciso garantir a estabilidade para que não ocorra separação de fases ou coalescência de modo a comprometer a homogeneidade do fluido. Mais especificamente, objetiva-se desenvolver e aplicar uma metodologia experimental de caracterização destas baseadas em medidas macroscópicas, relativas à reologia do fluido, bem como na análise de suas microestruturas.

1.1.1. Objetivos Específicos

A seguir são apresentados os objetivos específicos do presente projeto

- Revisão Bibliográfica focando no estudo introdutório sobre aspectos gerais da microcirculação e das características mecânicas dos glóbulos vermelhos e do plasma.
- Familiarizar-se com a metodologia de preparação de emulsões para obtenção de emulsões óleo/água estáveis.
- Familiarizar-se com o uso do aparato experimental de caracterização reológica, reômetro e viscosímetro. Calibração dos equipamentos com fluidos padrões Newtonianos e não-Newtonianos.

- Familiarizar-se também com o sistema de microscopia óptica marca Olympus recentemente adquirido pelo laboratório para caracterização microestrutural das emulsões por meio da função densidade de probabilidade do diâmetro de gotas.
- Desenvolver e aplicar metodologia de caracterização reológica, verificando a dependência da viscosidade aparente das emulsões em função do tempo, da fração volumétrica de gotas e da taxa de cisalhamento (considerando baixas e moderadas taxas de cisalhamento).

2 REOLOGIA

A definição de reologia de acordo com o dicionário Webster é “o estudo da mudança de forma e escoamento da matéria, envolvendo elasticidade, viscosidade e plasticidade”. A medição da viscosidade fornece informações úteis sobre o comportamento de vários produtos, assim como conhecimentos sobre o efeito de processamento, mudança de formulação, fenômeno de envelhecimento, etc.

Antes do surgimento da reologia, a classificação dos materiais era feita basicamente considerando-se o grupo adimensional número de Deborah definido por:

$$De = \frac{t^*}{T}$$

2. 1

em que T é um tempo característico do processo de deformação ao qual o material é submetido e t^* é um tempo de relaxação do material, associado à volta da microestrutura à sua configuração de equilíbrio. O tempo t^* é infinito para um sólido perfeitamente elástico e tende a zero para um fluido newtoniano. Altos números de Deborah correspondem a um comportamento de sólido e baixos números de Deborah correspondem a comportamento de líquido (Barnes *et.al*, 1989).

A partir do surgimento de materiais complexos que não podiam ser classificados estritamente nem como sólidos, nem como líquidos, uma vez que apresentavam propriedades não lineares e até mesmo intermediárias a esses dois extremos, propriedades viscoelásticas, a reologia foi criada. Seu desenvolvimento resultou da necessidade da indústria de processamento de plásticos e fibras sintéticas, dos líquidos detergentes, das tintas anti-escorregamento, dos adesivos de contato, da indústria farmacêutica, alimentícia e dos constantes avanços científicos no campo da bio-reologia.

2.1. EQUAÇÕES GOVERNANTES DA REOLOGIA

Para um meio contínuo, a equação da conservação de massa é dada por:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0$$

2. 2

Em que $\mathbf{u} = \mathbf{u}(x, t)$ é o campo de velocidade euleriano. Pela hipótese de que o fluido é incompressível, a equação x reduz-se a:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

2.3

A equação geral da quantidade de movimento para um meio contínuo segundo Cauchy é dada por:

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{B}$$

2.4

Em que $\boldsymbol{\sigma}$ é o tensor de tensões do escoamento e \mathbf{B} é o vetor das forças de campo por unidade de massa. O termo $\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right)$ representa a força de inércia por unidade de volume e $\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}$ representa as forças de superfície por unidade de volume (Cunha, 2010).

A equação constitutiva para o tensor de tensão de um fluido de uma forma geral é escrita como a equação a seguir

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}, t) = -p(\mathbf{x}, t)\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}, t)$$

2.5

em que p é a pressão estática do fluido, \mathbf{I} é o tensor identidade e $\boldsymbol{\tau}$ é a parte deviatória do tensor de tensões associado com o movimento ou desvio do equilíbrio. Para fluidos newtonianos a tensão $\boldsymbol{\tau}$ pode ser interpretada como a contribuição viscosa do tensor de tensões associado tanto a cisalhamento quanto a expansão volumétrica (Carvalho, 2008).

De maneira geral, se busca determinar a função que relaciona as variáveis de deformação do escoamento ao tensor de tensões, isto é:

$$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}, t) = \mathfrak{F}(\nabla \mathbf{u}, \nabla \mathbf{u}^2, \dots)_{t' \leq t}$$

2.6

Note que a tensão $\boldsymbol{\tau}$ no tempo t pode depender de toda a história de deformação do fluido desde um instante t' ao instante atual t . Na ausência de torques induzidos por forças magnéticas, $\boldsymbol{\tau}$ é simétrico.

O tensor $\nabla \mathbf{u}$ pode ser decomposto em sua parte simétrica e antissimétrica por:

$$\nabla \mathbf{u} = \frac{1}{2} [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] + \frac{1}{2} [\nabla \mathbf{u} - (\nabla \mathbf{u})^T]$$

2.7

2.2. FLUIDOS NEWTONIANOS

Para o caso de cisalhamento simples, como mostrado na Figura 2. 1, o campo de velocidade é dado por $\mathbf{u} = (\dot{\gamma}x_2)$.



Figura 2. 1: Cisalhamento simples entre duas placas

A tensão de cisalhamento é dada por:

$$\tau_{12} = \mu\dot{\gamma} = 2\mu D_{12} = \mu \frac{\partial u_1}{\partial x_2}$$

2. 8

em que μ é a viscosidade dinâmica do fluido, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento $\sqrt{\mathbf{D} : \mathbf{D}}$, \mathbf{D} é a parte simétrica do tensor $\nabla\mathbf{u}$, ou seja, $\mathbf{D} = \frac{1}{2}[\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T]$, denominado tensor taxa de deformação. D_{12} é a componente do tensor taxa de deformação e u_1 é a velocidade do escoamento na direção x_1 . Para o esquema do cisalhamento simples, mostrado na Fig.2.1, $\dot{\gamma} = U/h$. A Eq. 2.8 é conhecida como lei da viscosidade de Newton e o fluido que obedece a essa relação linear entre tensão e taxa de deformação é chamado newtoniano.

As propriedades reológicas de fluidos Newtonianos são independentes da taxa de cisalhamento e do histórico de deformação do fluido, sendo dependentes apenas da composição e da temperatura (Vidal, 2000). Para um fluido Newtoniano, a tensão de cisalhamento é uma função linear da taxa de cisalhamento, e a constante de proporcionalidade para esta relação μ é chamada de viscosidade newtoniana (Sharma *et al.*, 2000). Para fluidos newtonianos incompressíveis, a equação constitutiva é dada por:

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + 2\mu\mathbf{D}.$$

2. 9

2.3. FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS

Para os fluidos não-Newtonianos independentes do tempo, a temperatura e composição constantes, a viscosidade aparente depende da taxa de cisalhamento ou da tensão de cisalhamento (Rao & Rizvi, 1986).

$$\tau = \mu(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$$

2. 10

em que $\mu(\dot{\gamma})$ é a viscosidade não-newtoniana, que está intimamente ligada à microestrutura do fluido em questão e depende da taxa de cisalhamento.

Existem vários tipos de fluidos não-Newtonianos, caracterizados pela maneira como a viscosidade varia em resposta a mudanças na taxa de cisalhamento. Os tipos mais comuns de comportamento não-Newtonianos são pseudoplásticos, dilatantes e plásticos.

Os fluidos pseudoplásticos apresentam diminuição de viscosidade com um aumento na taxa de cisalhamento, são os fluidos não-Newtonianos mais comuns, também conhecidos como “*shear-thinning*”. As causas mais comuns desse comportamento em suspensões coloidais são o fracionamento de agregados de partículas e a deformação de partículas assimétricas provocadas pelo aumento da taxa de cisalhamento.

Os fluidos dilatantes apresentam aumento de viscosidade com um aumento na taxa de cisalhamento, são também conhecidos como “*shear-thickening*”. Esses fluidos se comportam como um líquido a baixas tensões de cisalhamento, mas podem se tornar tão rígidos quanto um sólido quando submetidos a tensões de cisalhamento elevadas. Esse efeito é observado particularmente em pastas de partículas defloculadas densamente empacotadas. Quando a taxa de cisalhamento é aumentada, esse empacotamento deve ser quebrado para permitir que as partículas se movam umas em relação às outras. A expansão resultante faz com que o líquido seja insuficiente para preencher os vazios criados. A essa expansão se opõe forças de tensão superficial do líquido “aprisionado” entre as partículas.

Fluido plástico, ou Fluido de Bingham, é aquele que se comporta como sólido a condições estáticas ou de repouso. No entanto, um escoamento pode ser induzido com a aplicação de uma tensão de cisalhamento mínima, denominada tensão crítica do escoamento. Os fluidos plásticos, quando começam a escoar, podem apresentar comportamento newtoniano, pseudoplástico ou dilatante. A plasticidade é devida à existência de um retículo estrutural contínuo na amostra em repouso e que deve ser rompido para que o fluido possa escoar. Massas de modelagem e dispersões de algumas argilas são exemplos de dispersões com comportamento plástico.

Diversos modelos empíricos foram desenvolvidos para determinar as funções de viscosidade para diferentes classes e fluidos. O modelo mais usado na prática de engenharia é o modelo “Power-law”, ou fluidos de Ostwald, em que a viscosidade é dada por:

$$\mu(\dot{\gamma}) = c \dot{\gamma}^{n-1}$$

2. 11

Em que as constantes materiais c e n são obtidas de observações experimentais e estão associadas a um coeficiente de difusão e um grau de desvio do comportamento linear do fluido, respectivamente (Carvalho, 2008). A Fig. 2.2 mostra o esboço do comportamento de fluidos não-newtonianos segundo a lei de potência de Ostwald.

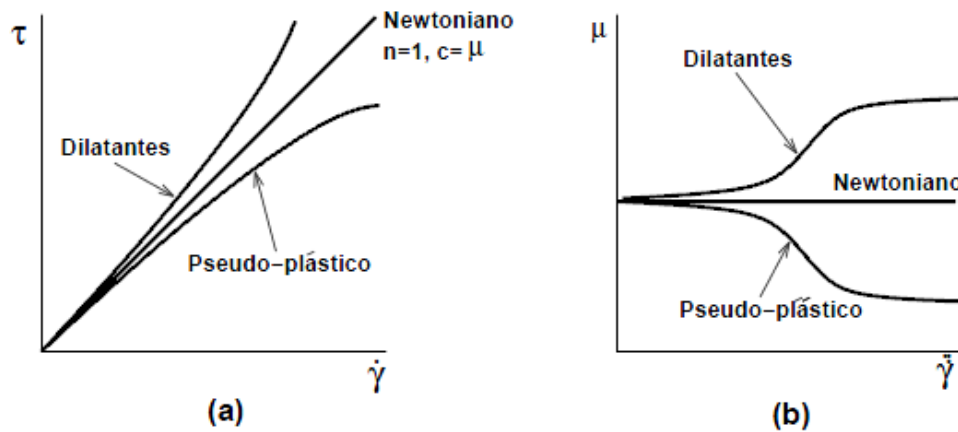


Figura 2. 2: Comportamento de um fluido viscoso seguindo o modelo “Power Law”. (a) Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, (b) Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento.

Para materiais que se comportam como sólidos quando submetidos à tensões de cisalhamento inferiores a tensão de aplicação τ_0 , tensão crítica que corresponde a tensão mínima necessária para vencer a estrutura de agregação interna do fluido e produzir escoamento, tem-se o modelo de fluidos de Bingham:

$$\mu(\dot{\gamma}) = \mu + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \text{ para } \tau > \tau_0$$

2. 12

$$\mu(\dot{\gamma}) = \infty \text{ para } \tau < \tau_0$$

em que τ é a tensão de cisalhamento do escoamento.

Um modelo mais completo seria o modelo de fluido de Casson, que, na verdade, é uma extensão do modelo de Bingham com uma contribuição “power law”, que pode ser descrito pela seguinte equação constitutiva, a $\tau > \tau_0$:

$$\mu(\dot{\gamma}) = \mu(\phi) + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + c \dot{\gamma}^{n-1}$$

2. 13

em que $\mu(\dot{\gamma})$ é a viscosidade aparente, $\mu(\phi)$ denota a viscosidade do sangue em altas taxas de cisalhamento medida como função da fração volumétrica, ϕ .

Nos casos em que a viscosidade depende do tempo de escoamento, a uma taxa de cisalhamento constante, o tratamento reológico é muito mais complexo, uma vez que a história de deformação deve ser levada em conta na predição do estado de tensões do fluido (Barnes *et. al*), essa dependência é denominada tixotropia. Sendo assim, além da dependência da viscosidade ao cisalhamento, são caracterizados também por uma constante de tempo ou tempo de relaxação como uma constante material que mede a memória desses fluidos.

3 SANGUE

Os nutrientes absorvidos no intestino delgado e o gás oxigênio absorvido nos pulmões são distribuídos às células pelo sistema cardiovascular, uma vasta rede de tubos - os vasos sanguíneos - pela qual circula o sangue, impulsionado pelo coração.

As células eliminam continuamente produtos indesejáveis que se formam no metabolismo, principalmente gás carbônico e substâncias nitrogenadas. Essas substâncias, denominadas genericamente excreções, ou excretas, são eliminadas pelas células no sangue. Ao passar pelos pulmões, o sangue elimina o gás carbônico do corpo, ao mesmo tempo em que absorve oxigênio. As substâncias nitrogenadas que as células eliminam no sangue, por sua vez, são absorvidas pelas células do fígado e transformadas em uréia. Esta é lançada de volta no sangue, que a transporta até os rins. Estes, por sua vez, eliminam a uréia do corpo na urina. Além de transportar alimento, gases e excreções, o sistema cardiovascular também transporta hormônios dos locais em que estes são produzidos, as glândulas endócrinas, até as células sobre as quais eles atuam.

Outras funções importantes da circulação sanguínea são a defesa contra agentes invasores e a manutenção da temperatura corporal. No sistema cardiovascular circulam glóbulos brancos que identificam substâncias estranhas e se encarregam de combatê-las.

Por meio de alterações no fluxo de sangue na pele, o sistema cardiovascular contribui para regular a temperatura corporal. Quando esta aumenta, impulsos nervosos provocam dilatação nos vasos sanguíneos da pele, aumentando a quantidade de sangue nela circulante. Com isso, aumenta a irradiação de calor para o ambiente, com conseqüente resfriamento do corpo.

O sistema cardiovascular pode ser dividido em sistema sanguíneo e sistema linfático. As componentes do sistema sanguíneo são o sangue, os vasos sanguíneos e o coração.

As artérias levam o sangue do coração ao corpo e as veias trazem o sangue do corpo ao coração. A ligação entre o sistema arterial e o sistema venoso é feita pelos capilares, os mais finos e numerosos vasos sanguíneos.

O sangue é constituído por glóbulos vermelhos, glóbulos brancos e plaquetas, distribuídos num meio contínuo chamado plasma, Figura 2.1. Os glóbulos vermelhos, em condições normais, constituem 95% dos elementos celulares, 0.1% são glóbulos brancos e 4.9% são plaquetas. Glóbulos brancos e plaquetas não têm influência significativa na reologia do sangue, por representarem uma parcela pequena das células sanguíneas. No entanto, devem ser considerados no estudo da microcirculação.

A fração volumétrica de glóbulos vermelhos para um adulto saudável é de 40 a 45% e é denominada hematócrito.

A massa específica das células do sangue é maior que a do plasma, mas não há sedimentação devido ao constante movimento das mesmas, ou seja,

$$\frac{1}{\dot{\gamma}} \ll \frac{a}{U_s}$$

3. 1

em que a é a dimensão característica de uma célula, U_s é a velocidade de Stokes e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento.

