

Efeito da camada de escorregamento no escoamento de fluidos viscoelásticos por acção combinada de electro-osmose e gradiente de pressão – uma solução analítica

Jeremias José de Sousa

Relatório do Projecto Final / Dissertação do MIEM

Orientador na FEUP: Prof. Fernando Manuel Coutinho Tavares de Pinho



FEUP

**Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica**

Julho 2009

Resumo

A presente tese tem como objectivo estudar o efeito da presença de uma camada de escorregamento (camada de fluido sem macromoléculas) em escoamentos de fluidos viscoelásticos em microcanais sob a acção simultânea de electro-osmose e gradiente de pressão.

Os fluidos viscoelásticos são descritos pelos modelos não lineares Phan-Thien – Tanner simplificado (sPTT) e FENE-P (do inglês *Finitely Extensible Nonlinear Elastic* com a aproximação de Peterlin) sendo que para modelar o fluido na camada de escorregamento junto à parede, uma região de fluido sem macromoléculas, se utiliza o modelo de fluido newtoniano. Esta zona de escorregamento é mais espessa que a camada eléctrica dupla (CED), conduzindo ao reforço do escoamento relativamente ao caso de concentração uniforme.

A solução analítica permite uma investigação detalhada das características do escoamento devido aos efeitos combinados da reologia do fluido, da razão entre forças motrizes, da espessura da zona de escorregamento e da relação entre a reologia dos fluidos, que ocupam a camada de escorregamento e o restante domínio, respectivamente.

A análise dos resultados permite concluir que o escoamento é dominado pela camada newtoniana da parede especialmente quando a camada eléctrica dupla (CED) ($\bar{\kappa}^{-1}$) é muito mais fina que a espessura da zona de escorregamento ($\bar{\delta}_L$), mesmo para valores elevados de εDe_k^2 , e quando a viscosidade do fluido newtoniano é muito inferior que a taxa de corte nula ($\beta \gg 1$). A natureza reofluidificante do fluido viscoelástico influencia as características do escoamento essencialmente nas condições de escoamento intermédio, i.e., $1 < \bar{\kappa} \bar{\delta}_L < 10$ e para $1 < \beta < 10$.

A presente tese deu origem a um artigo para a III Conferência Nacional de Mecânica dos Fluidos, Termodinâmica e Energia (MEFTE – Bragança -09), em Apêndice D, e será submetida a uma revista científica internacional após a inclusão de mais algum material desta tese.

Palavras-chave: Fluidos viscoelásticos; Efeitos electrocinéticos; Fluido de Phan-Thien – Tanner; Zona de escorregamento newtoniana; Escoamento completamente desenvolvido; Escoamento combinado electro-osmose/Poiseuille

Effect of the skimming layer on electro-osmotic – Poiseuille flows of viscoelastic fluids

Abstract

An analytical solution is derived for the micro-channel flow of viscoelastic fluids by combined electro-osmosis and pressure gradient forcing. The viscoelastic fluid is described by the Phan- Thien— Tanner model with due account for the near wall layer depleted of macromolecules. This skimming layer is wider than the electric double layer and leads to an enhanced flow rate relative to that of the corresponding uniform concentration flow case. The derived solution allows a detailed investigation of the flow characteristics due to the combined effects of fluid rheology, forcing strengths ratio, skimming layer thickness and relative rheology of the two fluids.

Keywords: electro-kinetic effects; Phan-Thien—Tanner fluid; Newtonian skimming layer; fully-developed channel flow; combined electro-osmosis Poiseuille flow.

Agradecimentos

No término deste percurso desejo expressar a minha gratidão a um conjunto de pessoas, sem a ajuda das quais a realização deste trabalho não teria sido possível.

Em primeiro lugar quero agradecer ao Prof. Tavares de Pinho, e seus colaboradores; sem eles, não obteria tais resultados.

Ao Eng. Domingos Campos, pelas dispensas quinzenais, para as reuniões de acompanhamento na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Aos colegas e amigos agradeço o constante incentivo.

Por último, a dedicação desta tese aos meus familiares e em particular à Tita. A ela agradeço a companhia, amizade, dedicação e sobretudo paciência de “Jó”.

Índice

Nomenclatura.....	vi
1 Introdução e Objectivo	1
1.1 Organização e estrutura da tese	5
2 Teoria	6
2.1 Comportamentos Reológicos	6
2.2 Fluido Viscoelástico	8
2.3 Fenómenos electrocinéticos.....	11
2.4 Modelos Constitutivos	14
2.4.1 Modelo de fluido de Newton.....	15
2.4.2 Modelo Phan-Thien - Tanner	15
2.4.3 Modelo FENE-P	18
3 Equações governativas	19
3.1 Condições fronteira e hipóteses de trabalho	22
4 Solução analítica	24
4.1 Equação constitutiva PTT	24
4.2 Equação constitutiva FENE-P	25
4.3 Campo potencial ao longo do canal	25
4.4 Perfil de Velocidade	25
4.4.1 Zona de escorregamento (Camada I)	26
4.4.2 Fora da zona de escorregamento (Camada II)	27
4.5 Perfil de Velocidade Adimensional	28
4.5 Caudal Adimensional	29
5 Apresentação e discussão de resultados	30
5.1 Electro-osmose pura	30
5.2 Electro-osmose e gradiente de pressão combinado	33
6 Conclusões e sugestão de trabalho futuro.....	41
7 Referências	43
ANEXO A: Solução analítica do modelo de fluido de Newton (Camada I)	46
ANEXO B: Solução analítica do modelo PTT (Camada II)	49
ANEXO C: Campo Potencial	54
ANEXO D: Artigo MEFTE	57

Nomenclatura

$\bar{A}, \bar{B}, \bar{C}, \bar{D}, \bar{E}$ e $\bar{F}$ Funções hiperbólicas utilizadas para compactação de equações

b Extensibilidade do fluido (modelo FENE-P)

De Número adimensional de Débora

e Carga elementar ($1.6022 \times 10^{-19} C$)

E_x Componente x do campo eléctrico, $\vec{E}$ ($V m^{-1}$)

$f(\tau_{kk})$ Função do traço do tensor das tensões do modelo PTT

H Meia altura do microcanal (m)

k_B Constante de Boltzmann ($1.3805 \times 10^{-23} J mol^{-1} K^{-1}$)

l Comprimento do microcanal (m)

n_0 Número de concentração iónica (m^{-3})

p Pressão (Pa)

$p_{,x}$ Gradiente de pressão axial ($Pa m^{-1}$)

Q Caudal volúmico ($m^3 s^{-1}$)

t Tempo (s)

T Temperatura absoluta (K)

U_N Velocidade média do escoamento do fluido newtoniano ($m s^{-1}$)

u_{sh} Velocidade de Helmholtz-Smoluchowski ($m s^{-1}$)

w Largura do microcanal na direcção neutra (m)

x Direcção axial (m)

y Coordenada transversal (m)

z Valência dos iões

$Z(\tau_{kk})$ Função do traço do tensor das tensões do modelo FENE-P

Tensores e Vectores

D Taxa de deformação (s^{-1})

E Campo eléctrico aplicado (V)

I Tensor unitário

u Vector velocidade ($m s^{-1}$)

τ Tensor das tensões desviatórias (Pa)

Simbologia Grega

δ_L Espessura da zona de escorregamento (m)

δ_s Espessura da camada imóvel (ou camada de Stern) (m)

ε	Parâmetro do modelo constitutivo não linear de Phan-Thien – Tanner (PTT)
ϵ	Constante dieléctrica do fluido ($C V^{-1} m^{-1}$)
ϕ	Potencial eléctrico (V)
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação de corte (s^{-1})
Γ	Rácio entre as forças de pressão e electro-osmóticas
η	Coeficiente da viscosidade polimérica (modelo PTT e FENE-P) ($Pa s$)
η_s	Coeficiente de viscosidade do fluido newtoniano ($Pa s$)
β	Razão de viscosidades ($Pa s$)
κ^2	Parâmetro de Debye-Hückel (m^{-2})
λ	Tempo de relaxação (s)
μ	Viscosidade de corte ($Pa s$)
ρ_e	Densidade de carga eléctrica ($C m^{-3}$)
τ_{xx}, τ_{xy}	Tensões normais ou componentes normais do tensor das tensões desviatórias (Pa)
τ_{xy}	Tensão de corte ou componente de corte do tensor das tensões desviatórias (Pa)
τ_{kk}	Traço do tensor das tensões desviatórias (Pa)
ξ	Espessura da camada eléctrica dupla (CED) (m)
ψ	Campo potencial (V)
ψ_0	Potencial “zeta” da parede (V)
Ψ_1	Coeficiente da primeira diferença de tensões normais
Ψ_2	Coeficiente da segunda diferença de tensões normais
ζ	Parâmetro de deslizamento (modelo PTT)

Matemática

∇	Derivada convectiva superior
----------	------------------------------

Índices superiores

N	Refere-se a newtoniano
sh	Refere-se à velocidade de Helmholtz-Smoluchowski
x	Refere-se à coordenada axial
s	Refere-se ao solvente newtoniano
κ	Refere-se ao parâmetro de Debye-Hückel

Índices inferiores

<i>E</i>	Relacionado com o escoamento electro-osmótico
<i>P</i>	Relacionado com o escoamento por gradiente de pressão
<i>EP</i>	Relacionado com o efeito combinado de electro-osmose e gradiente de pressão
–	Quantidade adimensional

1 Introdução e Objectivo

Os estudos de escoamentos idealizados fornecem-nos conhecimentos básicos acerca do comportamento do escoamento de fluidos em microcanais que tipicamente se utilizam em sistemas designados por “lab-on-a-chip”.

A microfluídica é uma área de pesquisa de grande desenvolvimento actual, dada a sua aplicabilidade a sistemas miniaturizados para ensaios de baixo custo, resposta rápida e múltiplas aplicações. A sua definição física, foi em tempos o “estudo de escoamento de fluidos em canais, capilares ou porosos, cuja dimensão é inferior ao micrón”. Esta definição, não é nos dias de hoje suficiente para cobrir a diversidade de actividades de investigação em microfluídica, que compreende, para além do estudo dos fenómenos físicos, aspectos da química analítica e da biologia molecular.

