

Mínimo de viscosidad en un modelo de emulsión bidimensional*

*Andrés Núñez¹, Ramón Darías^{1**}, Ricardo Pinto¹, Ernesto Medina^{2**}
y Ricardo Paredes²*

¹Escuela de Física, Universidad Central de Venezuela (UCV), Apartado 89000, Caracas 1080A, Venezuela. ²Laboratorio de Física Estadística de Sistemas Desordenados, Centro de Física (IVIC), Apartado 21827, Caracas 1020A, Venezuela

Recibido: 10-09-02 Aceptado: 30-03-04

Resumen

Se modela una emulsión concentrada, con fracción de fase suspendida del 70%, mediante gotas viscoelásticas con fricción superficial e interacciones de contacto. Usando relaciones de fluctuación-disipación se obtiene, mediante dinámica molecular, la viscosidad de la emulsión modelo en función del vector de onda de cizalla. En el caso de una emulsión bimodal, se obtiene la viscosidad como función de la fracción de tamaño de gotas. Se encuentra, cualitativamente, el comportamiento de mínimo de viscosidad observado experimentalmente en emulsiones concentradas.

Palabras clave: Dinámica molecular; fuerzas viscoelásticas; materiales granulares; suspensiones.

Viscosity minimum in bimodal model emulsion

Abstract

We modeled a concentrated emulsion, with a 70% fraction of the suspended phase, using molecular dynamics simulations of viscoelastic droplets, with superficial friction and contact interactions. The viscosity of the modeled emulsion, as a function of the shear wave vector, was obtained using fluctuation-dissipation relations. The viscosity in the bimodal emulsion case, was obtained as a function of the droplet size fraction. The behavior of the minimum viscosity obtained here, qualitatively agrees with experimental results in concentrated emulsions.

Key words: Granular materials; molecular dynamics; suspensions; viscoelastic forces.

Introducción

El desarrollo de modelos del comportamiento reológico de sistemas suspendidos es de mucho interés tanto básico como tecnológico. Por el lado fundamental, las emulsiones

y los materiales granulares son vistos como un estado especial entre el líquido y el sólido, exhibiendo ambos comportamientos dependiendo del carácter de la perturbación externa (1). Adicionalmente, efectos más exóticos, que no tienen correspondencia con la fase líquida

* Trabajo presentado en el Segundo Congreso Venezolano de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Oriente, Cumaná, 2000.

** Autor para la correspondencia. E-mail: ernesto@pion.ivic.ve, jdarias@manare.ivic.ve

o sólida, como la distribución uniforme de peso en un silo y el efecto de 'flotación' de la nuez del Brasil han sido bien estudiados (2) El modelaje de estos sistemas permite identificar cuáles son los elementos físicos de mayor relevancia en su comportamiento. La simulación también permite predecir la respuesta de estos sistemas frente a variadas situaciones de interés aplicado cuya exploración sería costosa en la práctica.

La simulación, utilizando dinámica molecular, no tiene posibilidades de acceder a los tamaños macroscópicos reales, para el estudio reológico. Sin embargo la experiencia nos dice, sorprendentemente, que sistemas de relativamente pocas unidades convergen con rapidez a los límites termodinámicos. Así, por ejemplo, un sistema del orden de miles de átomos interactuando vía un potencial tipo Lennard-Jones se comporta como un fluido tipo Navier-Stokes (3) Como esta convergencia no se puede probar de manera general, la única vía es la validación comparando los resultados con límites conocidos de la reología de suspensiones, dando luego el salto de fe hacia situaciones más complejas e interesantes.