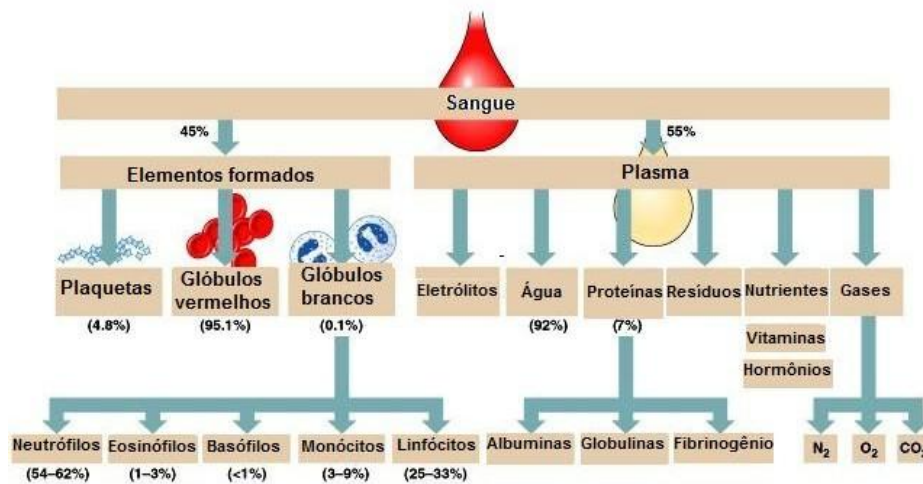


Figura 3. 1: Componentes do sangue

As artérias são vasos que levam sangue do coração para os órgãos e tecidos corporais. Estas apresentam parede relativamente espessa, constituída por três camadas de tecido. Quando a musculatura da parede arterial se contrai, seu diâmetro interno diminui; o relaxamento da musculatura arterial, por outro lado, leva ao aumento do diâmetro interno da artéria. A contração e o relaxamento da parede das artérias permitem controlar a pressão do sangue que circula em determinada região do corpo.

As artérias que partem do coração ramificam-se progressivamente em artérias menores, atingindo todas as partes do corpo. Nos órgãos e tecidos, os finíssimos ramos terminais das artérias, denominados arteríolas, prolongam-se formando vasos ainda mais finos, denominados capilares sanguíneos.

Capilares sanguíneos são vasos finíssimos, com diâmetro microscópico, que estabelecem comunicação entre uma arteríola e uma vênula, isto é, uma veia de pequeno diâmetro. Em média, os capilares têm 1 mm de comprimento e 8µm de diâmetro, um pouco maiores que os glóbulos vermelhos

(de 5 a 7µm de diâmetro). Apesar da pequena diferença, os glóbulos vermelhos se deformam, passando com facilidade através dos capilares.

Embora os capilares sejam muito estreitos, existem tantos que eles possuem uma área transversal maior que de qualquer outro tipo de vaso. Consequentemente, a velocidade do sangue diminui ao passar nos capilares, permitindo mais tempo de troca de materiais com o fluido extracelular.

O diâmetro dos capilares frequentemente é menor que os glóbulos vermelhos não deformados. Portanto, para que os glóbulos vermelhos possam atravessar os capilares, eles se dobram de forma simétrica, lembrando o formato de um pára-quedas. O fluxo de sangue nos capilares pode ser medido em termos da velocidade individual dos glóbulos vermelhos ou do número de glóbulos vermelhos por unidade de tempo, sendo este um importante indicador da quantidade de oxigênio transportada no sangue.

Veias são vasos que levam o sangue de órgãos e tecidos para o coração, promovendo retorno da circulação sanguínea. Suas paredes também são constituídas por três camadas, menos espessas que suas correspondentes arteriais, uma vez que o sangue perde grande parte da pressão ao passar nos capilares.

A pressão venosa é tão baixa que, sozinha, não é suficiente para fazer que o sangue retorne dos pés e pernas para o coração. Portanto, existem mecanismos que ajudam, como, por exemplo, músculos esqueléticos em torno das veias, que se contraem. Além disso, as veias de maior diâmetro apresentam válvulas em seu interior, cuja função é impedir o refluxo de sangue, garantindo sua circulação em um único sentido.

Nos órgãos e tecidos, as veias estão ligadas às extremidades dos capilares, sendo denominadas vênulas. Estas se reúnem e formam veias de calibre progressivamente maior, até as grandes veias que desembocam no coração.

3.1. GLÓBULOS VERMELHOS

Um centímetro cúbico de sangue contém cerca de 5 milhões de glóbulos vermelhos. A principal função dos glóbulos vermelhos, também chamados de eritrócitos, é transportar oxigênio dos pulmões para os tecidos e transportar dióxido de carbono dos tecidos para os pulmões. Eles são células anucleadas produzidas na medula óssea e sua vida varia de 100 a 120 dias. Suas dimensões são descritas na Figura 2.2.

Glóbulos vermelhos têm formato bicôncavo e são constituídos por uma membrana de plasma, que consiste em uma dupla camada lipídica associada com proteínas, que fica por cima de um citoesqueleto

(Popel & Johnson, 2005). As proteínas que constituem o citoesqueleto são responsáveis por manter a integridade da estrutura da célula, e a dupla camada lipídica é responsável por conservar a área da célula.

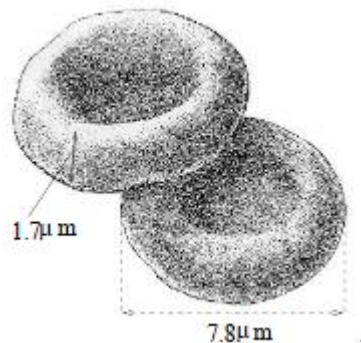


Figura 3. 2: Dimensões de glóbulos vermelhos não deformados

O formato bicôncavo faz com que interface entre cada glóbulo vermelho e o plasma seja a maior possível. A forma bicôncava proporciona uma superfície 20 ou 30 vezes maior que a de uma esfera.

As bordas arredondadas do eritrócito protegem de traumas e sua estrutura elástica permite que se deforme e não se rompa ao se chocar com uma bifurcação nos capilares.

Em algumas doenças, aparecem glóbulos vermelhos com sua forma alterada; portanto, a determinação da forma dos glóbulos vermelhos numa amostra de sangue tem valor de diagnóstico (Ham & Leeson, 1963). Não há um suporte estrutural que justifique sua forma, ela é influenciada pela constituição molecular do material em seu interior e pela composição do plasma. Em um sangue saudável, a dimensão dos glóbulos vermelhos é uniforme. Existe uma doença na qual os glóbulos vermelhos assumem uma forma de foice, a anemia falciforme. Quando apresentam essa forma, são facilmente destruídos; portanto, pessoas com anemia falciforme não possuem o número padrão de hemácias. Em 1949, Pauling e colaboradores descobriram que a causa da diferença na forma era uma pequena alteração na hemoglobina, que depende de fatores hereditários.

O oxigênio não é muito solúvel em água, nem no plasma sanguíneo; portanto, para aumentar a capacidade de oxigênio do sangue, existe um mecanismo fundado na solução ordinária de gases nos líquidos, que é a adição da proteína hemoglobina no sangue, encontrada no interior dos glóbulos vermelhos. A hemoglobina tem a propriedade de combinar-se com o oxigênio, formando a oxiemoglobina, permitindo uma maior absorção de oxigênio no sangue. Quando o oxigênio se separa da hemoglobina, esta recebe o nome de hemoglobina reduzida. Sob condições normais, a solução de hemoglobina no interior dos glóbulos vermelhos é um fluido Newtoniano com viscosidade em torno de 6 centipoise (cPs), e possui, em condições normais, a mesma pressão osmótica do plasma.

A deformação dos glóbulos vermelhos é influenciada por vários fatores, como elasticidade e viscosidade, viscosidade interna, o tamanho e forma das células; pressão osmótica do sangue, pressão do oxigênio, etc.

Knisely (1945) e colaboradores descobriram um transtorno denominado *sludging* (assoreamento, em inglês), que corresponde ao acúmulo irregular de glóbulos vermelhos no sangue, suficientemente grandes para obstruir os pequenos vasos sanguíneos. Esse transtorno é consequência de traumas graves, como queimaduras, e diferentes doenças.

3.2. GLÓBULOS BRANCOS

Os glóbulos brancos são células sanguíneas produzidas na medula óssea. Eles têm a função de combater microorganismos causadores de doenças por meio de sua captura ou da produção de anticorpos. Os glóbulos brancos, assim como os glóbulos vermelhos, possuem uma membrana de plasma com citoesqueleto. A diferença é que possuem um núcleo, que é bem mais rígido que o resto da célula. As propriedades mecânicas e a estrutura dos glóbulos brancos mudam drasticamente na presença de antígenos. A interação dessas células com a parede dos vasos e até mesmo com outras células se dá por adesão às superfícies.

Menos de 1% das células do sangue são glóbulos brancos, existe 1 ou 2 para cada mil glóbulos vermelhos. Como pode ser observado na Figura 2.3, glóbulos brancos tendem a ser maiores que os glóbulos vermelhos.



Figura 3. 3: Glóbulo Branco em contraste com Glóbulos Vermelhos

3.3. PLAQUETAS

Plaquetas são fragmentos de células responsáveis pela coagulação do sangue. Elas apresentam forma de discos ovais no fluxo sanguíneo e têm dimensões variáveis; o diâmetro pode ter um pouco menos da metade do diâmetro de um eritrócito ou ser muito menor. É difícil determinar o número de plaquetas considerado normal, uma vez que esse número varia com vários fatores, tais como a época do ano, repouso ou exercício, a hora do dia (Tocantins, 1938) e até mesmo se a medição é feita usando uma amostra de sangue arterial ou venoso. Pelo método indireto de contagem, se admite que o número que pode ser considerado normal encontra-se entre 200 e 400 mil plaquetas por milímetro cúbico de sangue (Ham & Leeson, 1963).

Quando há rompimento de um vaso, este se contrai e as plaquetas se acumulam a área danificada aderindo umas às outras com a ajuda de uma proteína chamada fibrina. Assim como os glóbulos brancos, as plaquetas têm suas propriedades mecânicas e sua estrutura modificadas quando ativadas.

3.4. PLASMA

Toda a parte líquida forma o plasma sanguíneo. Cerca de 90% do plasma é constituído por água pura, na qual estão dissolvidas inúmeras substâncias. Destas, cerca de 3/4 são sais, como por exemplo, o sódio, cloro e fósforo. A importância fundamental do plasma deve-se às proteínas, nele dissolvidas. Em cada litro de sangue existem entre 60 e 80 gramas de proteínas.

A viscosidade do plasma é determinada principalmente pela concentração de proteínas, especialmente a fibrina, e independe da taxa de cisalhamento, ou seja, tem comportamento Newtoniano, e depende somente da composição protéica e da temperatura (Lipowsky, 2005).

Como para uma pessoa saudável essa concentração mantém-se constante, a medição da mesma é usada para diagnosticar doenças (Oka, 1981).

3.5. REOLOGIA DO SANGUE

A hemorreologia é a ciência que estuda a deformação, o escoamento do sangue e seus componentes. A área inclui estudo das propriedades mecânicas e reológicas do sangue, experimentos com amostras microscópicas e suas propriedades *in vivo* e *in vitro*. Estuda, ainda, a interação célula - célula e célula - parede.

O sangue tem um comportamento reológico muito especial. Este fluido pode ser modelado de duas formas distintas. Dependendo das condições do escoamento, pode ser modelado como uma suspensão, onde as células sanguíneas - glóbulos vermelhos, glóbulos brancos e plaquetas - são consideradas sólidos em uma matriz de plasma; ou pode ser modelado ainda como uma espécie de emulsão, baseada no comportamento de gotas funcionando como protótipos de glóbulos vermelhos sob altas tensões de cisalhamento.

Para uma dada tensão de cisalhamento, a viscosidade do sangue é determinada em função do hematócrito, da viscosidade do plasma e pelas propriedades reológicas dos glóbulos vermelhos. A viscosidade é mais sensível a altos hematócritos e a baixas taxas de cisalhamento, devido à formação de agregados, especialmente no sistema venoso e em pequenos vasos, variando de forma não linear.

O valor do hematócrito pode variar de uma parte do corpo para outra; em condição de repouso ou atividade física; com a variação da idade e; até mesmo de acordo com a altitude na qual a pessoa se encontra. Em grandes altitudes, o ar é mais rarefeito, o que estimula a produção de glóbulos vermelhos para transportar oxigênio. Entretanto, este aumento na produção dos mesmos implica no aumento da viscosidade intrínseca e a conseqüente falha de oxigenação.

As principais características dos glóbulos vermelhos que fazem com que o sangue apresente comportamento não-newtoniano são a deformação e a agregação de células. A deformação de células permite que elas se orientem ao longo das linhas de escoamento, diminuindo o atrito entre elas e, conseqüentemente, a viscosidade, contribuindo para um comportamento pseudoplástico.

Glóbulos vermelhos tendem se empilhar em estruturas com formato de haste. Tais estruturas são denominadas agregados. Os agregados de células podem ser observados facilmente em uma gota de sangue num microscópio. A agregação de células, que acontece principalmente a baixas tensões de cisalhamento, funciona como um aumento das partículas do sangue, diminuindo o espaço entre elas e, conseqüentemente, aumentando o atrito; novamente contribuindo para um comportamento pseudoplástico.

A agregação dos glóbulos vermelhos aumenta a migração radial das células resultando no aumento da espessura da camada de plasma livre de células adjacente à parede. Além disso, os glóbulos vermelhos agregados tendem a marginalizar os glóbulos brancos em direção à camada de plasma, o que resulta em um aumento da viscosidade efetiva local, podendo aumentar ainda mais a viscosidade aparente (Pearson & Lipowsky, 2000). Numa pessoa saudável, não se observa formação de agregados no fluxo sanguíneo, somente em algumas doenças, como infecções.

Huang e colaboradores (1975) realizaram um estudo de uma amostra de sangue, utilizando um reômetro, que mostra que o sangue exibe um comportamento reológico dependente do tempo. Os resultados são mostrados em termos da curva tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento, em conformidade com a tixotropia.

As propriedades reológicas do sangue são fortemente influenciadas pelo hematócrito. Fahraeus (1929) investigou em seus experimentos que o hematócrito medido quando o sangue escoava em um longo tubo de vidro é significativamente menor do que o que se mede despejando o mesmo sangue em um reservatório e medindo-se em seguida. Este é o chamado Efeito Fahraeus, estudado quantitativamente por Barbee & Cokelet (1971).

Em vasos com diâmetro maior que 1 mm, os valores medidos da viscosidade aparente correspondem aos valores medidos na viscosimetria rotacional. Para microvasos com diâmetro menor que $300\mu m$, a viscosidade aparente do sangue diminui com a diminuição do diâmetro do vaso no qual escoava até uma viscosidade mínima que ocorre na faixa de 5 a $7\mu m$ de diâmetro, correspondente à dimensão de um glóbulo vermelho. Esse efeito foi estudado sistematicamente por Fahraeus & Lindqvist pela primeira vez e, por isso ele recebe o nome Efeito Fahraeus-Lindqvist (Pries *et al.* 1992). A partir desse mínimo, a viscosidade aumenta (Albrecht *et al.*, 1979) rapidamente tendo em vista o limite em que a célula encontra-se em contato com a parede do vaso. Isso ocorre nos capilares em que os glóbulos vermelhos se movem em fila, em um escoamento que só permite a passagem de um glóbulo por vez, como mostrado na Figura 3. 4.

Experimentalmente, observou-se a migração das células afastando-se da parede para a formação de uma camada de plasma livre de células, uma vez que a velocidade média dos glóbulos vermelhos é maior que a velocidade média do sangue. Como a viscosidade da camada de plasma livre de células possui uma viscosidade menor que a do sangue, a viscosidade aparente do sangue é menor que a de uma suspensão de glóbulos vermelhos medidas em tubos de grandes diâmetros ou até mesmo em viscosímetros rotacionais. A presença da camada de plasma livre de células no escoamento é evidenciada tanto pelo Efeito Fahraeus quanto pelo Efeito Fahraeus-Lindqvist. Acredita-se que a camada de plasma livre de células é o resultado do balanço entre dois mecanismos de fluxo de células protótipos; um associado à migração de partículas

devido a presença da parede e outro associado à difusão hidrodinâmica de células (Carvalho, 2008). A espessura da camada de plasma aumenta com o aumento da velocidade média do escoamento, mas parte desse aumento é devido à orientação dos glóbulos vermelhos (Taylor, 1955, e Bayliss, 1959).

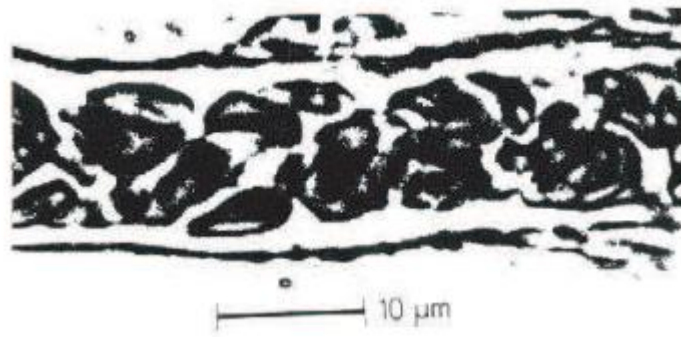


Figura 3. 4: Micrografia do escoamento do sangue em um microvaso real (Carvalho, 2008).

3.5.1. Escoamento na Microcirculação

A rede da microcirculação é responsável por regular o fluxo sanguíneo nos órgãos e pela troca entre o sangue e os tecidos. A mesma consiste dos menores vasos sanguíneos do corpo, capilares, que possuem diâmetro interno na faixa de 4 a $8\mu m$. Os vasos, no entanto, podem chegar até $100\mu m$ de diâmetro na microcirculação, sendo as veias um pouco maiores que as artérias. Vale informar que aproximadamente 80% da queda de pressão entre a aorta e a veia cava é devido ao escoamento na microcirculação (Popel & Johnson, 2005). Este comportamento é encontrado na Figura 3. 5.