O aparecimento de técnicas de micro-fabricação de baixo custo está a promover a adopção generalizada de dispositivos de escoamento microfluídico por um grande número de aplicações industriais, especialmente nas indústrias relacionadas com biofluidos, em novos sistemas energéticos, tais como células de combustível, e ainda em sistemas envolvendo escoamentos através de meios porosos e membranas. Um controlo de escoamento preciso nestes dispositivos, requer técnicas electrocinéticas que podem ser facilmente miniaturizadas, como a electro-osmose (EO). Uma visão geral sobre estas técnicas de promoção de escoamento pode ser encontrada em Bruus [1].

Os escoamentos de fluidos não newtonianos são também foco de inúmeras actividades de investigação, motivados principalmente por indústrias químicas, alimentares e petrolíferas. Estas indústrias lidam diariamente com fluidos de comportamento não linear e podemos encontrá-los comumente no nosso quotidiano, embora muitas vezes de forma despercebida e frequentemente confundidos como escoamentos de fluidos newtonianos, devido à frequente utilização de teorias modificadas para fluidos newtonianos para o seu cálculo. É o caso, por exemplo, de fluidos de perfuração e fluidos de corte abrasivos. A maioria dos fluidos industriais são sintéticos e apresentam características reológicas não lineares, ditas de

comportamento não newtoniano. Uma das características mais comuns dos fluidos não newtonianos é a variação da viscosidade com a taxa de deformação, embora haja fluidos não newtonianos de viscosidade constante. No caso de um fluido de viscosidade variável, por exemplo no seio de um escoamento isotérmico, o fluido apresentará diferentes níveis de viscosidade, consoante a sua localização. Este comportamento torna a análise dos escoamentos bem mais complexa do que no caso dos fluidos newtonianos.

Ao longo do tempo e sobretudo nos últimos 100 anos, o homem foi criando múltiplos e variadíssimos fluidos para diversas aplicações. Na sua maioria, eles apresentam características reológicas não newtonianas que combinam diferentes graus de elasticidade, plasticidade, tixotropia e reofluidificação (ou fluidificação regressiva). São disto exemplo as tintas decorativas, os produtos de cosmética, os medicamentos, as argilas (ou lamas) [2], os produtos alimentares no estado líquido (ketchup, iogurtes, molhos), chocolates, sabões e detergentes, fluidos abrasivos, colas, polímeros fundidos e muitos outros.

Os fluidos não newtonianos mencionados, mostram a sua variada aplicabilidade e a importância no desenvolvimento de aparelhos e sistemas cada vez mais eficientes.

Na biosfera, os fluidos não newtonianos também desempenham papéis fundamentais como é o caso do sangue humano. Este biofluido possui uma estrutura físico-química complexa, formado por macromoléculas em solução num fluido de baixo peso molecular e estruturalmente simples, o plasma. São estas macromoléculas que conferem ao fluido características de um fluido viscoelástico, fluido que apresenta simultaneamente comportamento viscoso e elástico quando sujeito a deformação. O Capítulo 2 explicará com mais detalhe as características destes fluidos.

O estudo do escoamento de fluidos não newtonianos no interior de condutas, em condições de escoamento completamente desenvolvido e promovido por efeito do gradiente de pressão é amplamente conhecido quando a sua descrição reológica é inelástica, por exemplo baseado no modelo de lei de potência ou no modelo de Bingham [3]. Contrariamente, o estudo do escoamento para materiais complexos descritos por equações constitutivas viscoelásticas quasi-lineares e não-lineares só nos últimos 30 anos foi sujeito a investigação, excepto alguns, poucos, casos simples que foram explorados há mais tempo. Para o modelo de Phan-Thien e Tanner (PTT) [4,5] existem soluções analíticas recentes para escoamento desenvolvido em condutas planas, circulares e anelares [6-10]. Para o fluido FENE-P [11], Oliveira [12] obteve a solução analítica para escoamentos em condutas de secção circular e entre placas paralelas. Algumas destas soluções, para fluidos PTT e FENE-

P, foram alargadas por Cruz et al. evidenciando a presença de solvente newtoniano [13] e a utilização de modelos multimodo [14].

À medida que a escala do escoamento decresce, aumenta o impacto das forças superficiais [15]. Portanto, os efeitos electrocinéticos e capilares que podem ser desprezados à macro escala, podem tornar-se dominantes em escoamentos à micro escala e ser assim utilizados para controlar o escoamento em microcanais e dispositivos microfluidicos [15].

A electro-osmose é um fenómeno electrocinético, onde o escoamento de um fluido polar numa conduta é induzido por um campo eléctrico externo, aplicado entre a entrada e a saída do canal, actuando nos iões existentes próximos das paredes do canal. Estes iões existentes, próximos da parede, formam uma camada eléctrica dupla (CED) e são forçados a deslocar-se como resultado do potencial eléctrico longitudinal arrastando o fluido remanescente através de forças viscosas. Helmholtz [16] expõe um trabalho teórico sobre a CED, onde relaciona os parâmetros do escoamento com os parâmetros eléctricos para escoamentos electrocinéticos. Smoluchowski [17] contribuiu para a compreensão dos escoamentos electrocinéticos, especialmente para condições onde a espessura da CED é muito inferior que a dimensão transversal do canal. Adicionalmente é possível induzir o escoamento com o método clássico, i.e., por gradiente de pressão, mas os efeitos electrocinéticos em micro-canais criam electro-osmose espontânea mesmo na ausência de um campo eléctrico imposto, i.e., o escoamento de Poiseuille transporta os iões induzindo um potencial eléctrico, denominado corrente induzida [18], que é uma relação específica entre o gradiente de pressão favorável e o campo externo adverso, que por sua vez dá origem à electro-osmose. Por outro lado, num escoamento supostamente com electro-osmose pura pode aparecer um gradiente de pressão, se por acção da electro-osmose ocorrer um desnível entre os reservatórios de entrada e saída. Normalmente, tal gradiente de pressão é adverso e sobrepõe-se ao escoamento electrocinético. Por todas estas razões, a combinação de electro-osmose com gradiente de pressão é muito comum em termos práticos.

O princípio da electro-osmose foi demonstrado por Reuss [19] no início do século XIX e tem sido largamente desenvolvido, especialmente nos últimos 30 anos. Hoje, existem modelos teóricos rigorosos para o escoamento por electro-osmose em micro-canais com fluidos newtonianos, tais como os de Burgreen e Nakache [20] e Dutta e Beskok [21] para superfícies com potencial zeta (parede) de baixa e elevada intensidade, respectivamente. Os biofluidos e os fluidos sintéticos são feitos de moléculas complexas, que impõem comportamento reológico não-linear, denominados não newtonianos, para os distinguir do comportamento comum linear de fluidos constituídos por pequenas moléculas. Os primeiros

estudos com fluidos não newtonianos, por Das e Chakraborty [22] e Chakraborty [23] entre outros, limitaram-se a fluidos inelásticos cuja viscosidade era representada pela lei de potência. Recentemente estas soluções expandiram-se para os fluidos viscoelásticos por Afonso et al [24]. A presente tese é uma extensão do trabalho de Afonso et al [24], preenchendo a lacuna existente na determinação de uma solução analítica para o escoamento de fluidos viscoelásticos, por acção combinada de electro-osmose e gradiente de pressão na presença de uma região esvaziada de macromoléculas perto da parede a que decidi designar como camada de escorregamento. Entenda-se pois, daqui por diante, que esta designação não implica verdadeiramente que haja escorregamento de escoamento na parede, embora tal possa parecer quando o escoamento é visto a partir do núcleo central de fluido. A solução analítica obtida é apresentada para escoamentos de fluidos sPTT e FENE-P entre duas placas paralelas sobre a influência de forças electrocinéticas e de gradiente de pressão, incluindo o caso limite de electro-osmose pura.

Em soluções de macromoléculas, existem efeitos adicionais que necessitam ser considerados em electro-osmose (EO), devido à maior complexidade interactiva de forças entre a parede e as macromoléculas e à óbvia restrição de movimento que a parede impõe à movimentação molecular. Como consequência pode haver adsorção de macromoléculas pela parede ou o esvaziamento de macromoléculas na região próxima da parede, formando a camada dita de escorregamento, como explicado por Olivares et al [25], sendo este segundo caso o mais comum. Neste caso, espera-se que a EO da solução polimérica iguale a do solvente puro, devido à inexistência de macromoléculas na região interfacial. Já no caso de haver adsorção, a EO é significativamente diminuída ou mesmo suprimida, à medida que aumenta a viscosidade do fluido adjacente à parede. De facto, devido à interacção entre as macromoléculas e a superfície do canal, a concentração de polímero é modificada na proximidade da parede e como consequência, a viscosidade da solução altera-se consideravelmente na região interfacial e em relação à viscosidade da solução homogénea.

Nas soluções poliméricas, em canais de dimensões reduzidas, é frequente a migração do soluto para longe da parede devido ao campo eléctrico e à carga iónica das moléculas de polímero. Daqui resulta que junto às paredes existirá essencialmente solvente newtoniano. Esta situação pode assim ser representada por um modelo de duas camadas: junto à parede existirá uma camada muito fina de solvente newtoniano, enquanto no seu exterior existirá a solução polimérica.

O escoamento por electro-osmose de fluidos lei de potência não newtonianos com zona de escorregamento newtoniana foi previamente estudada por Berli e Olivares [26], e

aqui generalizou-se o trabalho de Afonso et al [24], efectuado para fluidos viscoelásticos homogéneos, para lidar agora com a presença de uma região esvaziada de macromoléculas próxima da parede, que tanto pode ser de reologia newtoniana como viscoelástica. No caso desta tese optou-se por fazer o estudo admitindo para a região de escorregamento um comportamento newtoniano e impondo-se aqui sempre uma viscosidade inferior à que prevalece no exterior da camada de escorregamento.