Podemos distinguir tres regímenes relevantes en suspensiones de gotas estables versus la concentración de fase suspendida (4) a) El régimen diluido, donde las colisiones entre gotas son despreciables y hay un dominio de las fuerzas hidrodinámicas e inerciales (turbulencia) sobre el comportamiento de la suspensión b) El régimen concentración intermedio, donde las colisiones gota-gota e interacciones coloidales juegan un papel en competencia con las fuerzas hidrodinámicas y c) El régimen concentrado donde el contacto gota-gota es primordial y las fuerzas hidrodinámicas se pueden despreciar, a excepción de su rol en el comportamiento de películas delgadas. Desde el punto de vista reológico, también hay que agregar la componente dinámica que depende de la tasa de cizalla, donde surgen regímenes de resuspensión, turbulencia y puramente colisionales.

En este trabajo estamos interesados en el límite concentrado donde las fuerzas hidrodinámicas de la fase continua son despreciadas. Este límite tiene la ventaja que elimina del problema la descripción de la fase continua acoplada a la fase suspendida, que constituye un problema de gran complejidad (5) El método de dinámica molecular será utilizado para estudiar la viscosidad del sistema bajo regímenes de cizalla crecientes y bien definidos. Esto último se logra imponiendo un patrón de cizalla caracterizado por un vector de onda y una amplitud. Las longitudes características y amplitudes de forzamiento pueden luego ser asociadas a situaciones particulares como configuraciones tipo Taylor-Couette, tuberías, constricciones etc.

Modelo

Como fue expuesto en la introducción, plantearemos un modelo de emulsión dominado por fuerzas de contacto directo gota a gota de tipo viscoelástico (por deformación) y fuerzas de fricción para esfuerzos tangenciales superficie-superficie (gota-gota). La forma detallada de las fuerzas consideradas viene dada por la siguiente función

$$F_{ij} = \left\{ k_n (d - r_{ij}) - \gamma_n m (v_{ij} \cdot \hat{n}) \right\} \hat{n} + \left\{ \min(-\gamma_s m v_{rel}, \mu |F \cdot \hat{n}|) \right\} \hat{s} \quad [1]$$

donde $V_{rel} = V_{ij} \cdot \hat{s}$, $\hat{n} = (r_{ij} \cdot \hat{x}, r_{ij} \cdot \hat{y}) / r_{ij}$ y $\hat{s} = (r_{ij} \cdot \hat{y}, -r_{ij} \cdot \hat{x}) / r_{ij}$. El primer término de la derecha representa la interacción elástica gota - gota que actúa al contacto. El segundo término describe las fuerzas viscosas por deformación normal de la gota, proporcional a la velocidad de colisión. El último término describe la fricción tangencial de las gotas cumpliendo con el criterio de Coulomb usual. En este trabajo las rotaciones se desprecian, invocando como justificación la viscosidad de la fase continua y la igualdad de densidades de las fases continua y dispersa. Este último criterio también permite despreciar fuerzas gra-

vitatorias sobre las gotas ya que se asume una suspensión neutralmente boyante. Este último elemento distingue el presente modelo de un material granular donde los contrastes de densidad son significativos.

Las gotas (discos en dos dimensiones) consideradas en el presente modelo se confinan en un volumen bidimensional con condiciones periódicas en las direcciones \mathbf{x} y \mathbf{y} . Se emplea el algoritmo de celdas convencionales para la reducción del tiempo de cómputo a $O(N)$ (6) Para la discretización de las ecuaciones de movimiento se utiliza el método Gear de cuarto orden con un t fijo y mucho menor que el tiempo característico de colisión dado por $t_c = \pi(2k_n/m - \gamma_n^2/4)^{1/2}$. Para la determinación del estado estacionario se monitorea la energía cinética y potencial del sistema. Las medidas se realizan cuando la energía total no cambia en más de un 5% alrededor de un valor medio.

Para el cálculo de la viscosidad, se impone sobre el "bulk" un patrón oscilatorio con vector de onda k y amplitud A . La longitud de onda de la perturbación oscilatoria es tal que $n\lambda/2 = L_y$, donde n es un entero y L_y es la dimensión transversal del sistema. Este esquema resulta muy ventajoso en comparación, por ejemplo, con los patrones de Taylor-Couette y de canal ya que el estado estacionario se logra con mucha mayor rapidez.