Na microcirculação, existe um mecanismo de sensores nas arteríolas que regulam as taxas de cisalhamento entre o sangue e a parede para regular o fluxo sanguíneo, influenciando nas propriedades reológicas do sangue. Estudos *in vitro* com tubos de vidro realizados por Barbee e Cokelet (1971) foram pioneiros numa avaliação realista da taxa e da tensão de cisalhamento na microcirculação. Usando tubos de $29\mu m$ de diâmetro, esses estudos demonstraram que a tensão de cisalhamento pode ser descrita em função da taxa de cisalhamento, desde que o hematócrito do tubo fosse corretamente especificado. Assim, a relação entre o hematócrito e a taxa de cisalhamento nos microvasos poderia ser especificada para cada tubo, representando arteríolas ou vênulas (Lipowsky, 2005).

Transtornos na microcirculação são os maiores contribuintes para a mortalidade e constituem de uma parte significativa do gasto total com saúde na sociedade (Popel & Johnson, 2005). Existe a necessidade de um entendimento maior sobre as características reológicas do sangue na microcirculação, porque, apesar dos enormes gastos, não existe substituto para realizar as funções essenciais do sistema circulatório.

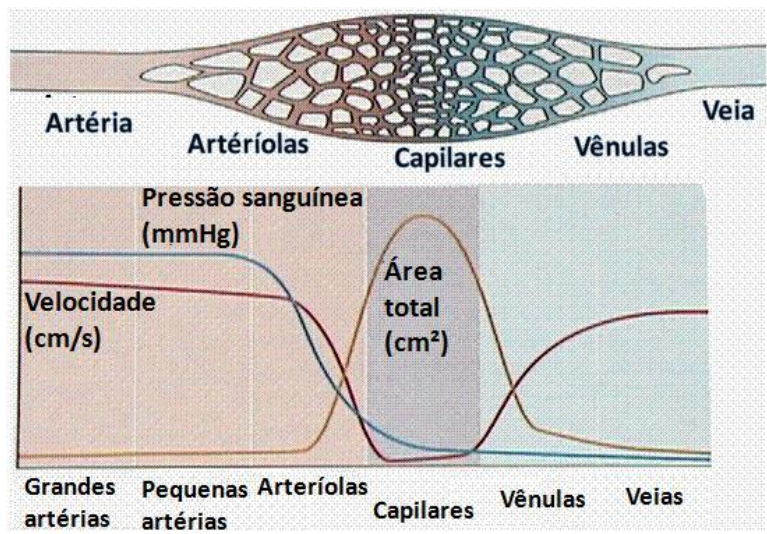


Figura 3. 5: Pressão sanguínea nos diferentes vasos do sistema circulatório

4 EMULSÕES

Emulsão é um sistema heterogêneo constituído, pelo menos, por um líquido imiscível intimamente disperso num outro líquido sob a forma de gotículas. Tais sistemas apresentam um mínimo de estabilidade, a qual pode ser aumentada pela adição de certas substâncias, como agentes tensioativos, sólidos finamente divididos, etc (Becker, 1964). Como os dois componentes básicos de uma emulsão são a água e um óleo ou uma substância lipossolúvel, as emulsões são classificadas em dois tipos distintos, de acordo com a natureza da respectiva fase dispersa. Assim, se o óleo constitui a fase dispersa estaremos perante uma emulsão óleo/água (O/A), sendo a emulsão do tipo água/óleo (A/O) se se verificar o inverso (Prista *et al.*,1991).

As emulsões assumiram atualmente grande importância no campo farmacêutico e na indústria dos cosméticos, devendo-se o extraordinário incremento que o uso destas preparações registou nos últimos anos ao desenvolvimento dos conhecimentos científicos e tecnológicos, os quais permitiram aumentar, de modo considerável, a estabilidade e, por conseguinte, o prazo de utilização destas preparações.

A reologia de emulsões é difícil de prever devido à complexa interação entre o comportamento microscópico das gotas e o escoamento macroscópico. Portanto, poucos progressos foram feitos na fundamentação teórica para entender e prever esse comportamento. Os parâmetros básicos que devem ser considerados na caracterização reológica de uma emulsão são: a reologia da fase contínua, a natureza das gotas - tamanho e distribuição, deformabilidade, viscosidade interna, concentração e natureza da interação partícula-partícula. Uma emulsão pode apresentar um comportamento Newtoniano ou não-Newtoniano dependendo da sua composição.

A tensão de partícula é função do número de capilaridade e da razão de viscosidade da emulsão. A razão de viscosidade de uma emulsão é definida por:

$$\lambda = \mu_g / \mu$$

4. 1

em que μ_g é a viscosidade da gota e μ é a viscosidade do meio fluido. Para valores de $\lambda \ll 1$, a gota pode apresentar grandes deformações mesmo em pequenos números de capilaridade ($Ca^0 \sim 1$). Quando deformadas e orientadas na direção do escoamento, as gotas criam uma anisotropia no tensor de tensões na direção de tensões normais no escoamento. No caso em que $\lambda \gg 1$ as deformações das gotas são pequenas e o formato é mantido aproximadamente esférico, uma vez que a gota gira com a vorticidade do fluido base muito mais rápido do que deforma no quadrante extensional, não ocorrendo quebra de gotas, “break up”.

Define-se que as principais escalas de tempo são dadas por: (i) $t_r = \mu a / \sigma_0$, que é o tempo de relaxação da gota, em que σ_0 é a tensão superficial da gota, a é o raio médio das gotas; (ii) $t_e = 1/\dot{\gamma}$, que é o tempo convectivo do escoamento; e (iii) $t_d = (1 + \lambda)/\dot{\gamma}$, que é o tempo de deformação da gota. Pode-se notar que, para uma emulsão de alta razão de viscosidade, a gota gira muito mais rápido do que deformaria no quadrante extensional, $t_d/t_e = (1 + \lambda)$, em que, para $\lambda \gg 1$, $t_d \approx \lambda t_e$, então $t_d \gg t_e$ (Cunha, 2011).

O número de capilaridade padrão é definido como a razão entre o tempo de relaxação da gota e o tempo convectivo do escoamento, portanto

$$Ca^0 = \frac{t_r}{t_e} = \frac{\mu a / \sigma_0}{1/\dot{\gamma}} = \frac{\dot{\gamma} \mu a}{\sigma_0}$$

4.2

Para valores de $Ca^0 \sim 1$, o tempo de relaxação da gota é da mesma ordem do tempo convectivo do escoamento, então a gota sofre deformação e o fluido equivalente apresenta uma memória similar à de fluidos viscoelásticos. No caso em que $Ca^0 \ll 1$, a gota preserva seu formato esférico, pois o tempo para a gota deformar é muito maior que o tempo do escoamento, logo, a tensão superficial preserva o formato inicial da gota.

No presente projeto, estuda-se uma emulsão óleo/água de alta razão de viscosidade, (~ 100) então considerou-se o número de capilaridade como uma combinação dos dois parâmetros mencionados acima, ou seja: $Ca = \lambda Ca^0$. Logo, tem-se:

$$Ca = \frac{\dot{\gamma} \mu_g a}{\sigma_0}$$

4.3

em que o tempo de escala do escoamento é muito menor que o tempo de deformação da gota e, conseqüentemente, a gota sofre apenas pequenas deformações, mesmo em baixas taxas de cisalhamento.

5 METODOLOGIA

As emulsões foram preparadas no Laboratório de Microhidrodinâmica e Reologia do Grupo Vortex de acordo com o procedimento ensinado pela Profa. Dra. Mônica Valero da Silva no laboratório de ensino do curso de Ciências Farmacêuticas da UnB.

Para a caracterização reológica das emulsões, foi utilizado um reômetro de alta precisão. A viscosidade aparente do fluido foi avaliada em função do tempo de cisalhamento, da temperatura, da fração volumétrica de gotas e da taxa de cisalhamento. Os testes serão realizados com um controle rigoroso da temperatura tanto do ambiente do laboratório bem como do fluido ensaiado.

Para a caracterização microestrutural das emulsões, realizou-se o levantamento da curva de distribuição de probabilidade do diâmetro de gotas, utilizando-se um sistema de microscopia óptica acoplado a um software de processamento de imagens.

Nas seções seguintes serão apresentados detalhes da preparação das emulsões, bem como do aparato experimental e dos procedimentos empregados para as análises reológicas e microestruturais das emulsões.

5.1. PREPARAÇÃO DE EMULSÕES

A emulsificação consiste, essencialmente, em dividir uma das fases de um sistema heterogêneo em pequenos glóbulos, de que resulta um aumento por vezes extraordinário da respectiva superfície, mas tal objetivo é contrariado pela tensão superficial que os líquidos possuem. Esta representa a tendência que um líquido tem para reduzir a sua área de superfície a um mínimo de energia potencial.

A Figura 3.1 mostra esquematicamente a distribuição de três tipos de moléculas diferentes presentes em um sistema óleo-água, supondo que a parte lipófila está representada por um retângulo e que a parte hidrófila é representada por um círculo. As moléculas com a parte lipófila predominante são lipossolúveis e as moléculas com a parte hidrófila predominante são hidrossolúveis. O grupo de moléculas que apresentam uma composição equilibrada encontra-se na interfase, diminuindo a tensão superficial dos líquidos – sendo que a parte polar é orientada para a água e a parte não polar é orientada para o óleo. Os agentes emulsivos, denominados de tensoativos, pertencem a este grupo e são responsáveis por gerar uma película entre as duas fases que formam uma emulsão.

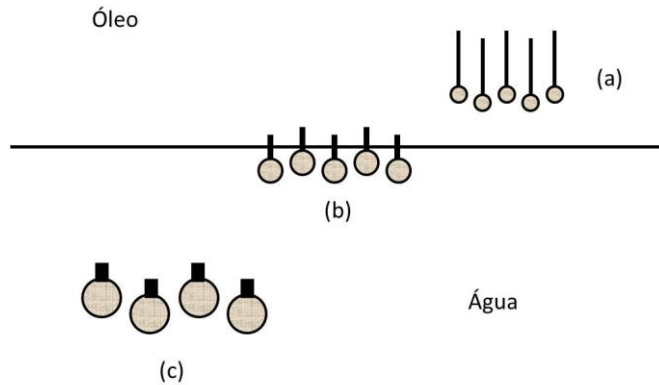


Figura 5. 1: Distribuição dos três tipos de moléculas numa emulsão tipo óleo-água. (a) moléculas com grupo não polar mais forte – lipossolúveis; (b) moléculas com grupos polares e apolares de igual força; (c) moléculas com um forte grupo polar – hidrossolúveis.

Um parâmetro de grande importância no desenvolvimento de emulsões é a avaliação do seu Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo, E.H.L.. Este sistema permite que se conheça a ideal composição de uma emulsão para que ela apresente a estabilidade requerida (Griffin, 1949). O sistema Griffin de E.H.L. classifica numericamente um composto seguindo suas características de hidrofília e lipofília, em que os valores vão de 1 a 50, aumentando à medida que a substância se torna mais hidrofílica. Deste modo, a noção um tanto vaga que anteriormente andava associada à hidro ou lipossolubilidade de um determinado composto passou a ser substituída por um critério mais objetivo e preciso.

Cada emulsão em particular tem um valor de E.H.L. que depende do óleo ou óleos presentes, das respectivas proporções, e, ainda, de o óleo constituir a fase interna ou externa da emulsão. Deve-se escolher, então, um tensoativo cujo valor de E.H.L. se situe o mais próximo possível do da emulsão a preparar para garantir o máximo de estabilidade. Muitas vezes este valor é obtido com a mistura de dois tensoativos diferentes, um mais hidrofílico e outro mais lipofílico.

O preparo de qualquer emulsão se dá a partir de dois parâmetros iniciais: fração volumétrica (ϕ) e diâmetro médio das gotas (d). Define-se fração volumétrica por:

$$\phi = \frac{V_i}{V}$$

5. 1

em que V_i é o volume total da fase dispersa e V é o volume total da emulsão.

O volume total de tensoativos a ser usado depende da área superficial total da fase dispersa a ser revestida. Considerando que as gotas são perfeitamente esféricas, o volume de cada gota é calculado por:

$$V_g = \frac{\pi d^3}{6}$$

5. 2

O número de gotas necessárias é dado por

$$N_g = \frac{V_i}{V_g}$$

5. 3

Ou seja

$$N_g = \frac{6V_i}{\pi d^3}$$

5. 4

Considerando a área superficial da gota

$$A_g = \pi d^2$$

5. 5

Tem-se que a área total da fase dispersa é calculada por

$$A_i = A_g N_g = \frac{6V_i}{d}$$

5. 6

A área, aproximadamente, ocupada por uma molécula de tensoativo na interfase óleo/água é de $30 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, em média (Prista et al., 1991). Portanto, calcula-se o número de moléculas de tensoativos necessárias para cobrir toda a superfície da fase dispersa por:

$$N_t = \frac{A_i}{30 \times 10^{-16}}$$

5. 7

O E.H.L. de uma emulsão depende das substâncias lipossolúveis e respectivas concentrações que figuram na sua fórmula. Como esse valor de E.H.L. corresponde ao máximo de estabilidade da emulsão, há toda a vantagem que o emulgente utilizado iguale esse valor. Utilizando-se os subscritos H e L para indicar propriedades do agente hidrófilo e do agente lipófilo, respectivamente, calcula-se a proporção dos agentes emulsivos por:

$$p_H + p_L = 1$$

5. 8

$$p_H EHL_H + p_L EHL_L = EHL_{em}$$

5. 9

em que p_H e p_L são as porcentagens de agentes emulsivos; EHL_{em} , EHL_H e EHL_L são os valores de E.H.L. da emulsão e dos agentes emulsivos, respectivamente.

Tem-se também que $N_t = N_H + N_L$. Logo, $N_H = N_t p_H$ e $N_L = N_t p_L$. Então, tem-se que o volume necessário de cada emulgente é:

$$V_H = \frac{M_H N_H}{N d_H}$$

5. 10

$$V_L = \frac{M_L N_L}{N d_L}$$

5. 11

em que M é a massa molar, d a densidade e N o número de moléculas do respectivo tensoativo e N é o número de Avogadro, $N = 6.023 \times 10^{23}$.

Na prática, os cálculos apresentados acima servem apenas como base uma vez que a formulação de emulsões tem caráter empírico. No presente trabalho, as proporções entre o volume de tensoativos e o volume total da emulsão foram determinadas para cada fração volumétrica, a partir de um volume fixo total de 100mL de emulsão, verificando o nível de estabilidade de cada uma. Foram preparadas emulsões com frações volumétricas de 50, 40, 30, 25, 20,15 e 10% de óleo. As formulações encontram-se no anexo A.

Apesar da variação nas proporções dos componentes de uma emulsão, o método de preparação permaneceu o mesmo. Primeiramente, adicionou-se o tensoativo lipossolúvel, SPAN 80, no volume de óleo mineral e o tensoativo hidrofílico, TWEEN 80, no volume de água destilada, com o auxílio de pipetas. As duas misturas foram ser aquecidas até atingir 70°C numa chapa aquecedora, da marca Quimis, modelo Q310-228. Como a água demora mais para chegar a essa temperatura, aconselha-se que o aquecimento da água seja iniciado antes do óleo. Com o auxílio de um agitador mecânico, modelo RW20 da marca IKA, com hélice tipo âncora para evitar a formação de bolha, agitou-se a fase dispersa até a obtenção de uma mistura homogênea, com rotação em torno de 500 RPM. A fase externa foi, então, adicionada lentamente, diminuindo-se a rotação do agitador (velocidade em torno de 200 rpm) para evitar

o respingo. A mistura total foi mantida sob agitação contínua, a 500 RPM, até atingir aproximadamente 50°C, quando foi então resfriada em um banho de gelo até uma temperatura abaixo de 30°C. O equipamento utilizado é mostrado na Figura 3.2.

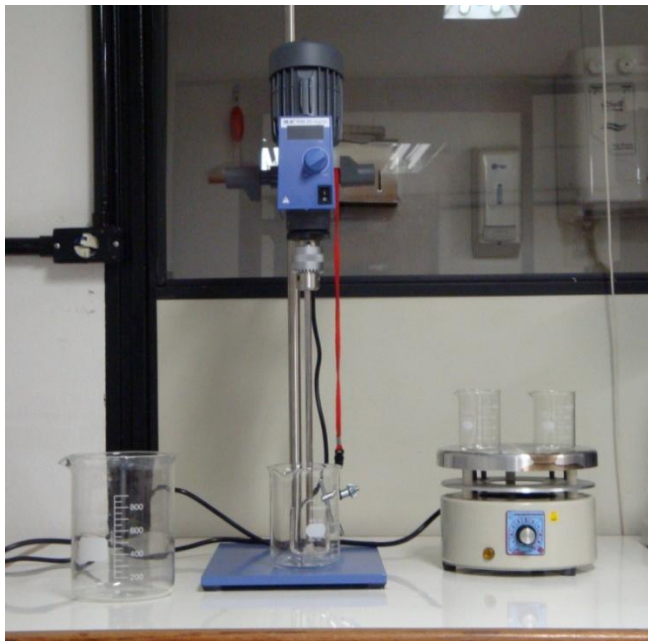


Figura 5. 2: (a) Agitador mecânico; (b) Chapa aquecedora.