Os fluidos viscoelásticos aqui usados são descritos pelos modelos Phan-Thien e Tanner [4] e FENE-P, com particular atenção para a camada esvaziada de macromoléculas próxima da parede que se comporta como um fluido newtoniano, como anunciado anteriormente. A zona de escorregamento é mais espessa que a CED e a sua extensão resulta no aumento do débito relativamente ao caso correspondente de escoamento com concentração uniforme, como se irá observar. A solução deduzida permite uma investigação detalhada das características do escoamento devido aos efeitos combinados da reologia dos fluidos, da razão entre as forças motrizes e da razão entre as espessuras da zona de escorregamento e da CED.

1.1 Organização e estrutura da tese

Esta tese encontra-se dividida em seis capítulos. No Capítulo 2, apresentam-se alguns conceitos elementares de Reologia e faz-se uma breve revisão das características relevantes dos fluidos não-newtonianos. No Capítulo 3, apresentam-se as equações governativas, incluindo a equação não-linear de Poisson-Boltzmann para a CED e a equação de quantidade de movimento linear incluindo os efeitos do campo potencial eléctrico aplicado. As equações apresentadas permitem descrever o escoamento viscoelástico, em regime laminar.

No Capítulo 4, as equações governativas são simplificadas e são discutidas as hipóteses em que assenta a solução analítica, procedendo-se depois à sua integração para obtenção da solução pretendida.

A partir da solução analítica do Capítulo 4, é feita uma análise crítica dos resultados no Capítulo 5, discutindo-se os efeitos dos números adimensionais relevantes. Finalmente, no Capítulo 6, apresenta-se um resumo das conclusões desta tese, bem como sugestões para trabalhos futuros.

2 Teoria

O estudo do comportamento de fluidos viscoelásticos em escoamentos faz parte de um ramo da ciência denominado Reologia. A 29 de Abril de 1929 o Professor Bingham definiu o termo Reologia como o estudo da deformação e escoamento da matéria. A reologia é reconhecida como um importante campo do estudo científico, ocupando um vasto domínio entre a teoria da elasticidade clássica e a hidrodinâmica. Na realidade, o estudo teórico desta ciência conduziu às leis que regem os diferentes tipos de comportamentos, tendo sido criada para responder às necessidades das novas tecnologias, utilizando para isso a investigação experimental sobre os mais diversos materiais, e, ainda para determinar a relação entre esses comportamentos e as estruturas dos materiais à escala molecular, cristalina ou granular, sendo estas últimas abordagens as mais típicas da reologia moderna.

A reologia, assume por isso um papel relevante nos mais diversos sectores industriais, sendo uma constante preocupação para todos quantos trabalham no estudo da utilização e da transformação dos materiais.

2.1. Comportamentos Reológicos

Podemos descrever como *sólidos* todos os corpos que sob acção dum conjunto de forças exteriores admitem uma configuração de equilíbrio. Pelo oposto, os fluidos só poderão estar em equilíbrio quando submetidos a um estado de tensão hidrostático; na presença de outros estados de tensão escoam, sem alcançar o equilíbrio enquanto durar a solitação. Na prática nem sempre é fácil distinguir entre fluidos e sólidos, havendo materiais que exibem ambas as características.

Os ensaios reológicos permitem aferir a variação no tempo da tensão e da deformação de um material. Enquanto as propriedades reológicas de um fluido newtoniano são completamente caracterizadas através de uma única propriedade relevante, a viscosidade, no caso dos fluidos não newtonianos a dependência entre a tensão e a taxa de deformação é mais

complexa, podendo os materiais viscoelásticos que exibem ainda efeitos de memória, que se traduzem numa variação no tempo das várias propriedades relevantes.

Um material pode ter comportamento diferente conforme as condições a que objectivamente se encontra submetido, quer ao nível das tensões e da velocidade de deformação, quer em função do tempo de solicitação e temperatura.

Hoje, ainda não é possível descrever o comportamento dos materiais por uma lei constitutiva universal que tenha em consideração todas as variáveis envolvidas (tensão, deformação, velocidade de deformação, tempo, temperatura...). Numerosos modelos de comportamento mecânico foram propostos, cada um deles com um domínio de validade limitado. Esse objectivo é provavelmente utópico, mas só o futuro o dirá.

O modelo constitutivo reológico mais simples que tem em conta a viscosidade dos fluidos, foi proposto por Newton: num escoamento laminar as tensões tangenciais são linearmente proporcionais à velocidade de deformação, i.e, caracterizam a relação entre a tensão tangencial, ou de corte, τ (Pa), e a velocidade de corte, $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) é linear sendo a constante de proporcionalidade a viscosidade do fluido ou simplesmente, viscosidade η (Pa.s). Muitos fluidos seguem a lei de Newton, sendo por isso denominados *fluidos newtonianos*, de que os exemplos mais comuns são o ar e a água. Nestes fluidos a viscosidade é independente da velocidade de deformação (ou da tensão), não existindo mais nenhuma dependência de carácter cinemático/dinâmico entre os tensores da tensão e da velocidade de deformação. Define-se o tensor velocidade de deformação como $\mathbf{D} \equiv (\nabla \mathbf{u}^T + \nabla \mathbf{u})/2$.

Na prática encontramos muitos fluidos com um comportamento complexo, que não são descritos pela lei de Newton, e aos quais por isso se dá o nome de *fluidos não newtonianos*. Uma possível característica destes fluidos é a sua viscosidade ser dependente da velocidade de deformação (ou da tensão) e eventualmente do tempo. O valor da viscosidade depende da velocidade de corte à qual é medida, viscosidade aparente.

Se a viscosidade aparente diminuir com o aumento da velocidade de deformação, diz-se que o fluido tem comportamento *reofluidificante*, “shear thinning”. O comportamento reofluidificante pode explicar-se da seguinte forma: quando começamos a agitar um fluido que tenha uma estrutura interna, esta é destruída e regenerada num processo dinâmico, cujo equilíbrio vai depender da taxa de deformação local a que o fluido está sujeito. Ao mesmo tempo, no fluido ocorre um alinhamento das moléculas no sentido do escoamento e uma redução da interacção entre as moléculas, pelo que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de corte. Se a viscosidade aparente aumentar com o aumento da velocidade de

deformação, diz-se que o fluido tem comportamento *reoespessante*, “shear thickening”, que é menos frequente na prática. Relativamente à dependência explícita do tempo, a fluidificação diz-se *estável*, *progressiva* ou *regressiva*, consoante é independente, aumenta ou diminui com o tempo. Finalmente, existem ainda materiais em que só ocorre escoamento quando a tensão aplicada excede um valor crítico (τ_y), comportando-se o material como um sólido elástico para tensões subcríticas. Estes são os materiais ditos viscoplásticos. No caso em que para tensões supercríticas a diferença entre a tensão e a tensão de cedência depende linearmente da velocidade de deformação, o material é designado como plástico de Bingham. Nas Figs. 1a) e 1b) podemos visualizar as curvas características dos comportamentos atrás referidos.

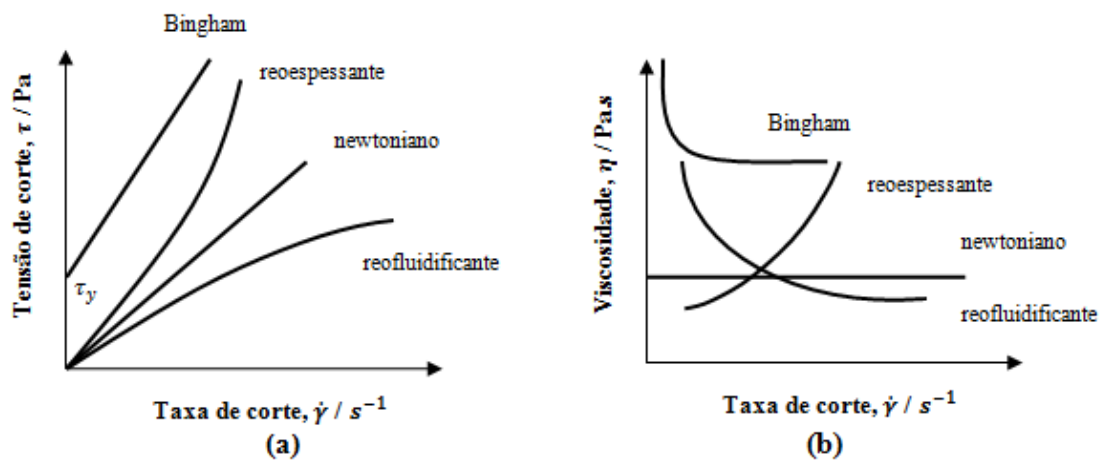


Figura 1: Curvas tensão-velocidade de deformação de fluidos não newtonianos (a representação é exclusivamente qualitativa)

Os modelos reológicos mais complexos utilizados para descrever estes comportamentos são classificados em duas categorias: viscoelásticos e viscoplásticos. Os materiais *viscoelásticos* combinam as características dum fluido viscoso com as de um sólido elástico. Por sua vez, os materiais *viscoplásticos* integram as características dos fluidos viscosos e dos sólidos plásticos, como é o caso dos plásticos de Bingham.

Em escoamento laminar, os fluidos viscoelásticos, ou poliméricos, são uma classe particular dos fluidos não newtonianos, e caracterizam-se por apresentarem simultaneamente comportamento viscoso e elástico quando sujeitos a deformação.

2.2. Fluido Viscoelástico

Podemos descrever o conceito de fluido viscoelástico através de uma experiência de simples execução, como explicado em Alves [27]. Com o auxílio de um reómetro de placas

paralelas e colocando um fluido no espaço entre os seus dois discos paralelos sobrepostos, rodar o disco superior lentamente até um ângulo de 90° , no sentido dos ponteiros do relógio, Fig. 2, largando-o no final. Para um fluido puramente viscoso (inelástico) verifica-se que, uma vez terminada a rotação do disco superior, este permanecerá imóvel na sua posição final. Contrariamente, se fosse colocado no espaço entre os discos um sólido perfeitamente elástico, observar-se-ia uma recuperação completa da energia armazenada, pois o disco voltaria à sua posição inicial desde que a deformação não ultrapassasse o limite elástico do material e logo que fosse retirada a força aplicada no disco superior. Na situação intermédia, temos o fluido viscoelástico: após a rotação do disco superior e a remoção da força externa, verifica-se um recuo parcial do disco.