Luego de obtener el perfil de velocidades producido por la perturbación, se invoca la relación de fluctuación-disipación (7).

$$\eta = \frac{\rho A}{A_0 k^2} \quad [2]$$

donde A_0 es la amplitud de la oscilación del perfil de velocidades y ρ es la fracción total de volumen disperso. Para el caso bimodal, se escogieron dos diámetros de partículas tales que, el radio de la pequeña es la mitad del radio de la grande R ($r = R/2$). Adicionalmente, se varió la fracción de gotas grandes y pequeñas de tal manera de que la fracción

total de volumen de fase dispersa se mantuviera constante.

Resultados y Discusión

Luego de alcanzar el estado estacionario del sistema bajo la influencia de la fuerza senoidal, se obtuvo un perfil de velocidades a lo largo de la dirección y (perpendicular a la dirección de la fuerza). Con las amplitudes de estos perfiles se obtuvieron valores de viscosidad como función del modo de oscilación. Los resultados se muestran en la Figura 1, tanto para los casos monomodal y bimodal, donde se evidencia una reducción de la viscosidad al variar el modo de oscilación.

El inset izquierdo de la Figura 1 muestra el perfil de velocidades para el modo $n = 3$, del cual se extrae la amplitud A_0 de la ecuación 2. En el inset derecho de la Figura 1 se evidencia un comportamiento de ley de potencia con exponente $\sim n^{-1/2}$, para el caso monomodal. Este comportamiento parece independiente de la viscosidad interna de las gotas y cambiando la fricción superficial en un orden de

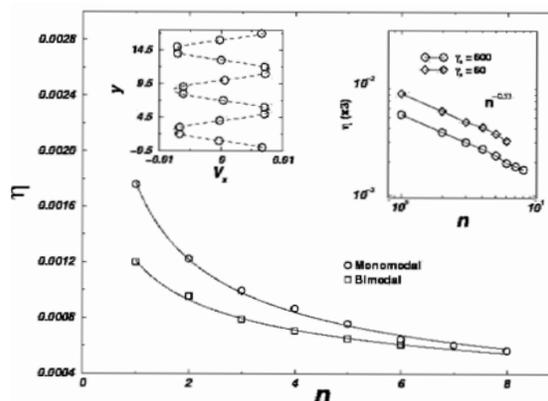


Figura 1. Fenómeno de reducción de viscosidad con el incremento de la cizalla. El inset de la izquierda muestra el perfil de velocidades del cual se extrae la viscosidad usando la ecuación 2. El inset de la derecha muestra la ley de potencia obtenida como resultado de la reducción de la viscosidad para las dos fricciones superficiales indicadas.

magnitud. Sería interesante comprobar esta universalidad experimentalmente.

Es de notar que el comportamiento de mínimo de viscosidad puede reproducirse sin la física de películas lubricantes entre gotas (no incluida en el modelo). Es de esperar, que este comportamiento de lubricación dinámica se acentúe al incluir la física de estas películas. Se observa una reducción significativa de la viscosidad, comparando la suspensión bimodal con la monomodal para vectores de onda iguales. Sin embargo, esta diferencia se reduce a tasas de cizalla mayores donde los dos valores de viscosidad convergen asintóticamente.