A propriedade física mais importante de uma emulsão é sua estabilidade. Esta pode ser relacionada com quatro fenômenos principais: floculação e formação de creme, coalescência e separação de fases. A floculação consiste na reunião de vários glóbulos da fase dispersa em agregados ou flóculos, os quais, devido às suas maiores dimensões, sedimentam ou sobem à superfície da emulsão mais rapidamente que as partículas dispersas consideradas individualmente. Esta alteração das emulsões não apresenta uma modificação irremediável, portanto é possível recompor-se o sistema disperso inicial. Admite-se que no estado de creme as partículas que se aglomeraram, de modo a constituírem uma emulsão concentrada, ainda estão rodeadas por uma película de emulgente, podendo, por conseguinte, serem novamente dispersas por simples agitação. A coalescência e separação de fases são um tipo de alteração muito mais profundo que o anterior, pois se trata de um processo irreversível e, como tal, uma vez registado não mais permite a recomposição da emulsão. A coalescência é um processo de aproximação das gotículas durante o qual estas se unem para formar gotículas maiores, culminando com a separação total de fases (Prista et al., 1991). Para analisar a estabilidade das emulsões foram realizados testes estáticos, em que várias fotos foram tiradas num período de tempo duas vezes maior que o período de experimento para observar se houve ou não separação de fases.

5.2. APARATO DE CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

O viscosímetro utilizado no projeto é da marca Brookfield, modelo Programmable DV-II + Viscometer conectado a um sistema de aquisição de dados com saída em um microcomputador. O instrumento mede o torque exigido para girar o cilindro interno, imerso no fluido. O cilindro é conectado a uma mola de torção calibrada, sendo que a deflexão da mola é exibida no display digital. Quanto maior a deflexão, maior a viscosidade. O sistema é colocado em rotação por um motor síncrono com rotação controlada. Para uma dada viscosidade, o arrasto viscoso, ou resistência ao escoamento, é diretamente proporcional à velocidade de rotação do cilindro interno.

Os dados de entrada para o funcionamento do viscosímetro, armazenados no software DVLoader, são a velocidade de rotação do cilindro (taxa de cisalhamento), intervalo de tempo para medições, intervalo de tempo para cada velocidade de rotação. O software WinGather registra, então, em um arquivo texto a rotação, o torque, a viscosidade, a tensão de cisalhamento, a taxa de cisalhamento, a temperatura e o intervalo de tempo desde a última tomada de dado.

Para manter a temperatura constante, foi acoplado ao viscosímetro um banho térmico da marca Cannon, modelo CT-2000. A Figura 5. 3 mostra detalhes dessa montagem. Para que a vibração inerente do bombeamento não interfira nas medições, o banho térmico foi posicionado em uma mesa separado do viscosímetro.



Figura 5. 3: Bancada do viscosímetro.

O viscosímetro apresentado usa o princípio de cilindros rotativos do tipo Couette que consiste em estabelecer um escoamento laminar e unidirecional entre dois cilindros concêntricos, um interno de raio a e um externo de raio b , em que $(a - b) \ll b$, como mostrado na Figura 5.4, para evitar distúrbios no escoamento garantindo o comportamento laminar. O que o viscosímetro consegue capturar, na realidade, é o torque do fluido.

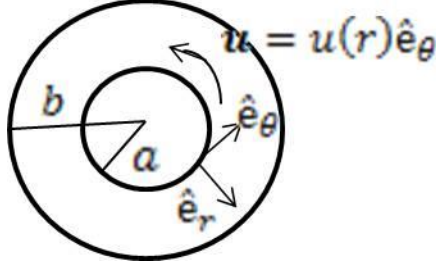


Figura 5. 4: Couette Flow

A equação de Navier-Stokes em coordenadas cilíndricas (r, θ, z):

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial u_r}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - \frac{u_\theta^2}{r} + u_z \frac{\partial u_r}{\partial z} \right) \\ = \mu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_r}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} \right] - \frac{\partial p}{\partial r} + \rho g_r \end{aligned}$$

5. 12

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_\theta}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r u_\theta}{r} + u_z \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \right) \\ = \mu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_\theta) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial z^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right] - \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \rho g_\theta \end{aligned}$$

5. 13

$$\rho \left(\frac{\partial u_z}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) = \mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right] - \frac{\partial p}{\partial z} + \rho g_z$$

5. 14

Tomando coordenadas cilíndricas em que os eixos na direção r e θ estão dispostos como mostrado na figura e o eixo z encontra-se ao longo do eixo de rotação dos cilindros, no escoamento do tipo Couette, tem-se:

$$u_z = u_r = 0; \quad \mathbf{u} = u(r)\hat{e}_\theta; \quad p = p(r)$$

Então a equação de Navier-Stokes na direção θ é reduzida para:

$$\frac{d^2 u_\theta}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du_\theta}{dr} - \frac{u_\theta}{r^2} = 0$$

5. 15

Resolvendo a equação diferencial, obtém-se a solução da forma

$$u_{\theta} = C_1 r + \frac{C_2}{r}$$

5. 16

Utilizando as condições de contorno de não deslizamento: $u(a) = a\Omega$, em que Ω é a velocidade angular do cilindro interno; $u(b) = 0$, obtém-se a seguinte distribuição do campo de velocidade:

$$u_{\theta}(r) = \frac{\Omega a^2 b^2}{b^2 - a^2} \frac{1}{r} - \frac{\Omega a^2}{b^2 - a^2} r$$

5. 17

A tensão de cisalhamento que atua no plano perpendicular à direção e_r e na direção θ é dada por:

$$\sigma_{r\theta}(r) = \mu \left(\frac{\partial u_{\theta}}{\partial r} - \frac{u_{\theta}}{r} \right)$$

5. 18

Ao substituir-se a expressão (5.17) em (5.18), tem-se que, pela lei de ação e reação, a tensão de cisalhamento na superfície do cilindro em movimento é:

$$\sigma_{r\theta}(a) = - \frac{2\mu\Omega b^2}{b^2 - a^2}$$

5. 19

O torque sobre o cilindro interno é

$$L = \frac{4\mu\pi a^2 b^2 \Omega h}{b^2 - a^2}$$

5. 20

Em que a e b é o raio do cilindro interno, b é o raio do cilindro externo, Ω é a velocidade angular do cilindro interno.

A segunda etapa de testes foi realizada com o uso de um reômetro modular, da marca Anton Paar, modelo Physica MCR 301, que apresenta diversas funções para uma caracterização reológica muito precisa de uma ampla gama de fluidos complexos. Assim como o viscosímetro, o referido equipamento tem como dados de entrada a velocidade de rotação do cilindro (taxa de cisalhamento), intervalo de tempo para medições, intervalo de tempo para cada velocidade de rotação. No entanto, o reômetro pode trabalhar com taxas de cisalhamento muito mais altas do que as do viscosímetro devido ao seu sistema de lubrificação a ar comprimido, composto por um compressor médico odontológico, da marca Shulz, modelo MSV 6, e por um conjunto de filtros, da marca Beko Clearpoint, que garantem que a pureza e a umidade do ar estejam de acordo com o exigido pelo fabricante do reômetro. O software utilizado tanto

para armazenagem dos dados de entrada como para o processamento de resultados é o Rheoplus. Para manter a temperatura constante em toda a superfície da placa plana, utiliza-se o sistema Peltier, da marca Anton Paar, em conjunto com um banho térmico da marca Lauda, que nesse caso serve para calibração da temperatura. Para que a vibração inerente de variações de pressão no ambiente do laboratório não interfira nas medições, o reômetro é apoiado em uma bancada rígida com sistema antivibratório. A Figura 5. 5 mostra detalhes da bancada do reômetro.

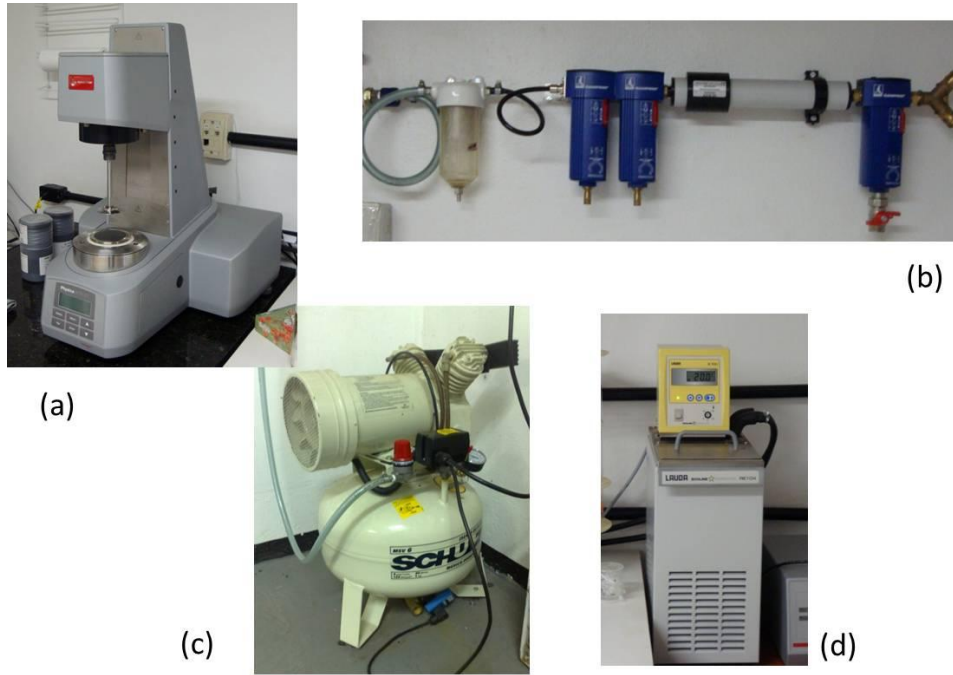


Figura 5. 5: Bancada de Reometria: (a) Reômetro; (b) Filtros de ar; (c) Compressor médico-odontológico; (d) Banho térmico.

O reômetro apresentado tem como princípio de funcionamento o escoamento laminar e unidirecional entre uma placa paralela e um disco rotativo, de raio R , com distância δ , denominada *gap*, entre eles, como mostrado na Figura 5. 6. Então, temos:

$$\mathbf{u} = u(r, z)\hat{e}_\theta \tag{5.21}$$

Substituindo a equação 5.21 na equação de Navier-Stokes em coordenadas cilíndricas, eq. 5.12, 5.13 e 5.14, temos:

$$-\frac{\rho u_\theta^2}{r} = -\frac{\partial p}{\partial r} \tag{5.22}$$

$$0 = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \mu \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial z^2}$$

5. 23

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial z} + \rho g$$

5. 24

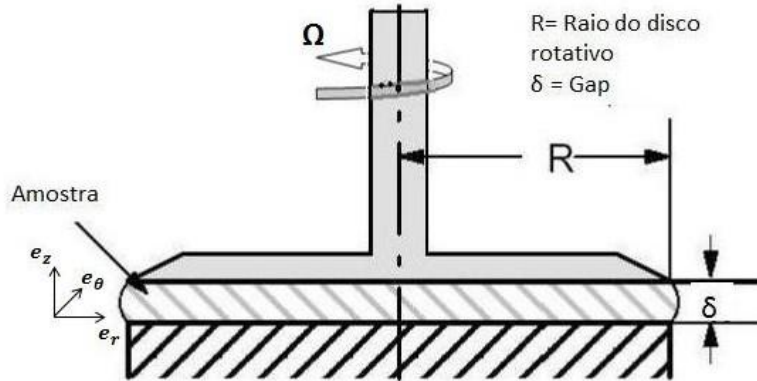


Figura 5. 6: Reômetro rotacional de placas paralelas

Integrando a eq. 3.22 em r, temos:

$$p = \int \rho \frac{u_\theta^2(r, z)}{r} dr + f(\theta, z)$$

5. 25

Mas nota-se pela equação 3.23 que:

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} = r\mu \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial z^2}$$

5. 26

Como u_θ só depende de r e z, então tem-se que $\partial p / \partial \theta = 0$. Logo, $\partial^2 u_\theta / \partial z^2 = 0$. Na condição de não deslizamento na em ambas as superfícies, $u_\theta(r, 0) = 0$ e $u_\theta(r, \delta) = \Omega r$. Obtém-se então o campo de velocidade do escoamento:

$$u_\theta(r, z) = \frac{\Omega r z}{\delta}$$

5. 27

A tensão de cisalhamento no plano e_z na direção θ é dada por:

$$\sigma_{z\theta}(r, z) = \mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \right)$$

5. 28

Ao substituir-se a expressão (3.27) em (3.28), tem-se que, pela lei de ação e reação, a tensão de cisalhamento na superfície do disco rotativo é:

$$\sigma_{r\theta}(a) = \mu \frac{\Omega r}{\delta}$$

5. 29

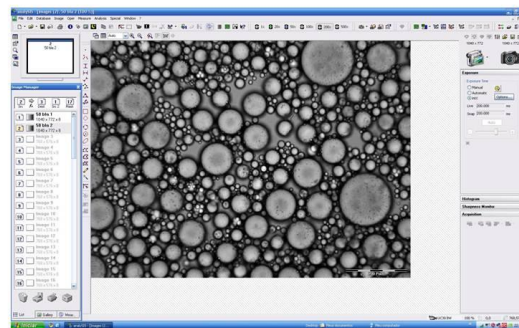
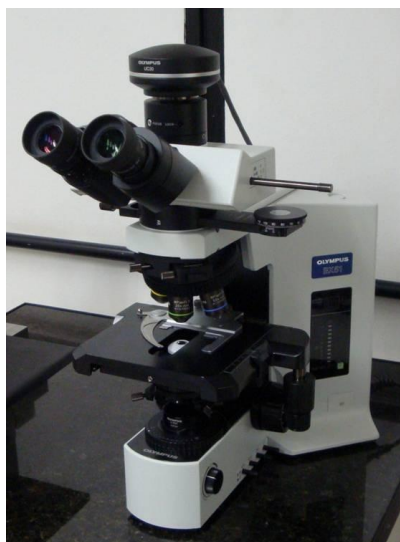
O torque sobre o disco devido a resistência viscosa imposta pela lâmina de fluido é dado por:

$$L = \frac{\mu\pi\Omega R^4}{2\delta}$$

5. 30

5.3. APARATO DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para a caracterização microestrutural das emulsões, utilizou-se o microscópio óptico da marca Olympus, Modelo BX51, com lentes de aumento da ordem de 200 vezes. As imagens obtidas são capturadas pela câmera, também da marca Olympus, modelo UC30, e enviadas ao computador para o processamento no software AnalySIS. Detalhes mostrados na Figura 5. 7.



(b)

(a)

Figura 5. 7: Bancada de microscopia óptica. (a) Microscópio Óptico Olympus; (b) Tela típica do software AnalySIS.

Considerando-se que as gotas têm formato perfeitamente esférico, o diâmetro de gotas foi definido como variável aleatória para inferência estatística. Na análise estatística, definiu-se como amostra o conjunto de 100 partículas escolhidas aleatoriamente em uma dada imagem capturada.

Para se determinar o número de amostras a ser considerado na análise, propôs-se uma metodologia baseada no Método das Médias Amostrais, (vide Landal & Mollo-Christensen, 1992), que será descrita logo a seguir.

Para uma dada amostra, determina-se a média amostral do diâmetro, d_m , e a sua variância amostral S^2 , definidas respectivamente por:

$$d_m = \frac{1}{100} \sum_{j=1}^{100} d_j$$

5. 31

$$S^2 = \frac{1}{100 - 1} \sum_{j=1}^{100} (d_j - d_m)^2$$

5. 32

A partir disso avalia-se a saturação da média das médias amostrais, $\langle d_m \rangle$, e da média das variâncias amostrais, $\langle S^2 \rangle$, em função do número de amostras N, em que:

$$\langle d_m \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N d_j$$

5. 33

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{N - 1} \sum_{j=1}^N S^2$$

5. 34

Então, número ideal de amostras é determinado a partir do valor N tal que a taxa de variação de $\langle d_m \rangle$ e de $\langle S^2 \rangle$ com relação a N não seja mais significativa.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS-BASE

Antes de realizar os experimentos para a caracterização reológica da emulsão, realizou-se a caracterização de seus fluidos base, o óleo mineral e a água destilada. Para isso, avaliou-se a dependência da viscosidade no tempo, a taxa de cisalhamento constante, e a relação entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento.