Podemos assim afirmar que os fluidos viscoelásticos memorizam parcialmente a sua deformação, apresentando um comportamento intermédio entre o de um fluido puramente viscoso (líquido de Newton) e o de um sólido perfeitamente elástico (sólido de Hooke). No entanto, o efeito de memória tem um tempo limitado que está relacionado com o tempo de relaxação do material. De facto, os fluidos viscoelásticos possuem uma memória evanescente. Se ao efectuar a rotação da experiência anterior, a posição final for mantida durante um tempo suficientemente longo, deixará de haver retrocesso do disco após libertação do mesmo. Neste caso, as tensões tiveram tempo de relaxar fazendo com que a memória da posição inicial fosse completamente esquecida. Contrariamente, para um sólido perfeitamente elástico, a memória é preservada e a posição inicial é sempre recuperada após se libertar o disco superior, independentemente do tempo, i.e., o tempo de relaxação de um sólido perfeitamente elástico é infinito.

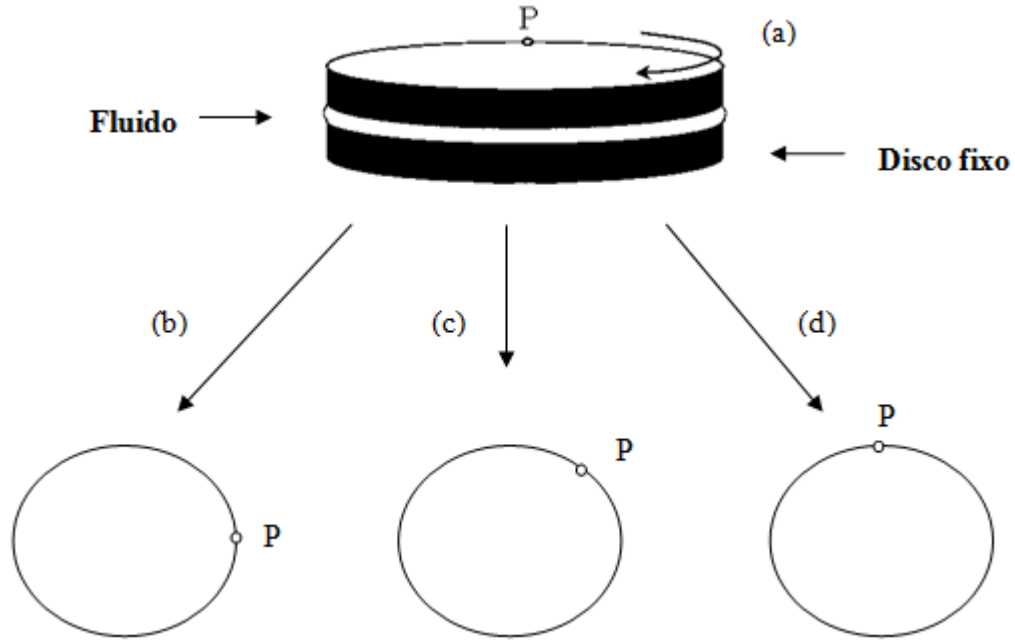


Figura 2: Experiência ilustrativa do comportamento de um fluido viscoelástico num escoamento de corte simples. (a) posição inicial dos discos. Em (b), (c) e (d) ilustra-se a posição final do disco superior respectivamente para um fluido inelástico, um fluido viscoelástico e um material perfeitamente elástico [27]

Assim, de facto qualquer fluido pode comportar-se como inelástico ou como viscoelástico, dependendo da relação entre os tempos característicos relevantes: o tempo característico do escoamento e o tempo de relaxação do próprio fluido. O quociente entre o tempo característico de relaxação molecular do material, λ , neste caso um fluido, e um tempo característico do processo de deformação, t_{def} , i.e., do escoamento, define o número de Débora, $De = \lambda/t_{def}$.

Os dois casos limite para o número de Débora, $De \rightarrow 0$ e $De \rightarrow \infty$, correspondem a fluidos newtonianos e sólidos perfeitamente elásticos.

Para o escoamento de um fluido polimérico, que possui um tempo de relaxação finito, quando o De possui um valor baixo (escoamento lento em que o seu tempo de observação é longo ou o tempo de relaxação muito baixo), o fluido apresenta um comportamento essencialmente newtoniano, uma vez que as macromoléculas têm continuamente tempo suficiente para relaxar e encontrar a posição de equilíbrio. Por outro lado, quando De assume valores elevados, o escoamento é de tal forma rápido que as macromoléculas não têm tempo para alterar a sua configuração, ou relaxarem, e o fluido apresenta um comportamento semelhante ao de um sólido elástico.

Em virtude do carácter dual, elástico e viscoso, as propriedades mecânicas dependem do tempo e da velocidade de deformação.

2.3. Fenómenos electrocinéticos

As superfícies de alguns sólidos podem adquirir carga eléctrica se colocados em contacto com materiais que não são electronicamente neutros tal como a água, dando-se também aqui uma migração de iões.

O desenvolvimento de uma carga na superfície da parede afecta a distribuição de iões na região interfacial parede/líquido. Os iões da solução com carga de sinal contrário, contra-íões, são atraídos enquanto os iões com carga do mesmo sinal, co-íões, são repelidos. Forma-se então no fluido uma região junto à interface sólido-líquido onde há uma distribuição variável da concentração dos iões, logo de carga variável, e que é constituído por duas camadas, daí a designação de camada eléctrica dupla, CED, como está representado de forma esquemática nas Figs. 3 e 4 [28-30].

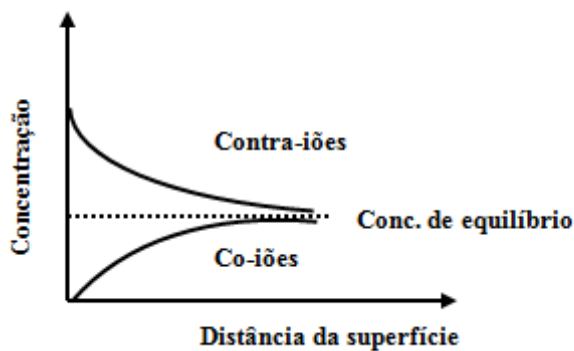


Figura 3: Distribuição de iões junto de superfícies carregadas

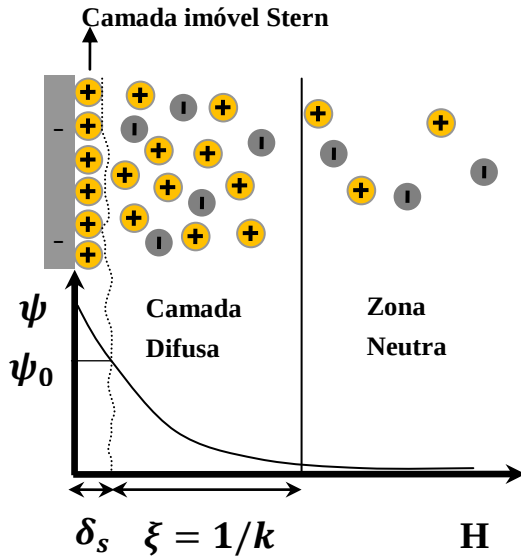


Figura 4: Camada eléctrica dupla, CED, segundo Stern

A região interna de espessura δ_s , possui essencialmente uma única camada de contra-íons que está tão fortemente ligada à superfície que faz com que estes permaneçam imóveis, i.e., camada estagnada muito fina de fluido densamente constituído por contra-íons. Esta pequena camada é conhecida como camada de Stern. No seu exterior existe uma região onde a ligação é menos intensa, podendo os contra-íons mover-se, i.e., uma camada móvel de contra-íons de pequena concentração, denominada camada difusa de espessura ξ . Portanto, o potencial junto da partícula decai desde um valor de ψ_0 junto à parede, até se anular longe da parede.

A variação do potencial da camada eléctrica dupla pode ser descrita através de vários modelos. O modelo teórico de Gouy e Chapman é, dos modelos existentes, o mais simples. Neste modelo a superfície é representada com uma carga iónica distribuída uniformemente enquanto que no fluido existe uma suspensão de cargas pontuais obedecendo a uma distribuição de Boltzmann, constituindo assim a designada camada difusa. O solvente foi considerado como um meio contínuo que influencia a camada eléctrica dupla apenas através da permitividade eléctrica, supostamente invariável [28-29].

O contacto directo entre as paredes dieléctricas do canal e o fluido polar resulta na formação espontânea de duas camadas eléctricas (CED ou camadas de Debye), uma camada adjacente a cada parede, esquematicamente ilustrado no lado esquerdo da Fig. 6. O escoamento é laminar, completamente desenvolvido e estas camadas, perto de cada parede, estão suficientemente finas e afastadas uma da outra para que possamos considerá-las

independentes. Estas condições implicam que as equações de Nernst-Planck, que de facto regem a distribuição do campo potencial eléctrico iónico e induzido (ψ) podem simplificar-se dando origem à equação de Poisson [31] que exprime a distribuição de ψ na CED:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho_e}{\epsilon} \quad (1)$$

onde ϵ é a constante dieléctrica da solução, assumida como constante.

A equação de Poisson pode ser integrada sujeita às condições de fronteira adequadas, consideradas no próximo capítulo. Anteriormente a isso, é necessário quantificar a densidade da carga eléctrica de forma a obtermos uma equação fechada. De acordo com Bruus [1], a distribuição da densidade da carga eléctrica em equilíbrio, ρ_e , para um electrólito em equilíbrio próximo de uma superfície carregada electricamente é dada por,

$$\rho_e = -2n_0 e z \sinh\left(\frac{ez}{k_B T} \psi\right) \quad (2)$$

onde n_0 é a densidade iónica, e a carga electrónica elementar (constante de Faraday) e z a valência dos iões.