La Figura 2 muestra el comportamiento de la viscosidad como función de la fracción de gotas de radio grande en la suspensión para tres valores del modo de oscilación. Como ocurría en la Figura 1, la viscosidad observada se reduce con la cizalla para todas las fracciones estudiadas. La viscosidad de la suspensión bimodal tiene un mínimo pronunciado para una fracción m_G/m_{tot} (fracción de gotas grandes) particular de gotas grandes a bajas tasas de cizalla. Este efecto ha sido reportado experimentalmente (8) y sería interesante estudiarlo en medios granulares. Sin embargo, al aumentar el modo de oscilación, el mínimo tiende a suavizarse dejando una zona amplia independiente de la fracción. Este efecto también es susceptible de comprobación experimental y sería indicación de un comportamiento muy útil de la suspensiones bimodales concentradas formuladas a bajas tasas de corte (***)

Conclusiones

Hemos analizado un modelo simple de emulsiones concentradas que logra reproducir en forma cualitativa el fenómeno de mínimo de viscosidad para suspensiones bi-

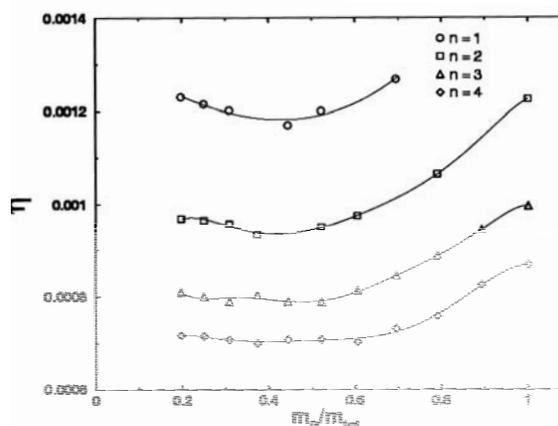


Figura 2. Viscosidad como función de la fracción m_G/m_{tot} de gotas grandes para distintas tasas de cizalla. Nótese el mínimo apreciable a bajas tasas de cizalla, el cual se suaviza al ir aumentándola.

modales. Se encuentra una ley de potencias en el decaimiento de la viscosidad con la cizalla que es universal independiente de las fricciones internas y superficiales de las gotas en el régimen monomodal.

Desde el punto de vista de la formulación de emulsiones de mínima viscosidad se observó un allanamiento del punto óptimo de operación con el incremento de la cizalla. Esto sugiere un comportamiento robusto de las emulsiones formuladas a bajas tasas de corte de uso en la industria.

La validación de este modelo comparando con resultados experimentales, alentaría el desarrollo de una herramienta de simulación más cuantitativa en tres dimensiones. Otros efectos a ser incluidos que podrían tener mucha relevancia serían las interacciones de cargas iónicas y la inclusión de las fuerzas producidas por las películas de la fase continua. En el presente, realizamos investigación en esta dirección.

*** La orimulsión se formula con una viscosidad óptima a una sola tasa de corte. Su manejo sin embargo la somete a variadas situaciones como las de inyectores de quemado y constricciones en válvulas

Referencias Bibliográficas

1. MEHTA A. **Granular Matter: An Interdisciplinary Approach**, Springer-Verlag, 1994.
2. REISNER W., ROTHE E. in **Bins and Bunkers for Handling Bulk Material**, Rock and Soil Mechanics (Trans Tech, Clausthal-Zellerfeld, West Germany, 1971); CHOWHAN Z.T. **Pharm Technol** 19: 56, 1995; LUDING S. et al. **Pharm Technol** 20: 42, 1996.
3. THOMPSON P.A., ROBBINS M.O. **Phys Rev** A41: 68?30, 1990.
4. COUSSOT P., ANCEY C. **Phys Rev E** 59: 4445, 1999.
5. SCHWARZER S., HOFLER. K., MANWART C., WACHMANN B., HERRMANN H. **Physica A** 266: 249, 1999.
6. RAPAPORT D.C. **The Art of Molecular Dynamics Simulation**, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
7. ALLEN M.P., TILDESLEY D.J. **Computer Simulation of Liquids**, Oxford University Press, Oxford, 1987.
8. NÚÑEZ G. A., SANCHEZ G., GUTIERREZ X., SILVA F., DALAS C., RIVAS H. **Langmuir** 16: 6497-6502, 2000.