Todos os testes foram realizados à temperatura de 25°C, temperatura atingida antes do início dos ensaios em tempo praticamente desprezível devido ao sistema de Peltier. Por se tratarem de fluidos homogêneos, o tempo de duração dos ensaios foi de 5min. A viscosidade foi medida com taxas de cisalhamento que variaram de 50 a 1000 s⁻¹. O *gap* utilizado nos ensaios com a água foi de 0.15mm e com o óleo foi 0.35mm.

As Figuras 6.1 e 6.2 mostram a viscosidade da água destilada e do óleo mineral, respectivamente, em função do tempo. O tempo foi adimensionalizado pelo tempo total do experimento. Uma vez que o erro instrumental do reômetro é desprezível, as barras de erro foram determinadas pelo desvio padrão entre três realizações do experimento.

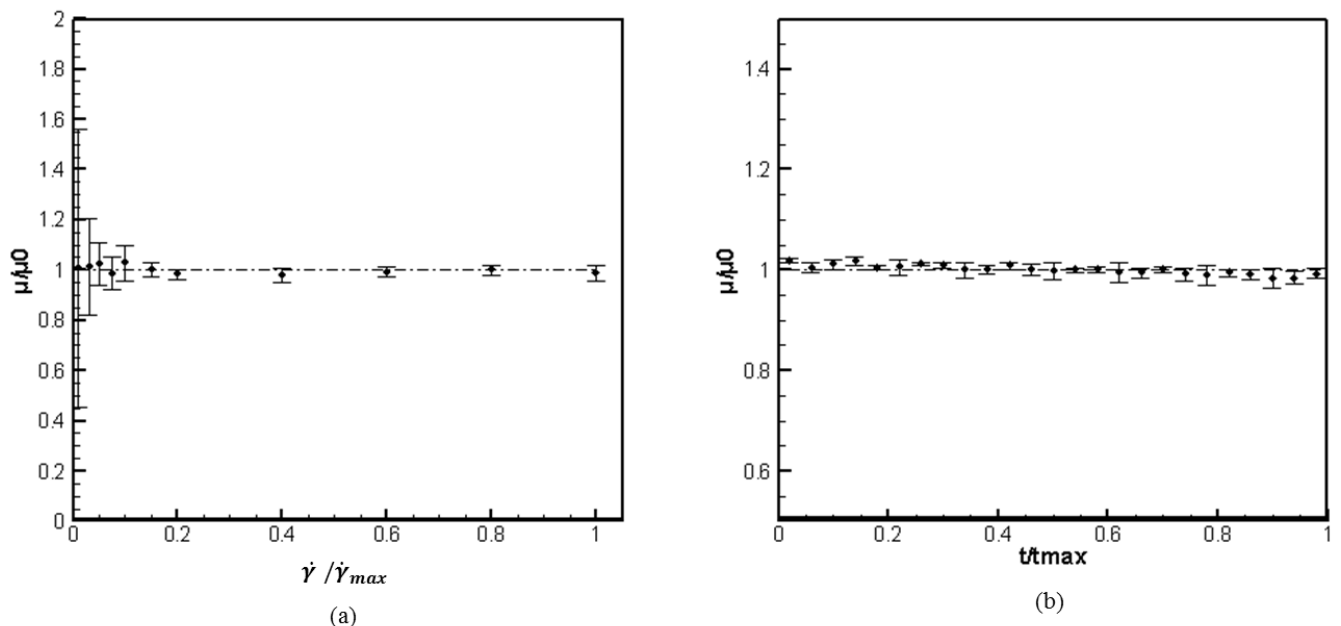


Figura 6. 1: Dependência da viscosidade da água destilada (a) com a taxa de cisalhamento (b) com o tempo.

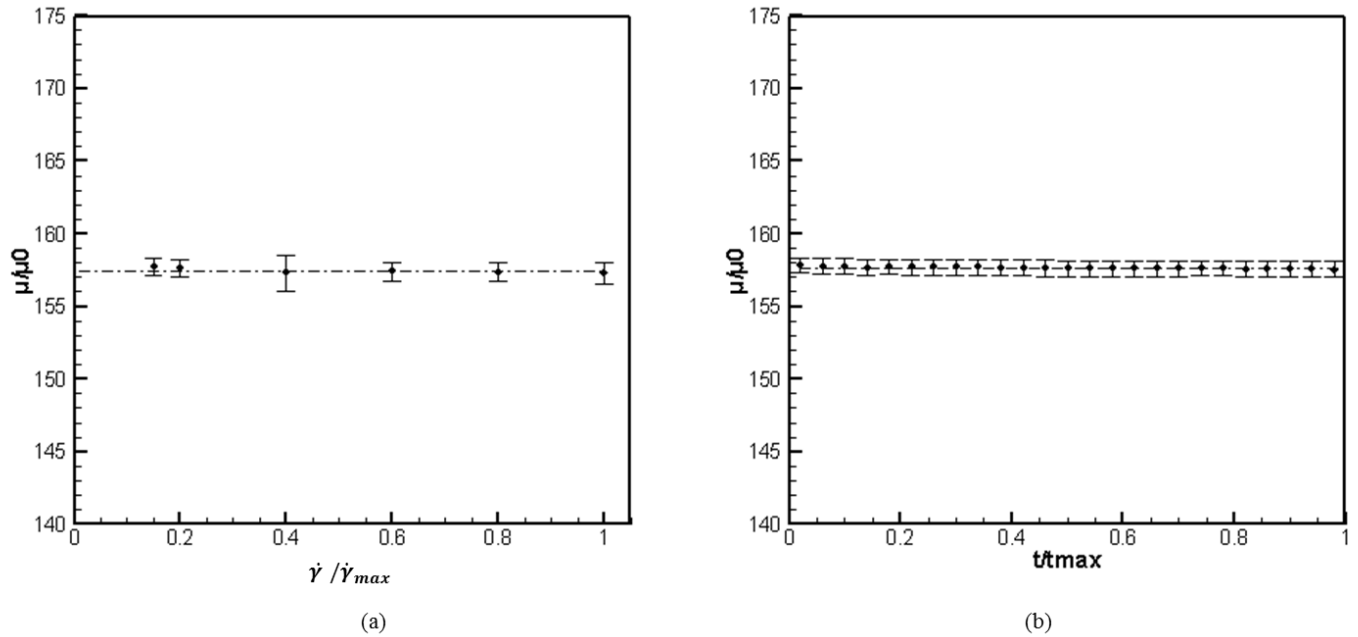


Figura 6. 2: Dependência da viscosidade do óleo mineral (a) com a taxa de cisalhamento (b) com o tempo.

Pode-se notar que não há dependência da viscosidade nem com a taxa de cisalhamento, nem com o tempo, o que demonstra o comportamento tipicamente newtoniano dos dois fluidos. Todas as medidas de viscosidade foram adimensionalizadas pela viscosidade da água. A 25°C , obteve-se $\mu_0=0.852\text{cP}$ e $\mu_g=157.45\mu_0$. Na seção 4, definiu-se a razão de viscosidade por $\lambda = \mu_g/\mu$, em que μ_g e μ são as viscosidades da gota e da fase externa, respectivamente. Uma vez que $\lambda \gg 1$, a consideração $\text{Ca} = \lambda\text{Ca}^0$ pode ser utilizada.

6.2. VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO

A viscosidade em função do tempo está representada nas Figuras 6.3 e 6.4 para as emulsões de fração volumétrica $\phi=0.10$ e $\phi=0.50$, respectivamente. Todos os ensaios foram realizadas à temperatura de 25°C . A viscosidade foi adimensionalizada pela viscosidade da água destilada ($\mu_0=0.852\text{cP}$) e o tempo foi adimensionalizado pelo tempo de corrida do experimento ($T=15$ min). As barras de erro foram obtidas a partir do desvio padrão de três realizações do experimento, uma vez que o erro instrumental do reômetro é desprezível.

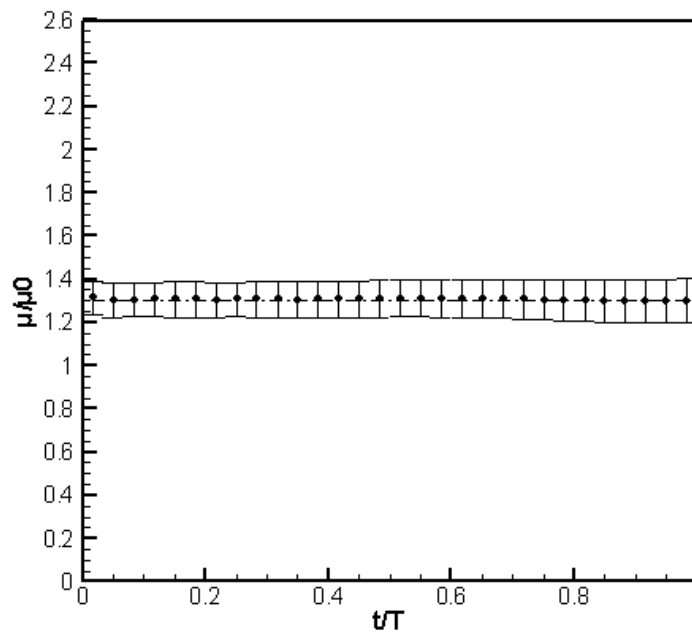


Figura 6. 3: Viscosidade em função do tempo para $\phi=0.10$.

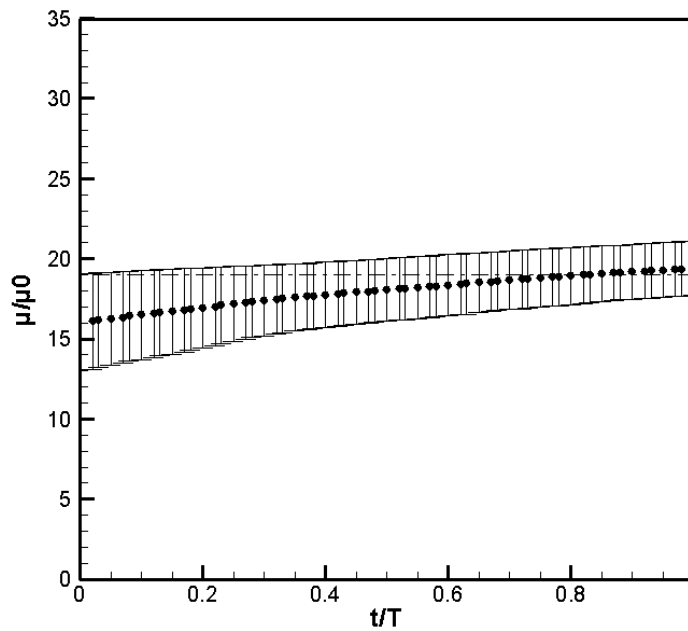


Figura 6. 4: Figura 1: Viscosidade em função do tempo para $\phi=0.50$.

A reta tracejada na Figura 6.3 refere-se à média de viscosidade no primeiro minuto de ensaio e a reta tracejada da Figura 6.4 refere-se à média do último minuto. Pode-se notar que, no caso de uma emulsão diluída, não há dependência da viscosidade no tempo, de modo que um tempo de corrida do experimento de 5 minutos é suficiente. No caso de emulsões mais concentradas, com fração volumétrica acima de

$\phi=0.20$, há uma variação da viscosidade com o tempo, entretanto, a variação que ocorre nos últimos 5 minutos de ensaio é da ordem de apenas 1%, de maneira que se manteve o tempo de 15 minutos para os ensaios em emulsões concentradas.

Analisou-se o aspecto visual das emulsões para verificar se a condição de homogeneidade destas é mantida. As Figuras 6.5 e 6.6 trazem a evolução da floculação num tempo de 30 minutos para $\phi=0.50$ e $\phi=0.10$, respectivamente.

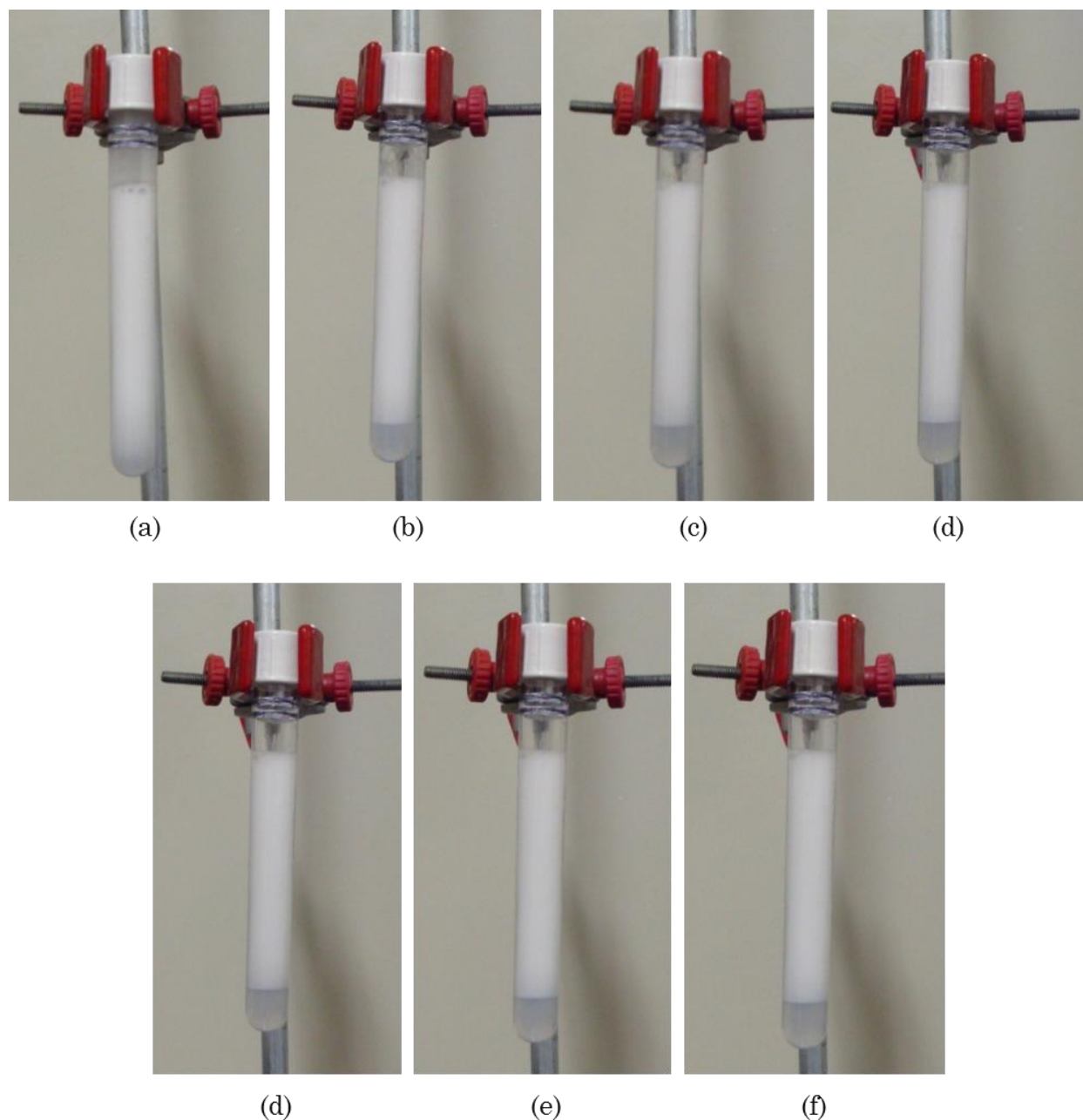


Figura 6. 5: $\phi=0.50$. (a) poucos segundos após a homogeneização; (b) 5min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 20 min; (f) 25 min; (g) 30 min.