De entre as formulações que consideram a existência da camada difusa, a mais simples é a aproximação de Debye-Hückel, que relaciona a variação do potencial ψ em função da distância à parede x com o potencial da superfície ψ_0 , $\psi = \psi_0 e^{-\kappa x}$, em que κ é o parâmetro de Debye-Hückel, também designado por “inverso da espessura” da camada dupla eléctrica. κ é proporcional à raiz quadrada da força iónica e inversamente proporcional à constante eléctrica do meio suspensor. Assim, a espessura da camada eléctrica dupla é uma propriedade do fluido e não das partículas e traduz-se por:

$$\xi = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2n_0 e^2 z^2}} \quad (3)$$

A CED é fina quando o potencial da parede é baixo e para valores baixos de $ez\psi_0/k_B T$, sinónimo de baixo rácio entre energia eléctrica e térmica, a equação (2) pode ser linearizada, $\sinh x \approx x$. Esta é a denominada aproximação de Debye-Hückel. Para o caso da água, esta hipótese limita o potencial da parede a valores inferiores a 26mV à temperatura ambiente [20-21]. Sob estas condições, cada parede afecta apenas a distribuição de carga na sua vizinhança, não interferindo com a distribuição de carga junto à outra parede do microcanal.

A espessura da CED será fina em meios de força iónica elevada, e espessa em meios de força iónica baixa.

Formada a CED é possível criar um escoamento aplicando um campo eléctrico, como se vai descrever abaixo.

Os fenómenos electrocinéticos resultam desta interacção junto a um interface entre dois materiais com distribuições iónicas não uniformes provocado pela aplicação de um campo eléctrico ou de uma força exterior, podendo estes mecanismos ser usados para medir o potencial da parede. Existem quatro fenómenos electrocinéticos que são importantes em microfluídica. O fenómeno mais conhecido e estudado é a electroforese, que consiste no movimento de partículas carregadas electrostáticamente em suspensão num líquido. Por acção de um campo eléctrico vai haver movimento das partículas em direcção ao eléctrodo com carga de sinal contrário. O mesmo princípio físico actua no movimento de um líquido em contacto com uma superfície sólida carregada em resposta a um campo eléctrico aplicado que é conhecido por electro-osmose. O fenómeno inverso da electro-osmose é denominado por corrente induzida, ou “streaming potencial” em inglês, o qual é gerado quando o líquido sob pressão é forçado a mover-se em contacto com uma superfície sólida carregada electricamente e estacionária induzindo um campo eléctrico que actua sobre os iões em suspensão para que estes se movam na direcção contrária. O quarto e último fenómeno é o potencial de sedimentação, potencial gerado quando partículas carregadas são forçadas a moverem-se relativamente a um líquido estacionário.

2.4. Modelos Constitutivos

O comportamento de um fluido é descrito através de uma equação constitutiva reológica adequada. Esta deverá ser capaz de descrever a reologia do fluido que é relevante para o escoamento em estudo. Existem vários modelos constitutivos reológicos, não sendo fácil seleccionar qual o adequado. Isto porque os modelos reológicos disponíveis não são geralmente de aplicação universal devendo-se assim identificar previamente as propriedades relevantes para o escoamento em estudo. Caso exista desadequação do modelo constitutivo reológico seleccionado, será necessário escolher outro e reiniciar a quantificação de todos os parâmetros, procedendo novamente ao cálculo do escoamento.

Os modelos do tipo diferencial podem ser explícitos ou implícitos na tensão. Esta distinção é importante do ponto de vista físico, já que alguns efeitos de elasticidade de fluidos implicam necessariamente um modelo implícito (como o efeito de memória), e a adopção de metodologias especiais para a resolução numérica dos problemas/escoamentos.

Nos modelos explícitos podemos citar os modelos do tipo newtoniano generalizado, os quais podem ainda ser divididos em modelos com ou sem tensão de cedência, expansões em série de potência e seus derivados.

Os modelos implícitos são modelos diferenciais quasi-lineares e não-lineares, onde a relação constitutiva é uma equação às derivadas parciais da tensão. Estes modelos são utilizados na sua grande maioria para cálculos com fluidos viscoelásticos. O uso de modelos integrais, se vantajoso nalgumas situações, é extremamente dispendioso do ponto de visto computacional.

Dentro dos modelos implícitos na tensão para fluidos viscoelásticos, apenas serão apresentados os modelos em estudo, sPTT e FENE-P.

2.4.1 Modelo de fluido de Newton

Um fluido de Newton não apresenta memória, é puramente viscoso e tem viscosidade constante, excepto no que diz respeito ao efeito da temperatura e pressão. Num fluido newtoniano, a tensão desviatória (ou tensor das extratensões) é livremente proporcional à velocidade de deformação. As suas propriedades materiais não têm qualquer dependência do tempo ou de estados de deformação anteriores e a tensão desviatória para o fluido newtoniano obedece à relação linear

$$\boldsymbol{\tau} = 2\eta_s \boldsymbol{D} \quad (4)$$

onde η_s é o coeficiente da viscosidade, que é constante e $\boldsymbol{D} \equiv (\nabla \boldsymbol{u}^T + \nabla \boldsymbol{u})/2$ é o tensor velocidade de deformação.

2.4.2 Modelo Phan-Thien – Tanner

Phan-Thien e Tanner (1977) [4,5], desenvolveram um modelo constitutivo baseado em modelos de redes moleculares [32], usualmente denominado por modelo PTT, para prever o comportamento reológico de soluções poliméricas concentradas ou de polímero fundido. No entanto, o modelo pode usar-se também com soluções semi-diluídas com ou sem modificações.

Em condições isotérmicas, o modelo PTT completo, $\zeta \neq 0$, é descrito por,

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_s + \boldsymbol{\tau}_p$$

$$\boldsymbol{\tau}_s = \eta_s(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) \quad (5)$$

$$f(\tau_{kk})\boldsymbol{\tau}_p + \lambda \overset{\nabla}{\tau} + \frac{\zeta}{2} \lambda \{\dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \boldsymbol{\tau}_p + \boldsymbol{\tau}_p \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}}\} = \eta_p \dot{\boldsymbol{\gamma}}$$

onde $\overset{\nabla}{\tau}$ é a derivada convectiva superior de Oldroyd descrita na equação (6) e o tensor

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = 2\mathbf{D}$$

$$\overset{\nabla}{\tau} = \frac{D\boldsymbol{\tau}}{Dt} - \nabla \mathbf{u}^T \cdot \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (6)$$

Se a contribuição do solvente para a tensão for nula, $\boldsymbol{\tau}_s = 0$, nessas condições, o modelo PTT resulta na expressão

$$f(\tau_{kk})\boldsymbol{\tau} + \lambda \overset{\nabla}{\tau} + \frac{\zeta}{2} \lambda \{\dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\tau} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}}\} = \eta \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (7)$$

tendo-se optado por eliminar o índice p na viscosidade do polímero, por uma questão de simplicidade. A função $f(\tau_{kk})$ representa o coeficiente da tensão onde τ_{kk} é o traço do tensor das tensões. Na versão original do modelo PTT assume-se uma função linear, onde ε o parâmetro que impõe um limite superior à viscosidade elongacional,

$$f(\tau_{kk}) = 1 + \left(\frac{\varepsilon \lambda}{\eta_p}\right) \tau_{kk} \quad (8)$$

Um ano mais tarde, Phan-Thien (1978) propôs a utilização de uma forma exponencial para a função $f(\tau_{kk})$ de que a equação (8) é simplesmente a soma dos primeiros dois termos da expansão de Taylor,

$$f(\tau_{kk}) = \exp\left(\frac{\varepsilon \lambda}{\eta_p} \tau_{kk}\right) \quad (9)$$

Os cinco parâmetros que caracterizam o modelo PTT com solvente newtoniano são o tempo de relaxação, λ , a viscosidade polimérica à taxa de deformação nula, η_p , a viscosidade do solvente, η_s , e dois parâmetros adimensionais, ε e ζ , que definem o carácter não linear do modelo. O parâmetro ε limita a viscosidade extensional, a qual é inversamente proporcional a ε . O parâmetro de deslizamento, ζ , contabiliza o grau de deslizamento da rede molecular em relação ao meio contínuo, tendo uma influência mais significativa no grau de fluidificação da viscosidade de corte e no primeiro coeficiente de tensões normais. A gama admissível para este parâmetro é $0 \leq \zeta \leq 2$ mas do ponto de vista prático o coeficiente não deve exceder 0.4

pois não são conhecidos fluidos em que o segundo coeficiente de tensões normais (Ψ_2) exceda os 20% do primeiro coeficiente de tensões normais (Ψ_1). Para $\zeta = 0$, obtem-se modelo PTT simplificado (sPTT), que prevê $\Psi_2 = 0$. Para valores não nulos de ζ o modelo PTT prevê valores negativos do coeficiente da segunda diferença das tensões normais, de acordo com resultados experimentais.

O comportamento típico de um fluido viscoelástico, relativamente ao coeficiente da primeira diferença de tensões normais, Ψ_1 , é apresentado na Fig. 5, onde podemos observar que o fluido apresenta um coeficiente constante quando as taxas de deformação são baixas.