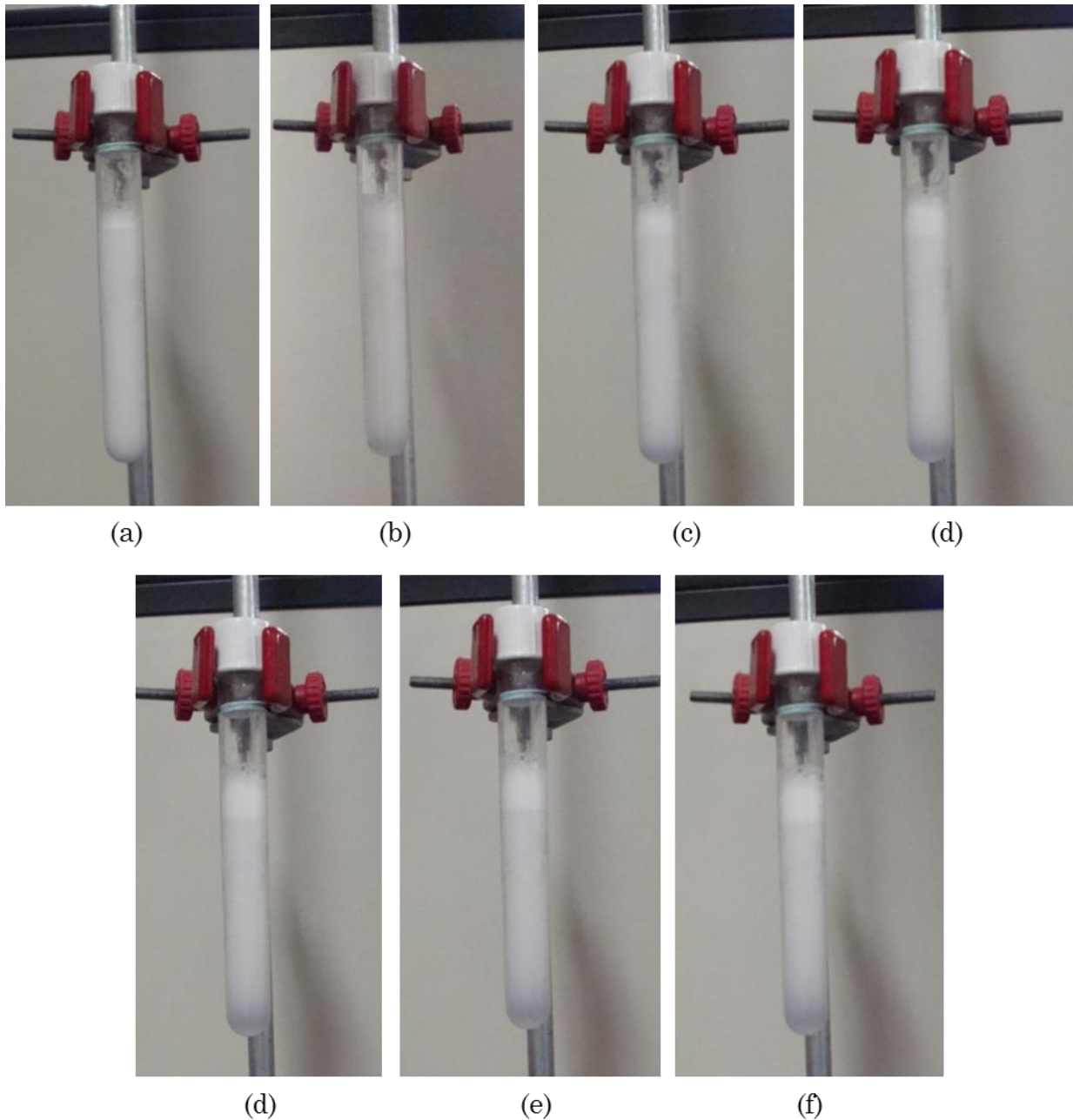


Figura 6. 6: $\phi=0.10$. (a) poucos segundos após a homogeneização; (b) 5min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 20 min; (f) 25 min; (g) 30 min.

A evolução da floculação para as demais concentrações pode ser observada no anexo B. A floculação para as emulsões com concentração maior ou igual à 25% não evolui no período de 30 minutos, podendo ser consideradas homogêneas no tempo do experimento. Já as mais diluídas, de 15 e 10% de óleo mineral, começam a apresentar heterogeneidade a partir dos primeiros 5 minutos, determinando um limite superior de 5 minutos para o tempo de ensaio.

6.3. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Após a análise do aspecto visual macroscópico das emulsões, analisou-se o aspecto microscópico, verificando-se o diâmetro médio das gotas. A Figura 6.7 mostra imagens obtidas pelo sistema de microscopia óptica Olympus das emulsões $\phi=0.10$, $\phi=0.30$ e $\phi=0.50$, respectivamente. Como pode ser observado, há uma grande polidispersidade no tamanho médio de diâmetro de gotas. Por isso, tornou-se necessária a determinação de um número ótimo de amostras a ser considerado para obtenção da curva de distribuição de probabilidade do diâmetro médio de gotas. Os resultados são mostrados nas Figuras 6.8, 6.9 e 6.10, em que as barras de erro representam o desvio padrão da média das médias amostrais e da média das variâncias amostrais, para as frações volumétricas $\phi=0.1$, $\phi=0.3$ e $\phi=0.5$, respectivamente.

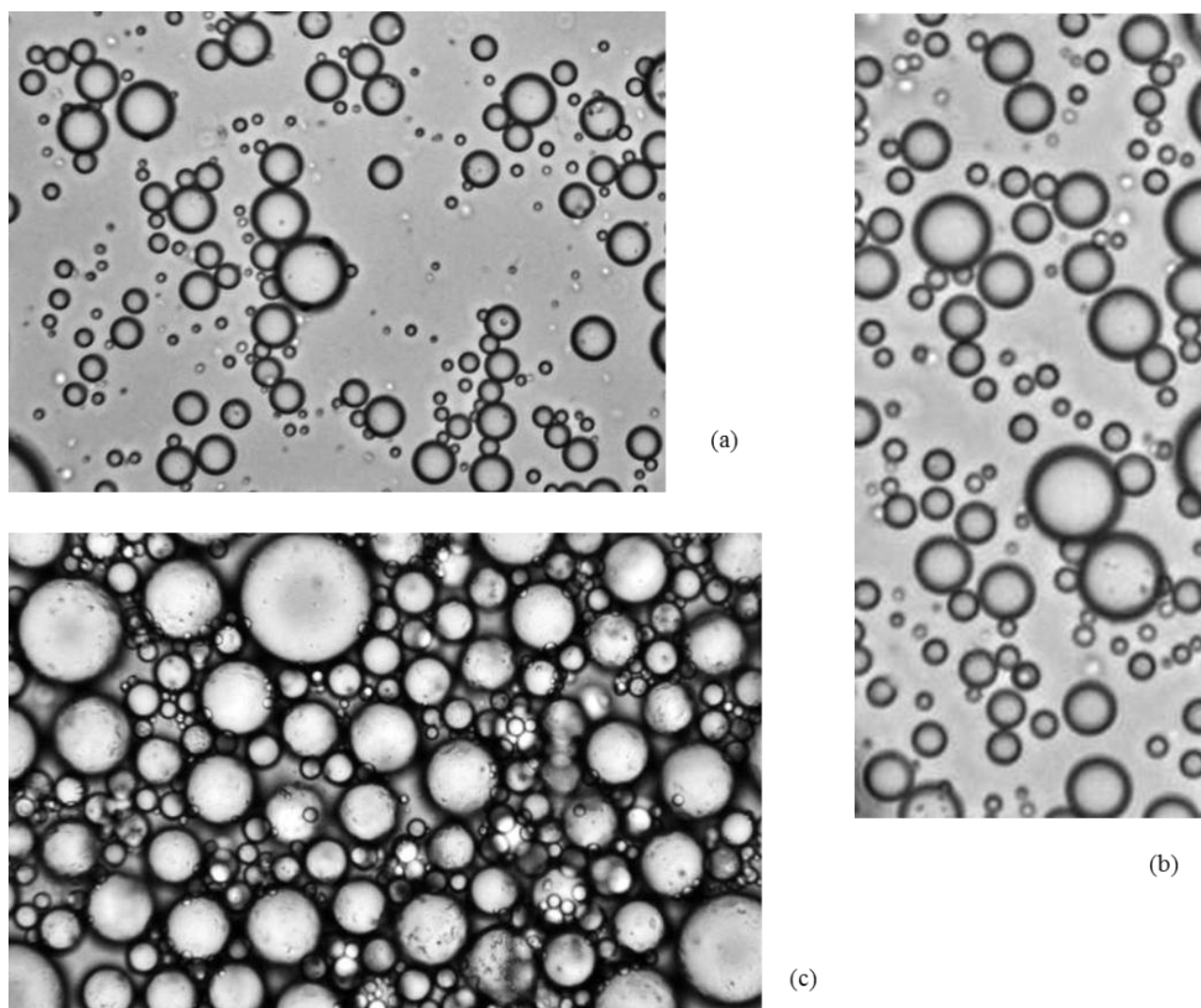
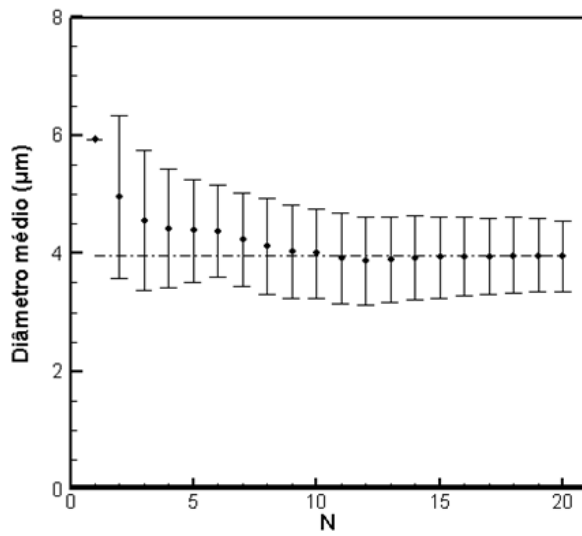
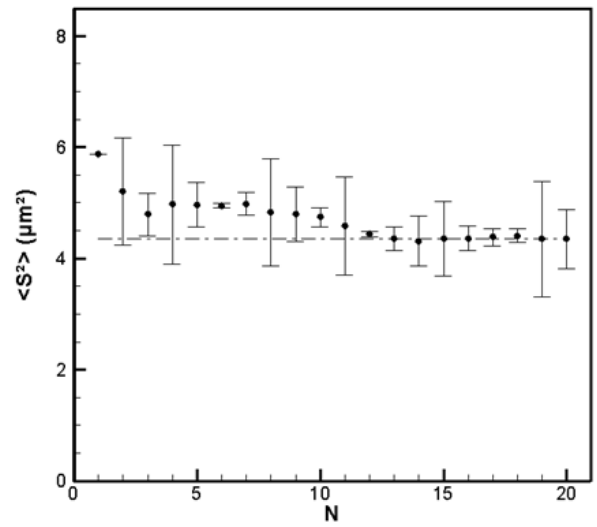


Figura 6. 7: Imagens obtidas pelo sistema de microscopia óptica Olympus. (a) $\phi=0.10$; (b) $\phi=0.30$, utilizando combinação de lentes para um aumento de 500 vezes; e (c) $\phi=0.50$, aumento de 200 vezes.

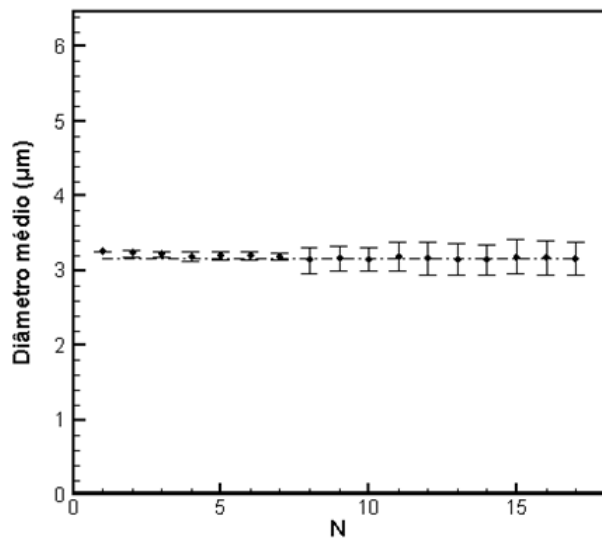


(a)

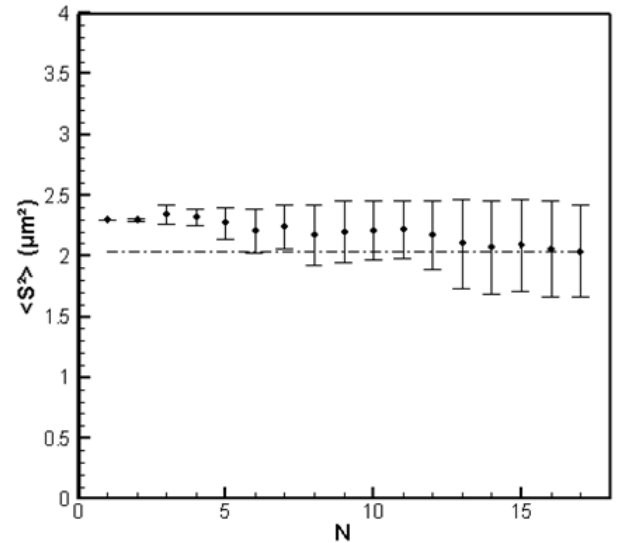


(b)

Figura 6. 8: Análise de saturação (a) da média; (b) da variância do diâmetro das gotas em função do número de amostras, para $\phi=0.1$.



(a)



(b)

Figura 6. 9: Análise de saturação (a) da média; (b) da variância do diâmetro das gotas em função do número de amostras, para $\phi=0.3$.

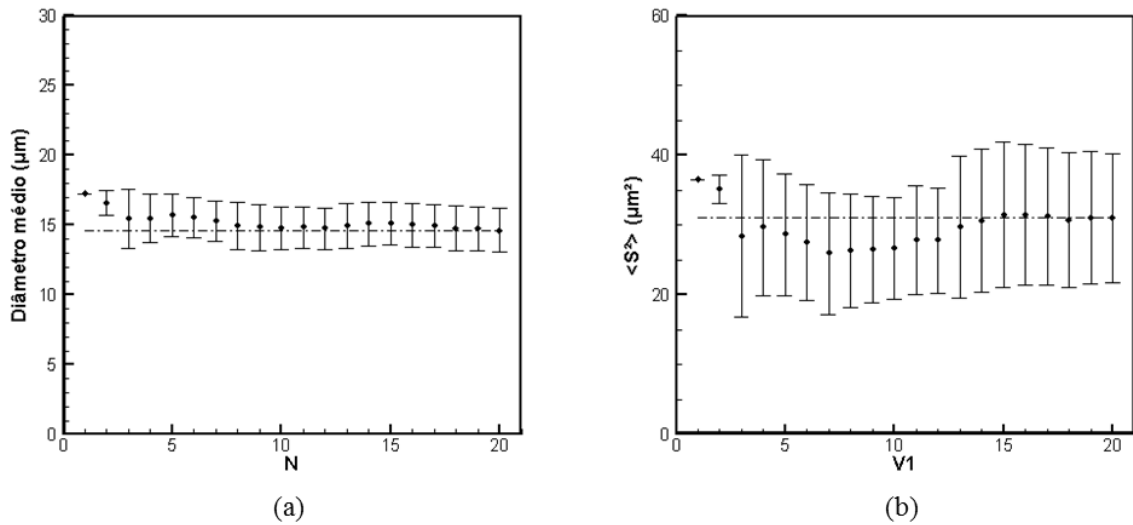


Figura 6. 10: Análise de saturação (a) da média; (b) da variância do diâmetro das gotas em função do número de amostras, para $\phi=0.5$.

Pode-se observar que, para $\phi=0.1$ houve saturação a partir de 12 amostras; para $\phi=0.3$, houve saturação a partir de 13 amostras; e, para $\phi=0.5$, a partir de 14 amostras. Para garantir uma melhor qualidade de resultados, o levantamento do histograma de frequência para o diâmetro de partículas foi traçado levando em conta a média dos histogramas de 20 amostras.

Considerou-se que a média dos diâmetros das emulsões diluídas é a mesma de suas emulsões de origem, ou seja, $d_m(\phi=0.10) = d_m(\phi=0.20) = d_m(\phi=0.40)$; $d_m(\phi=0.15) = d_m(\phi=0.30)$; e $d_m(\phi=0.25) = d_m(\phi=0.50)$. Pode-se notar pela Figura 6.11 mostra que, com apenas 10 amostras, a média do diâmetro para $\phi = 0.40$ já se aproxima da média para $\phi = 0.10$.

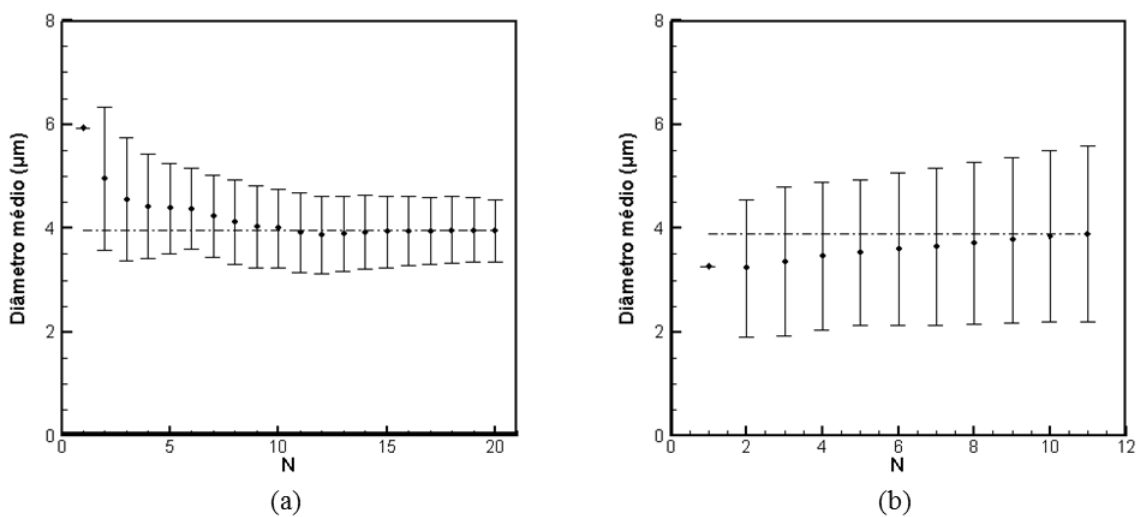


Figura 6. 11: Análise de saturação da média do diâmetro das gotas em função do número de amostras, para (a) $\phi=0.1$; e (b) $\phi=0.4$.

A Figura 6.12 mostra as curvas de distribuição de probabilidade dos diâmetros para as diferentes frações volumétricas. A função densidade de probabilidade de uma distribuição normal é dada por:

$$xp(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

em que μ é a média e σ^2 é a variância de $\ln(x)$, em que x é o diâmetro médio de gotas. Pode-se notar que a distribuição normal, representada pela linha pontilhada, se aproxima muito bem dos dados experimentais.

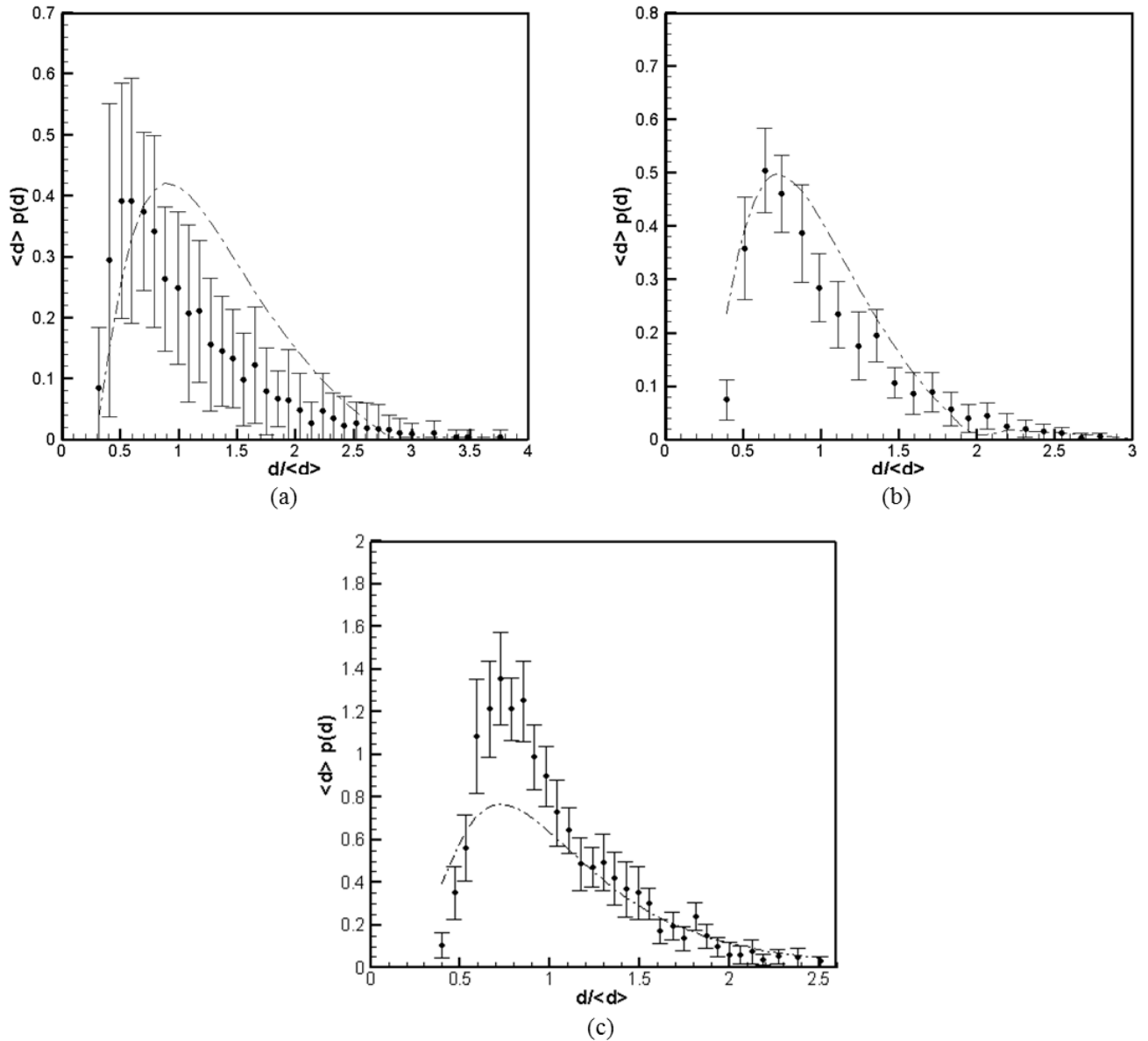


Figura 6. 12: Distribuição de probabilidade do diâmetro de gotas em 20 amostras para as frações volumétricas (a) $\phi=0.10$; e (b) $\phi=0.30$ e (c) $\phi=0.50$.

6.4. VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CAPILARIDADE

Na caracterização das emulsões, analisou-se a dependência da viscosidade com o número de capilaridade, este interpretado como a relação entre o tempo de deformação da gota e o tempo do escoamento, como mencionado na seção 4. Os resultados são mostrados nas Figuras 6.18 a 6.20 para as frações volumétricas $\phi=0.10$, $\phi=0.30$ e $\phi=0.50$.

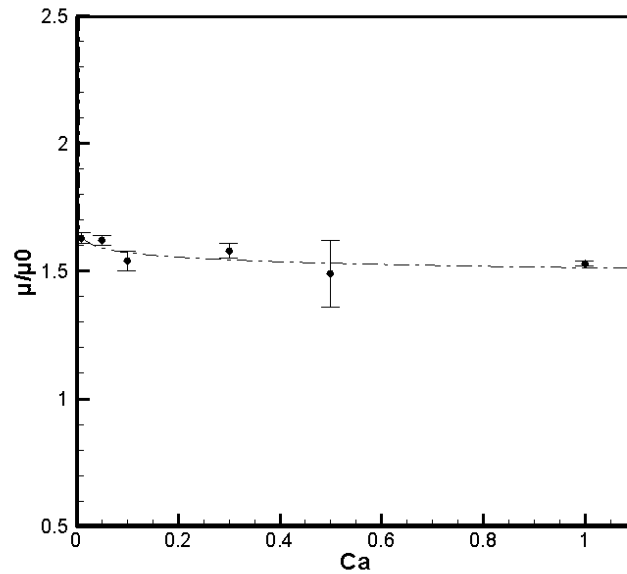


Figura 6. 13: Dependência da viscosidade com o número de capilaridade para $\phi=0.10$.

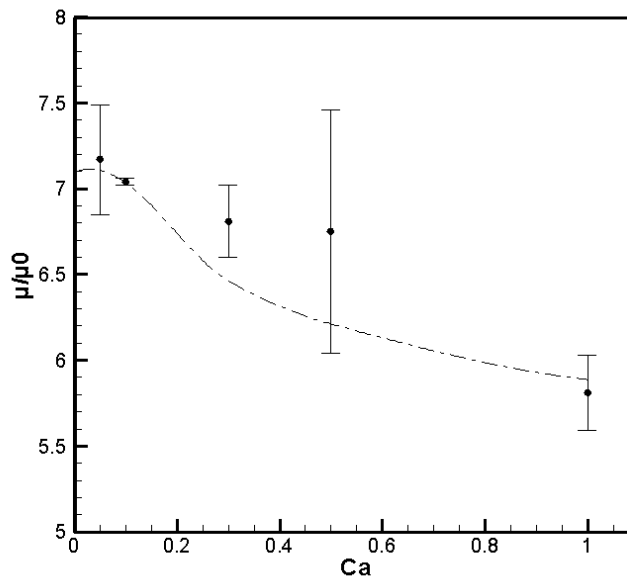


Figura 6. 14: Dependência da viscosidade com o número de capilaridade para $\phi=0.30$.

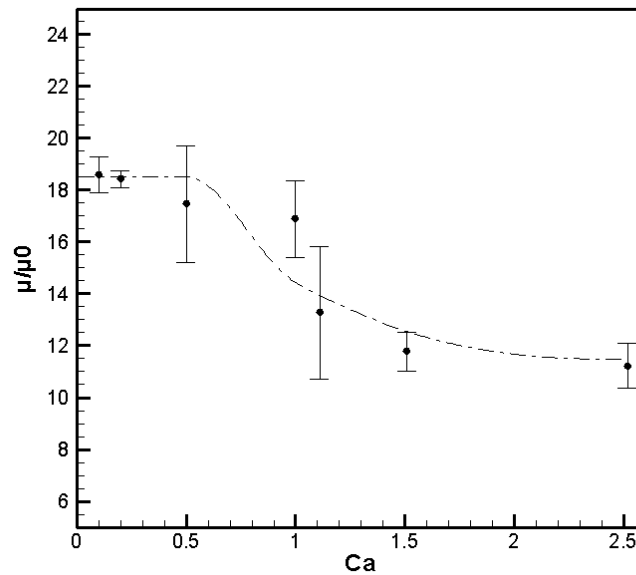


Figura 6. 15: Dependência da viscosidade com o número de capilaridade para $\phi=0.50$.

Vale lembrar que para o caso de $\lambda \gg 1$, o número de capilaridade considerado aqui é $Ca = \lambda Ca_0 = (\dot{\gamma} \mu_g a) / \sigma_0$. Para a adimensionalização da taxa de cisalhamento por meio do número de capilaridade, considerou-se que a tensão superficial óleo/água, na presença de tensoativos, é reduzida de 57mN/m (Prista *et al.*, 1991) para 30mN (Montório, 2001), e o raio médio de gotas determinado na seção anterior ($a \sim 10^{-6}$). Por restrições instrumentais, não foi possível obter dados de viscosidade no limite $Ca \gg 1$.

Pode-se observar que nos três casos as emulsões apresentaram comportamento pseudoplástico, sendo que a variação apresentada diminuiu com a diminuição da concentração de gotas (variações de 6, 20 e 63% da viscosidade, respectivamente). Conforme o número de capilaridade se aproxima de 1, a gota começa a sofrer deformação por efeito do cisalhamento, isto porque o tempo de deformação começa a se igualar ao tempo de escoamento. Conforme o número de capilaridade aumenta, a gota se orienta na direção do escoamento, diminuindo a viscosidade.

6.5. DEPENDÊNCIA DA VISCOSIDADE COM A FRAÇÃO VOLUMÉTRICA

As Figuras 6.21 e 6.22 mostram a dependência da viscosidade com a fração volumétrica para dois números de capilaridade, $Ca=0.01$ e $Ca=1$, respectivamente.

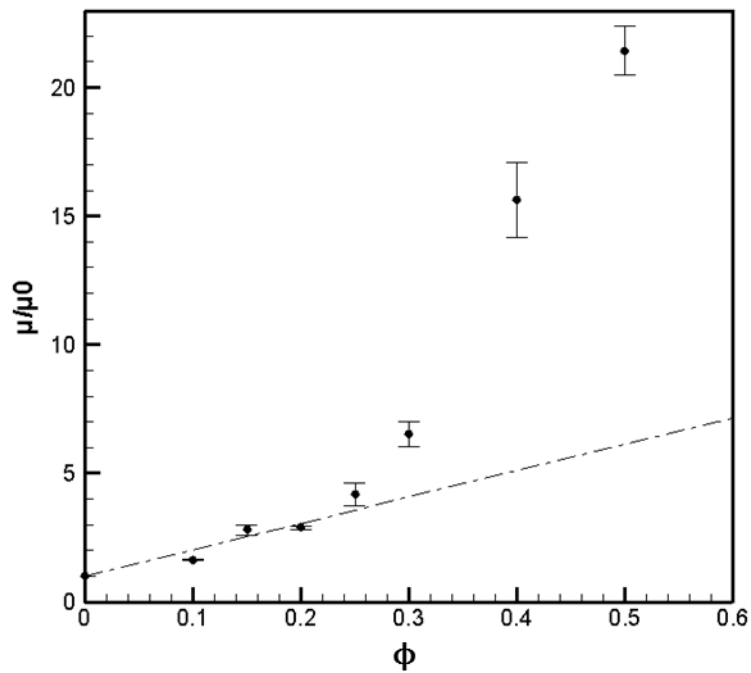


Figura 6. 16: Dependência da viscosidade com a fração volumétrica, $Ca=0.01$.

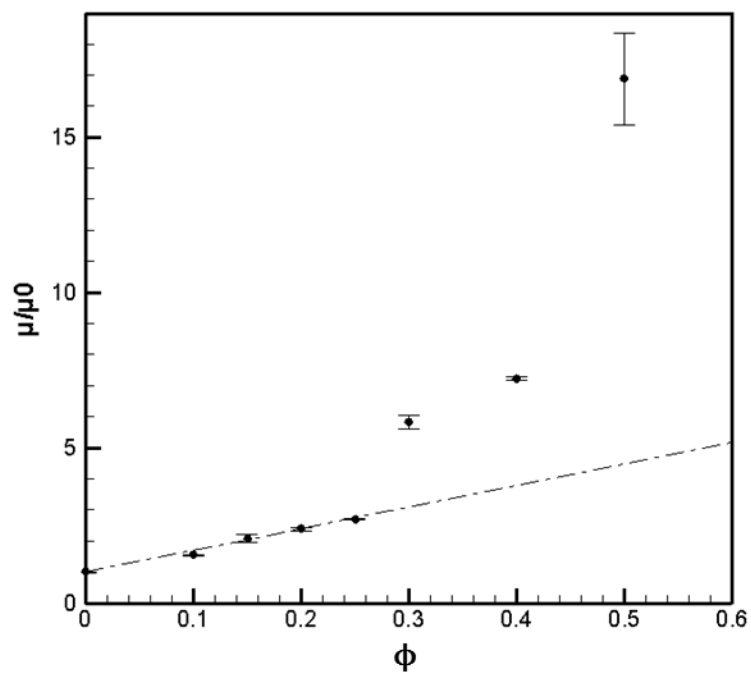


Figura 6. 17: Dependência da viscosidade com a fração volumétrica, $Ca=1$.

Pode-se observar que a viscosidade das emulsões apresentou um comportamento linear com a fração volumétrica de gotas até aproximadamente $\phi=0.20$ para $Ca=0.01$ e até $\phi=0.25$ para $Ca=1$, o que para altas

razões de viscosidade ainda pode ser considerada uma emulsão diluída. Para o caso de emulsões diluídas, define-se a viscosidade de Taylor dada por:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \phi \frac{1 + \frac{5}{2}\lambda}{1 + \lambda}$$

em que μ é a viscosidade da emulsão, ϕ é a fração volumétrica de gotas, μ_0 é a viscosidade do fluido base e λ é a razão de viscosidade. Pelos resultados experimentais obteve-se:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \phi C$$

em que foram obtidas $C \approx 10$ para $Ca=0.01$ e $C \approx 7$ para $Ca=1$.

Com o aumento da concentração de óleo, a presença das gotas começa a ser mais evidente no escoamento, devido à interação entre as mesmas, e, conseqüentemente, há um crescimento exponencial de viscosidade.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este projeto permitiu uma familiarização com equipamentos experimentais de tecnologia de ponta, no laboratório do Grupo Vortex, e uma metodologia científica de tratamento de dados bastante complexa. Foi possível visualizar comportamentos de fluidos newtonianos e não-newtonianos previstos pela literatura.

A partir da metodologia de caracterização microestrutural, pôde-se determinar de forma satisfatória a função densidade de probabilidade da distribuição de diâmetro médio de gotas de forma que fosse possível observar que o diâmetro médio de gotas se aproximou do tamanho médio das células no sangue. A análise do aspecto visual das emulsões após a homogeneização mostrou estabilidade, principalmente em maiores concentrações. Observou-se que a floculação é reversível e que não houve coalescência.

A caracterização reológica mostrou que as emulsões apresentam um comportamento não-newtoniano pseudoplástico, que é acentuado com o aumento da fração volumétrica de gotas, assim como o sangue. Devido à caracterização, tanto microestrutural, quanto reológica, das emulsões, considerou-se que estas podem ser estudadas como um protótipo do sangue.