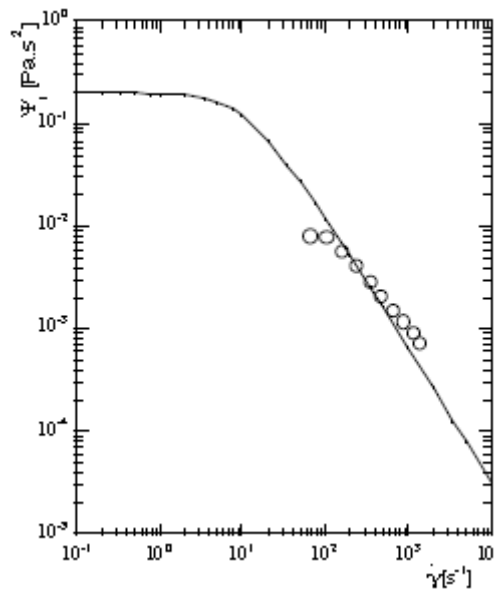


Figura 5: Variação de Ψ_1 em função de $\dot{\gamma}$ para fluidos viscoelásticos representado pelo modelo PTT com $\varepsilon = 0.25$, $\lambda = 0.1$ s, $\eta = 1$ Pa.s e $\zeta = 0$ [33]

As versões, exponencial e linear, do modelo PTT diferem principalmente na curva da viscosidade extensional. Na versão exponencial do modelo PTT, a viscosidade extensional parte do valor newtoniano, $\eta_E = 3(\eta_p + \eta_s)$, a baixos valores da taxa de extensão, passa por um máximo (inversamente proporcional ao parâmetro ε), tendendo para um segundo patamar newtoniano inferior, $\eta_E = 3\eta_s$, para valores elevados da taxa de extensão. A versão linear do modelo PTT prevê uma viscosidade extensional que também parte do valor newtoniano, $\eta_E = 3(\eta_p + \eta_s)$, a baixos valores da taxa de extensão, aumentando seguidamente até atingir um patamar (inversamente proporcional ao parâmetro ε , para $\varepsilon \leq 0.5$) a valores elevados da taxa de extensão. O primeiro tipo de comportamento é típico de polímeros fundidos e o segundo é mais frequente para soluções poliméricas.

2.4.3 FENE-P

O modelo FENE-P (FENE vem do inglês “Finitely Extensible Non-Linear Elastic” e P refere-se à simplificação introduzida por Peterlin (1966) para a força média da mola) surgiu como uma nova classe de modelos baseados em teorias de comportamento molecular. Este é o terceiro modelo reológico considerado nesta tese, cuja equação constitutiva descreve o tensor das tensões como

$$Z(\tau_{kk})\boldsymbol{\tau} + \lambda \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} - \left(\boldsymbol{\tau} - \frac{b}{b+2} n k_B T \mathbf{I} \right) \frac{D \ln Z}{Dt} = 2\eta \left(\frac{b+5}{b+2} \right) \mathbf{D} \quad (10)$$

onde $\mathbf{I}$ é o tensor identidade, b é o parâmetro que mede a extensibilidade, k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e n o parâmetro do modelo [11]. A função do coeficiente de tensão, $Z(\tau_{kk})$, pode ser expressa por [11]:

$$Z(\tau_{kk}) = 1 + 3 \left(\frac{1}{b+2} + \frac{\lambda}{3\eta} \frac{\tau_{kk}}{(b+5)} \right) \quad (11)$$

Para escoamentos em canais completamente desenvolvidos, $D \ln Z / Dt \approx 0$ tornando assim a equação (10) consideravelmente simples. Para escoamentos completamente desenvolvidos, existe uma similaridade entre a solução do modelo PTT e FENE-P como encontrado por Olivares [12]. Comparando as soluções analíticas a apresentar no Capítulo 4 das equações (17) a (19) para o modelo PTT com as equações (21) e (22) do modelo FENE-P, e visto que a equação do movimento (27) é independente da equação constitutiva, existe uma equivalência exacta da solução, parâmetro a parâmetro, como explicado em detalhe por Cruz et al. [13]. Logo, as soluções da analíticas a apresentar também se aplicam para o escoamento de fluidos FENE-P, garantindo que as seguintes substituições são feitas:

$$\begin{aligned} f(\tau_{kk}) &\rightarrow \left(\frac{b+2}{b+5} \right) Z(\tau_{kk}) \\ \lambda &\rightarrow \lambda \left(\frac{b+2}{b+5} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\eta \rightarrow \eta$$

$$\varepsilon \rightarrow \frac{1}{b+5}$$

3 Equações governativas

A Fig. 6 mostra esquematicamente a geometria do escoamento laminar em causa, o escoamento completamente desenvolvido de um fluido incompressível por acção de um campo eléctrico, podendo sobrepor-se um qualquer gradiente de pressão. O sentido de escoamento na condição da Figura, é da esquerda para a direita, mas pode ser invertido se a polaridade das paredes ou a polaridade dos eléctrodos no canal de escoamento for invertido. Se em simultâneo se inverter a polaridade dos eléctrodos e da parede mantém-se a direcção ilustrada. Em ambos os casos, as soluções aqui demonstradas permanecem válidas. O microcanal em estudo tem as seguintes dimensões: altura $2H$, comprimento L e largura na direcção neutra (perpendicular ao papel) w , com $w \gg 2H$.

Na Fig. 6 visualizamos o fenómeno electro-osmótico através da ilustração da camada esvaziada, também denominada zona de escorregamento, visto assumir-se que existem nesta camada forças repulsivas entre as macromoléculas e a parede. Perto da parede, existe essencialmente solvente newtoniano e no resto do domínio o fluido é viscoelástico. Ambas as camadas estão sujeitas a um campo electrocinético e forças do gradiente de pressão, mas como veremos o impacto directo da electro-osmose no perfil de velocidades do fluido PTT é relativamente fraco pois as forças electrocinéticas actuam essencialmente junto à superfície. A camada esvaziada de macromoléculas tem uma espessura (δ_L) e é habitualmente superior à espessura (ξ) da camada eléctrica dupla (CED). Isto porque a espessura da zona de escorregamento é da ordem do raio de giração das macromoléculas que atinge valores de 10 μm , enquanto a espessura da CED é da ordem de 10 para 100 nm, i.e., $\xi < \delta_L$ [24]. Dada esta estrutura de escoamento, a electro-osmose vai actuar essencialmente dentro da zona de escorregamento e o efeito electrocinético faz-se sentir no seu exterior pelo arrastamento viscoso na interface entre as duas camadas. No entanto, a solução analítica aqui obtida também tem em consideração os efeitos electrocinéticos sobre a camada interior do fluido viscoelástico. Se o escorregamento macromolecular junto à parede for completo, o fluido aí presente é o solvente newtoniano.

Como referido na secção 2.3 e desconsiderando a existência da camada de escorregamento, a CED é constituída por uma camada muito fina de fluido estagnado densamente povoada por contra-íões, a camada Stern, seguida de uma camada móvel de contra-íões, a camada difusa [33]. A carga total do sistema é neutra, i.e., existem tantos co-íões na parede como contra-íões na CED.

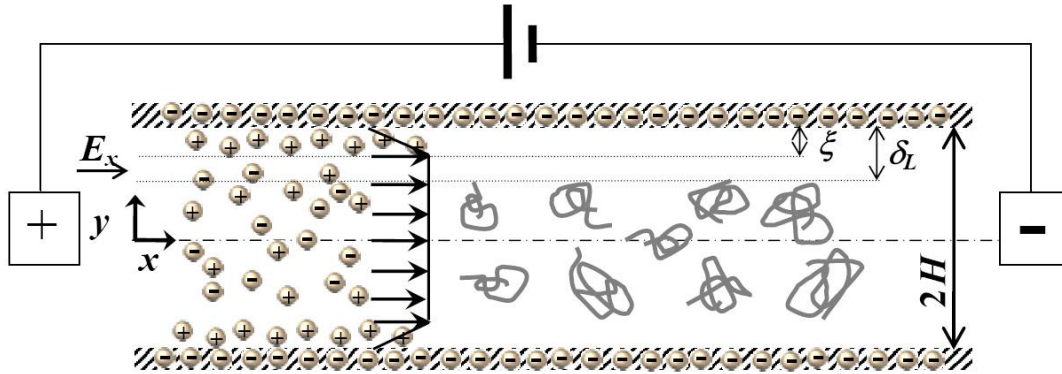


Figura 6: Representação esquemática do escoamento electro-osmótico num microcanal com zona de esvaziamento

O cálculo de um escoamento de fluidos viscoelásticos passa pela resolução da equação de conservação da massa e da equação da quantidade de movimento, conjuntamente com uma equação constitutiva reológica. Se existir transferência de calor e/ou dissipação viscosa deveremos ainda ter em conta a equação da energia térmica. Na resolução do problema desta tese, apenas temos análise isotérmica, simplificando deste modo a sua resolução. Contudo, como um dos métodos de geração do escoamento é através de um campo eléctrico, também é necessário resolver equações que traduzem o potencial eléctrico e que permitem quantificar a densidade de carga iónica.

Genericamente, os fluidos não newtonianos são líquidos considerados incompressíveis, pelo que podemos considerar a equação de conservação da massa para escoamentos incompressíveis, a equação da continuidade, como,

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (13)$$

onde $\mathbf{u}$ é o vector velocidade, de componentes u_x , u_y , e u_z segundo as coordenadas cartesianas x , y , e z respectivamente.

Por outro lado, estamos a considerar escoamentos completamente desenvolvidos pelo que a equação de Cauchy modificada vem dada por

$$-\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho_e \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (14)$$

onde p é a pressão, ρ a densidade do fluido e $\boldsymbol{\tau}$ é o tensor das tensões desviatórias. Este tensor, equação (15), $\boldsymbol{\tau}$, é um tensor simétrico (Bird e Wiest, 1995),

$$\boldsymbol{\tau} \equiv \begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{bmatrix} \quad (15)$$

que traduz o comportamento do fluido.