7.1. Sugestões para trabalhos futuros

- Desenvolver um estudo da viscosidade de emulsões sob cisalhamento quadrático, isto é, em tubos capilares, *in vitro*.
- Analisar com o uso de microscopia óptica a deformação das gotas sob cisalhamento, comparando-a com a deformação de glóbulos vermelhos.
- Realizar a caracterização reológica do sangue propriamente dito, comparando-a com modelos constitutivos e resultados obtidos com o uso de emulsões.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albrecht KH, Gahtgens P, Pries A, Heuser M., 1979, “The Fahraeus effect in narrow capillaries (i.d. 3.3 to 11.0 micron)”, *Microvasc Res* 18:33–47.
- Barbee, J.H., Cokelet, G.R., 1971, “The Fahraeus Effect”, *Microvas. Res.*, 3,6
- Barbee, JH, Cokelet, GR, 1971, “Prediction of blood flow in tubes with diameters as small as 29 microns”, *Microvasc Res* 3:17–21.
- Barnes H. A., Hutton J. F., Walters K., 1989, “An Introduction to Rheology”, 1. ed – Elsevier Science
- Bayliss, L.E., 1959, “The axial drift of red cells when blood flows in a narrow tube”, *J. Physiol.* 149, 593
- Becker, A.— *Dtsch. Med, Wschr.* 79, 156, 1964.
- Carvalho, J. A. A., 2008, “Hidrodinâmica do escoamento do sangue em microvasos”, Dissertação de mestrado, Publicação DM-XXX Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 152p.
- Copley, A.L., 1952 Robin Fahraeus - The scientist and the person. *Clin Hemorheology* 9: 395-433, 1989.
- Oliveira, T.F., Cunha, F.R., 2011, “A theoretical description of a dilute emulsion of very viscous drops undergoing unsteady simple shear”, *Journal of Fluids Eng. – ASME*, Vol (Accepted for publication), 12p
- Fahraeus, R., 1929, “The suspension stability of blood”, *Physiol., Rev.* 9, 241
- Fahraeus, R., Lindqvist, T., 1931, “The viscosity of the blood in narrow capillary tubes”, *Am. J. Physiol.* 96: 562-68
- Griffin, W. J. *Soe. Cosm. Chem.* 1, 311, 1949;
- Ham, A.W., Leeson, T.S., 1963, “Tratado de Histologia”, 4ª edicion, Editora Interamericana, S.A., México
- Huang, C.R., Siskovic, N., Robertson R.W., Fabisiak, W., Smitherberg, E.H., Copley, A.L., 1975, “Quantitative characterization of thixotropy of whole human blood”, *Biorheology* 12, 279
- Knisely, MH, Theodore, SE, Bloch, EH, “Microscopic observations of the precipitation and agglutination of blood flowing through vessels in crushed tissues”, *Arch Surg.* 1945; 51: 220-236.

Landal, M. T., Mollo-Christensen E., 1992, “Turbulence and Randon Process in Fluid Mechanics”, Cambridge University Press.

Lipowsky, H.H., 2005, “Microvascular Rheology and Hemodynamics”, *Microcirculation* 12, 5-15

Lipowsky, H.H., Usami, S., Chien, S., 1980, “In Vivo measurements of apparent viscosity and microvessel hematocrit in the mesentry of the cat”, *Microvasc Res* 19: 297-319

Montório, G.A., 2001, “Eficiência dos surfatantes de uso agrícola na Redução da tensão superficial”, Tese para obtenção de título de doutor, Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP – Campus de Botucatu

Oka, S., 1981, “Cardiovascular Hemorheology”, University Press, Cambridge

Pauling, L., Itano, HA, Singer, SJ, Wells, IC, 1949, “Science”, 110: 543

Pearson, M.J., Lipowsky, H.H., 2000, “Influence of erythrocyte aggregation on leukocyte margination in postcapillary venules of rat mesentery”, *Am. J. Physiol. Heart. Circ. Physiol.*, 279: H1460-71

Popel, A.S., Johnson, P.C., 2005, “Microcirculation and Hemorheology”, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 37: 43-69

Pries, A.R., Neuhaus, D., Gaethgens, P., 1992, “Blood viscosity in tube flow: dependence on diameter and hematocrit”, *Am. J. Physiol.* 263: H2204-12

Prista, L.N., Alves, A.C., Morgado, R.M.R., 1991, “Técnica farmacêutica e farmácia galênica”, 1 volume, 4ª edição

Rao, M. A., & Rizvi, S. S., 1986, “Engineering properties of foods”, New York, Marcel Dekker

Sharma, S. K., Mulvaney, S. J., Rizvi, S. S. H., 2000 “Food processing engineering: theory and laboratory experiments”, United States of America : Wiley-Interscience, 348p.

Taylor, M.G., 1955, “The flow in narrow tubes II, The axial stream and its formation, as determined bu changes in optical density”, *Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci.* 33, 1

Tocantins, L.M, 1938, “The mammalian blood platelets in health and disease”, *Medicine* 17: 155

Vidal, J. R. M. B., 2000, “Comportamento reológico da polpa de manga (*Mangífera indica* LKeitt)”, Campinas, SP, 159p. (Tese de Doutorado)

ANEXO A

Apresenta-se a seguir a formulação das emulsões, que seguiram o modo de apresentação descrito na seção 5.1.

Emulsão 50%

Óleo Mineral.....50mL
Tensoativos.....2mL
SPAN 80.....1.16mL
TWEEN 80.....0.84mL
Água destilada q.b.p.....100mL

Emulsão 40%

Óleo Mineral.....40mL
Tensoativos.....2mL
SPAN 80.....1.16mL
TWEEN 80.....0.84mL
Água destilada q.b.p.....100mL

Emulsão 30%

Óleo Mineral.....30mL
Tensoativos.....2mL
SPAN 80.....1.16mL
TWEEN 80.....0.84mL
Água destilada q.b.p.....100mL

As emulsões de menores concentrações, ou seja, 25, 20, 15 e 10% de óleo foram obtidas pela diluição das emulsões de maiores concentrações. Para isso, partiu-se do princípio de que, se uma emulsão é estável, a mistura de um pequeno volume desta com igual volume de sua fase externa é também estável (Prista *et.al*, 1991).

Emulsão 25%

Emulsão 50%.....2mL
Água destilada2mL

Emulsão 20%

Emulsão 40%.....2mL

Água destilada2mL

Emulsão 15%

Emulsão 30%.....2mL

Água destilada2mL

Emulsão 10%

Emulsão 20%.....2mL

Água destilada2mL

ANEXO B

As Figuras B.1 a B.3 trazem a evolução da flocculação num tempo de 30 minutos para as emulsões de 15, 20, 25, 30 e 40% de óleo mineral.

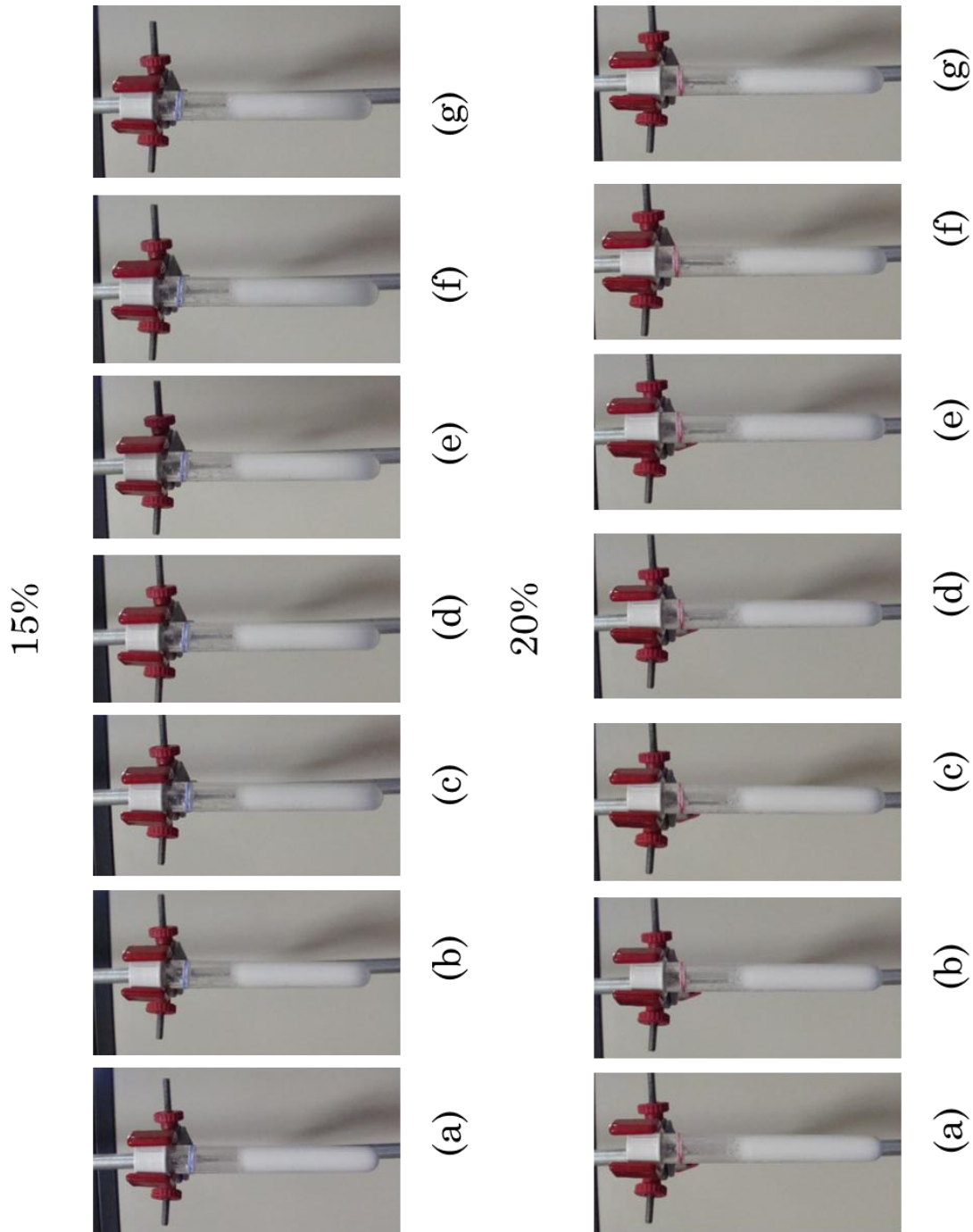


Figura B. 1: $\phi=0.15$ e $\phi=0.20$. (a) poucos segundos após a homogeneização; (b) 5min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 20 min; (f) 25 min; (g) 30 min.

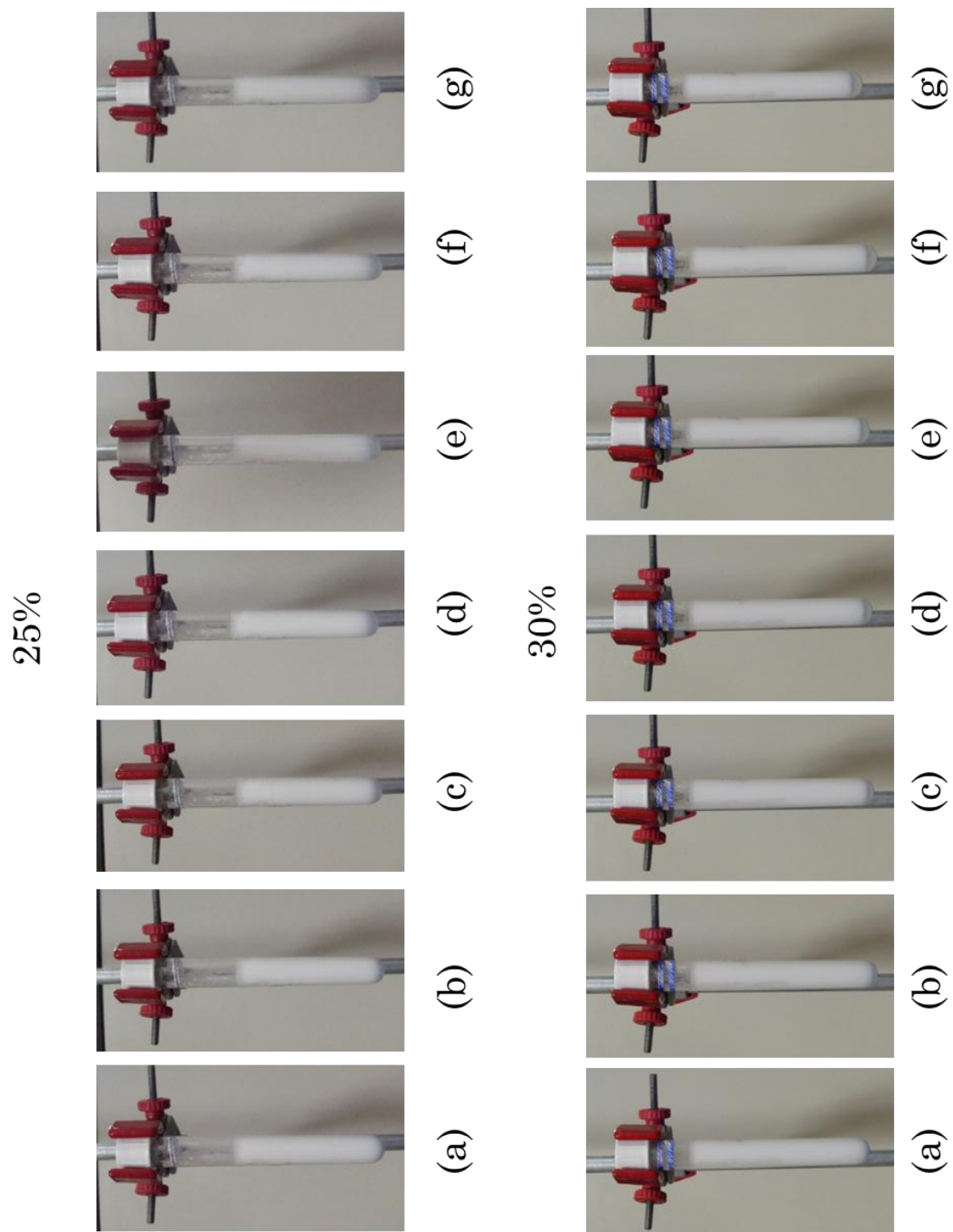


Figura B. 2: $\phi=0.25$ e $\phi=0.30$. (a) poucos segundos após a homogeneização; (b) 5min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 20 min; (f) 25 min; (g) 30 min.

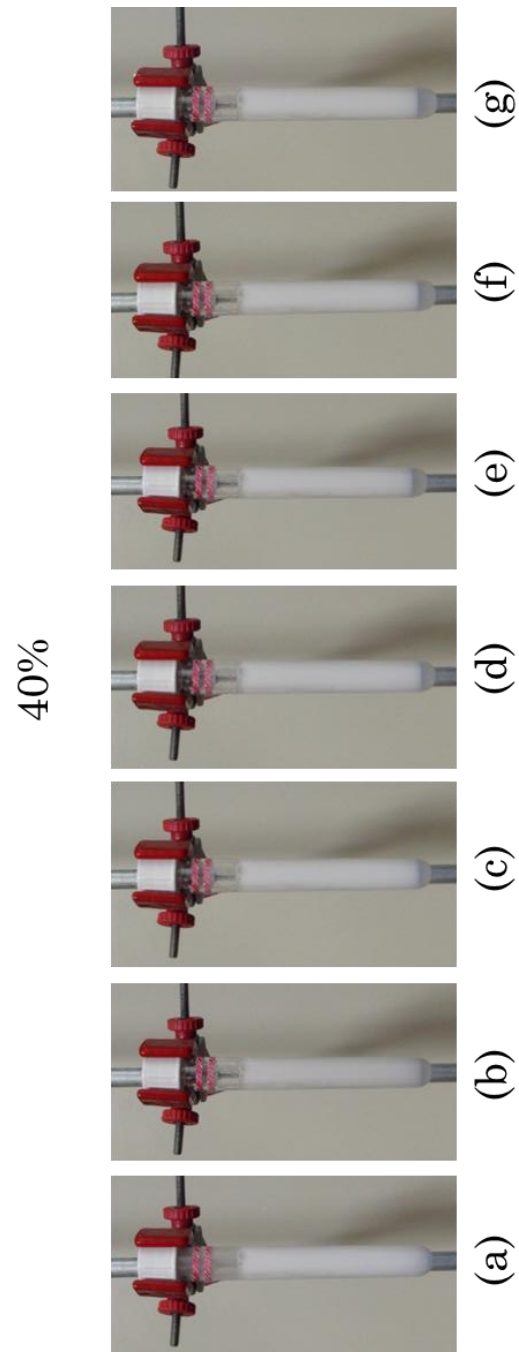


Figura B. 3: $\phi=0.40$. (a) poucos segundos após a homogeneização; (b) 5min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 20 min; (f) 25 min; (g) 30 min.