Na zona de escorregamento este tensor de tensões vem descrito pelo modelo de fluido newtoniano de viscosidade η_s da equação (4), $\boldsymbol{\tau} = 2\eta_s \mathbf{D}$, enquanto para todo o resto do domínio, o fluido é descrito pelo modelo simplificado Phan-Thien – Tanner (sPTT) da equação (16), $f(\tau_{kk})\boldsymbol{\tau} + \lambda \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = 2\eta \mathbf{D}$. O termo $\rho_e \mathbf{E}$ da equação (14) representa a força electrostática por unidade de volume, onde $\mathbf{E}$ é o campo eléctrico externo aplicado (ou resultante da corrente induzida) e ρ_e é a densidade da carga eléctrica do fluido que terá de ser calculada. Se a espessura da CED for muito inferior à espessura da zona de escorregamento, o efeito do campo eléctrico imposto ($\rho_e \mathbf{E}$) torna-se insignificante no exterior da zona de escorregamento (onde $\rho_e = 0$). Na análise desta tese considerou-se sempre que a CED é mais fina, não necessariamente muito mais fina, que a zona de escorregamento. O campo eléctrico $\mathbf{E}$ está relacionado com o potencial existente através de, $\mathbf{E} = -\nabla \Phi$, onde $\Phi = \psi + \phi$, em que ϕ é o potencial longitudinal aplicado e ψ é o potencial formado pela interacção espontânea entre as paredes e o fluido, que varia apenas na direcção transversal do escoamento. As propriedades eléctricas da solução polimérica e do solvente newtoniano foram consideradas idênticas.

O tensor das tensões, $\boldsymbol{\tau}$, é descrito por uma equação constitutiva apropriada, e nesta tese são considerados três modelos. No entanto, como o terceiro modelo, a equação FENE-P, tem em regime de escoamento desenvolvido uma similaridade matemática com o modelo sPTT o desenvolvimento analítico é todo efectuado para o fluido sPTT bastando realizar no final um conjunto de substituições para se transformar a solução do fluido sPTT na solução de escoamento de fluido FENE-P.

O modelo reológico do fluido para o interior da zona de escorregamento, solvente (camada I), é o modelo de fluido de Newton da equação (4), aqui transcrita

$$\boldsymbol{\tau} = 2\eta_s \mathbf{D}$$

onde η é o coeficiente da viscosidade, que é constante e $\mathbf{D} = (\nabla \mathbf{u}^T + \nabla \mathbf{u})/2$ é o tensor velocidade de deformação.

Para o fluido polimérico fora da zona de escorregamento (camada II), considera-se um comportamento descrito matematicamente pela equação (16) do modelo sPTT,

$$f(\tau_{kk})\boldsymbol{\tau} + \lambda \overset{\nabla}{\tau} = 2\eta \mathbf{D} \quad (16)$$

Com o coeficiente de tensão, $f(\tau_{kk})$, dado pela forma linear [11], $f(\tau_{kk}) = 1 + \left(\frac{\varepsilon\lambda}{\eta}\right) \tau_{kk}$.

As equações governativas que regem a distribuição do campo potencial eléctrico, como referido na secção 2.3, dão origem à equação de Poisson-Boltzmann, equação (1) que é aqui transcrita,

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho_e}{\epsilon}$$

sendo sujeita às condições de fronteira a seguir referidas.

É também necessário quantificar a densidade de carga eléctrica em equilíbrio, ρ_e , como referido na secção 2.3, equação (2) que é aqui transcrita,

$$\rho_e = -2n_0 e z \sinh\left(\frac{ez}{k_B T} \psi\right)$$

3.1. Condições fronteira e hipóteses de trabalho

A geometria do escoamento e condições fronteira adoptadas são simétricas, pelo que apenas metade do canal é considerado ($0 \leq y \leq H$), com H a representar a largura de metade do canal. Na parede, aqui imóvel, é válida a condição de não-escorregamento, e no centro do escoamento as condições de simetria são aplicadas (condições de simetria do escoamento são simétricas na velocidade mas anti-simétricas na tensão de corte, logo $\tau_{xy} = 0$ em $y = 0$). Na interface entre a zona de escorregamento e o núcleo do fluido a condição de não-escorregamento para a velocidade mantém-se válida, i.e., ambos os fluidos movem-se à mesma velocidade na interface. Visto que o escoamento é imposto como completamente desenvolvido, os campos velocidade e tensão apenas dependem da coordenada transversal y . Esta situação é na prática realista porque as velocidades em jogo são baixas e o número de Reynolds vai corresponder a um regime laminar de muito baixo número de Reynolds, situação em que o escoamento se desenvolve muito rapidamente.

Relativamente à equação de Poisson-Boltzmann, que rege a distribuição da carga eléctrica no fluido, na interface entre a parede dieléctrica e o fluido electrolítico existe um potencial da parede ψ_0 , conhecido por potencial zeta, que depende das propriedades da parede e do fluido. Este potencial resulta numa separação e eventual transferência espontânea de cargas na parede e no fluido por ionização, absorção ou dissolução de iões, que impõe uma distribuição de equilíbrio de carga inversa na parede e no fluido, as quais dependem da composição química de ambos, de forma a manter globalmente uma carga neutra. Logo, o escoamento electro-osmótico resulta do movimento da carga específica do fluido quando sujeito a um campo eléctrico externo aplicado entre a entrada e saída do microcanal, como explicado na secção anterior.

A espessura da CED depende da concentração iónica, energia térmica e propriedades eléctricas do líquido, variando de quantidades nanométricas para soluções com elevadas concentrações iónicas a microns para água pura e líquidos orgânicos puros. Aqui, assumimos que a distribuição da carga iónica no microcanal é tal que as duas camadas de Debye são finas. Nestas condições o gradiente constante do potencial do campo eléctrico aplicado na direcção longitudinal ($\Delta\Phi/l$, onde l é o comprimento do canal) é assumido como suficientemente fraco para não interferir com a distribuição transversal de iões induzida através do canal, i.e., $\Delta\Phi/l \ll \psi_0/\xi$. Se a velocidade local do escoamento electro-osmótico for pequena, que é o caso para espessuras finas da CED, o efeito do movimento da redistribuição da carga poderá também ser desprezado. Estas são as condições do denominado modelo electrocinético padrão [24]. O potencial ψ diminui rapidamente, até se anular no eixo do escoamento, e mesmo não sendo nulo na interface da zona de escorregamento, ele é suficientemente pequeno para não ter influência directa no fluido viscoelástico fora da zona de esvaziamento, como veremos mais tarde.

A aproximação de Debye-Hückel é invocada como hipótese de trabalho neste estudo, como explicado em detalhe na secção 2.3.

As condições fronteira para a equação de Poisson-Boltzmann são: $\partial\psi/\partial y = 0$ no eixo de simetria e potencial zeta na parede, $\psi_{wall} = \psi_0$, tomando o sinal da carga da parede.

4 Solução analítica

Neste capítulo serão apresentadas as equações constitutivas dos modelos em estudo, onde é identificada a relação entre as tensões normais e de corte. A distribuição da carga eléctrica será obtida e substituída na equação da quantidade de movimento, que será integrada resultando na tensão de corte. Considerando as expressões correctas da tensão de corte nas duas camadas de escorregamento e as suas equações reológicas, o campo de velocidade será determinado. O perfil de velocidades obtido será adimensionalizado pela velocidade electro-osmótica de Helmholtz-Smoluchowski, $u_{sh} = -\epsilon\psi_0 E_x / \eta$. O perfil de velocidades adimensional obtido será integrado, resultando numa relação adimensional entre o caudal e as variáveis independentes.

4.1 Equação constitutiva PTT

Os componentes do tensor das tensões para o modelo PTT, neste escoamento completamente desenvolvido, em que $\mathbf{u} = \{u(y), 0, 0\}$, são obtidos das equações (6), (8) e (16) que se simplificam em

$$f(\tau_{kk})\tau_{xx} = 2\lambda\tau_{xy}\dot{\gamma} \quad (17)$$

$$f(\tau_{kk})\tau_{yy} = 0 \quad (18)$$

$$f(\tau_{kk})\tau_{xy} = \eta\dot{\gamma} + \lambda\dot{\gamma}\tau_{yy} \quad (19)$$

onde $\tau_{kk} = \tau_{xx} + \tau_{yy}$ é o traço do tensor tensão. A relação entre as tensões normal e de corte é

$$\tau_{xx} = \frac{2\lambda}{\eta} \tau_{xy}^2 \quad (20)$$

Para uma visualização detalhada da resolução acima referida, consultar Apêndice B.

4.2 Equação constitutiva FENE-P

Para o fluido FENE-P em escoamentos de corte completamente desenvolvidos entre duas placas paralelas, em que $\mathbf{u} = \{u(y), 0, 0\}$, as equações (10) e (11) são reduzidas a

$$Z(\tau_{kk})\tau_{xx} = 2\lambda\dot{\gamma}\tau_{xy} \quad (21)$$

$$Z(\tau_{kk})\tau_{xy} = \left(\frac{b+5}{b+2}\right)\eta\dot{\gamma} \quad (22)$$

onde $\tau_{kk} = \tau_{xx} + \tau_{yy}$ é o traço do tensor tensão, logo

$$Z(\tau_{xx}) = \left(\frac{b+5}{b+2}\right) \left[1 + \frac{\lambda}{\eta} \frac{b+2}{(b+5)^2} \tau_{xx}\right] \quad (23)$$

A relação entre as tensões normal e de corte é

$$\tau_{xx} = \frac{2\lambda}{\eta} \left(\frac{b+2}{b+5}\right)^2 \tau_{xy}^2 \quad (24)$$

4.3 Campo potencial ao longo do canal

Começamos por integrar a equação de Poisson-Boltzmann após a substituição da equação (2) na equação (1), e considerando a hipótese de Debye-Hückel da secção 2.3

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} = \frac{2n_0 e z \sin h\left(\frac{ez}{k_B T} \psi\right)}{\epsilon} \rightarrow \frac{d^2\psi}{dy^2} = \frac{2n_0 e^2 z^2 \psi}{k_B T \epsilon} = \kappa^2 \psi \quad (25)$$

Definindo o parâmetro Debye-Hückel, κ , como $\kappa^2 = \frac{2n_0 e^2 z^2}{k_B T \epsilon}$, que está relacionado com a espessura da CED por $\xi = 1/\kappa$, a integração da equação (25) conduz à distribuição transversal do potencial eléctrico da equação (26), onde ψ_0 é o potencial da parede.

$$\psi = \psi_0 \frac{\cosh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} \quad (26)$$

A distribuição correspondente da densidade da carga eléctrica é obtida pela substituição na equação (2) e é dada por $\rho_e = -\epsilon\kappa^2\psi_0 \frac{\cosh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)}$, que é positivo quando a parede é carregada negativamente, $\psi_0 < 0$, como deve ser. Para mais detalhes, consultar Apêndice C.

4.4 Perfil de Velocidade

Podemos agora integrar a equação da quantidade de movimento, que para a componente longitudinal é expressa como

$$\frac{d\tau_{xy}}{dy} = -\rho_e E + P_{,x} \rightarrow \frac{d\tau_{xy}}{dy} = -\left(-\epsilon\kappa^2\psi_0 \frac{\cosh(ky)}{\cosh(kH)}\right) E_x + P_{,x} \quad (27)$$

e da sua integração resulta a seguinte distribuição da tensão de corte

$$\tau_{xy} = \epsilon\kappa\psi_0 E_x \frac{\sinh(ky)}{\cosh(kH)} + P_{,x} y \quad (28)$$

A constante de integração que surge da integração da equação (27) é nula visto que $\tau_{xy} = 0$ no centro (condição fronteira de simetria).

Para determinar o campo de velocidade, é agora necessário considerar as expressões correctas da tensão de corte nas duas camadas de escoamento tendo em conta as correspondentes equações reológicas, tarefa executada nas duas próximas subsecções.

4.4.1 Zona de escorregamento (Camada I)

$$\eta_s \frac{du}{dy} = \epsilon\kappa\psi_0 E_x \frac{\sinh(ky)}{\cosh(kH)} + P_{,x} y \quad (29)$$

Substituindo a tensão τ_{xy} da equação (28) pela expressão para um fluido newtoniano obtém-se uma equação diferencial na velocidade que é válida no interior da zona de escorregamento ($H - \delta_L \leq y \leq H$).

O perfil de velocidades é obtido agora pela integração da equação (29) sujeita às condições fronteira de não-escorregamento na parede ($u = 0, y = H$), resultando na expressão da equação (30) para o perfil de velocidade. Este perfil de velocidade pode ser visto como a soma de duas contribuições: u_E é o perfil de velocidades para o escoamento electro-osmótico puro (ausência de gradiente de pressão) e u_P é o perfil de velocidades para o escoamento de Poiseuille puro (ausência de electro-osmose). Estas duas contribuições são independentes visto que o princípio da sobreposição é válido para fluidos newtonianos [24]. Resolução em Apêndice A.

$$u_I(y) = u_{E-I}(y) + u_{P-I}(y) \quad (30-a)$$

$$u_{E-I}(y) = \frac{\epsilon\psi_0 E_x}{\eta_s} \left[\frac{\cosh(ky)}{\cosh(kH)} - 1 \right] \quad (30-b)$$

$$u_{P-I}(y) = \frac{P_{,x}}{2\eta_s} (y^2 - H^2) \quad (30-c)$$

4.4.2 Fora da zona de escorregamento (Camada II)

Fora da zona de escorregamento ($0 \leq y \leq H - \delta_L$) o fluido PTT conduz-nos a expressões mais complexas. Assim como em escoamentos completamente desenvolvidos de fluidos PTT (cf. [6, 24]), a manipulação das equações (6) e (16) levam-nos às seguintes relações entre o gradiente de velocidade e as componentes não-nulas do tensor da tensão desviatória,

$$\frac{du}{dy} = \frac{1}{\eta} \left(1 + \frac{\varepsilon\lambda}{\eta} \tau_{xx} \right) \tau_{xy} \quad (31)$$

sendo a tensão normal dada pela expressão da equação (20).

Uma consequência das equações (20) e (28) é a distribuição transversal da tensão normal do fluido PTT dada pela equação (32), enquanto que dentro da zona de esvaziamento o solvente newtoniano impõe $\tau_{xx} = 0$ sob condições de escoamento completamente desenvolvido.

$$\tau_{xx} = \frac{2\lambda}{\eta} \left(\epsilon\kappa\psi_0 E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + P_x y \right)^2 \quad (32)$$

A substituição das equações anteriores (20) e (28) na equação (31) fornece a equação diferencial para o gradiente de velocidade, equação (33), que será integrada com as condições fronteiras de velocidade igual na interface entre a zona de esvaziamento e o núcleo do escoamento, i.e., em $y = H - \delta_L$, a velocidade $u_{Newtoniana}(H - \delta_L) = u_{PTT}(H - \delta_L)$. Esta integração juntamente com a aplicação das condições fronteira leva-nos ao perfil de velocidades da equação (35), onde $\bar{A} = \cosh(\kappa y)/\cosh(\kappa H)$, $\bar{B} = \sinh(\kappa y)/\sinh(\kappa H)$, $\bar{C} = 1/\cosh^2(\kappa H)$, $\bar{D} = \tanh(\kappa H)$, $\bar{E} = \cosh[\kappa(H - \delta_L)]/\cosh(\kappa H)$ e $\bar{F} = \sinh[\kappa(H - \delta_L)]/\sinh(\kappa H)$ são utilizados para compactação.

$$\frac{du}{dy} = \frac{1}{\eta} \left\{ 1 + \frac{\varepsilon\lambda}{\eta} \left[\frac{2\lambda}{\eta} \left(\epsilon\kappa\psi_0 E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + P_x y \right)^2 \right] \right\} \left(\epsilon\kappa\psi_0 E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + P_x y \right) \quad (33)$$

$$u_{II}(y) = u_{E-II}(y) + u_{P-II}(y) + u_{EP-II} \quad (34-a)$$

$$u_{E-II}(y) = \epsilon\psi_0 E_x \left\{ \frac{1}{\eta} [\bar{A} - \bar{E}] + \frac{1}{\eta_s} [\bar{E} - 1] \right\} + \frac{2}{3} \frac{\varepsilon\lambda^2}{\kappa} \left(\frac{\epsilon\psi_0 \kappa E_x}{\eta} \right)^3 (\bar{A} - \bar{E})(\bar{B}^2 \bar{D}^2 - 2\bar{C}) \quad (34-b)$$

$$u_{P-II}(y) = \frac{P_x}{2} \left[\frac{y^2 - (H - \delta_L)^2}{\eta} + \frac{(H - \delta_L)^2 - H^2}{\eta_s} \right] + \frac{\varepsilon \lambda^2 P_x^3}{2\eta^3} [y^4 - (H - \delta_L)^4] \quad (34-c)$$

$$u_{EP-II}(y) = \frac{6\varepsilon \lambda^2 P_x}{\eta \kappa^2} \left(\frac{\varepsilon \psi_0 \kappa E_x}{\eta} \right) \left\{ \frac{\varepsilon \psi_0 \kappa E_x}{\eta} \left[\frac{\kappa \bar{D}}{2} (y \bar{A} \bar{B} - (H - \delta_L) \bar{E} \bar{F}) - \frac{\bar{C}}{4} [(\kappa y)^2 - \kappa^2 (H - \delta_L)^2] + \frac{(\bar{E}^2 - \bar{A}^2)}{4} \right] + \right. \\ \left. P_x \eta \kappa A \kappa y^2 + 2 - E \kappa 2 H - \delta L 2 + 2 - 2 D \kappa y B - \kappa H - \delta L F \right\} \quad (34-d)$$

Ao contrário do que acontece com fluidos newtonianos, o perfil de velocidades fora da zona de esvaziada de macromoléculas possui uma terceira contribuição para além das contribuições da electro-osmose pura e de Poiseuille puro. Esse termo adicional (u_{EP-II}) contabiliza simultaneidade de ambos os efeitos e resulta da não-linearidade da equação constitutiva reológica, i.e., para o fluido PTT, bem como para outros fluidos não-lineares o princípio de superposição já não se aplica.

4.5 Perfil de Velocidade Adimensional

Vale a pena apresentar as principais equações na forma normalizada. Para este propósito as quantidades seguintes são introduzidas: $\bar{y} = y/H$ e $\bar{\kappa} = \kappa H$ são comprimentos adimensionais, a velocidade electro-osmótica de Helmholtz-Smoluchowski $u_{sh} = -\varepsilon \psi_0 E_x / \eta$ é utilizada para normalizar a velocidade e o número de Débora é baseado na espessura da CED e um u_{sh} . Por outro lado, o número de Débora $De_k = \lambda u_{sh} / \xi = \lambda \kappa u_{sh}$ como em [24]. Afonso et al [24] apresentam também outras definições do número de Débora que são utilizados no contexto do escoamento de Poiseuille puro. Para ter em consideração a combinação dos gradientes de pressão e do potencial eléctrico (electro-osmose), a razão entre estas duas forças, escrita numa forma adimensional é dada por $\Gamma = -(H^2 / \varepsilon \psi_0) (P_x / E_x)$. Finalmente, a presença de um fluido newtoniano na zona de esvaziamento introduz uma razão entre os coeficientes de viscosidade $\beta = \eta / \eta_s$ e a espessura da zona de esvaziamento normalizada $\bar{\delta}_L = \delta_L / H$.

Dentro da zona de esvaziamento o perfil de velocidades normalizado é reescrito como

$$\frac{u_I(\bar{y})}{u_{sh}} = (1 - \bar{A})\beta - \frac{1}{2}\beta\Gamma(1 - \bar{y}^2) \quad (35)$$

onde o primeiro e segundo termo são as contribuições u_{E-I} e u_{P-I} normalizadas.

O perfil normalizado fora da zona de esvaziamento é reescrito como

$$\frac{u_{II}(\bar{y})}{u_{sh}} = \bar{u}_{E-II}(\bar{y}) + \bar{u}_{P-II}(\bar{y}) + \bar{u}_{EP-II}(\bar{y}) \quad (36-a)$$

$$\bar{u}_{E-II}(\bar{y}) = [\bar{E} - \bar{A}] + \beta[1 - \bar{E}] + 2\varepsilon De_k^2(\bar{E} - \bar{A})(2\bar{C} - \bar{B}^2\bar{D}^2) \quad (36-b)$$

$$\bar{u}_{P-II}(\bar{y}) = \frac{\Gamma}{2}[\bar{y}^2 - (1 - \bar{\delta}_L)^2] \left\{ 1 + \frac{\varepsilon De_k^2 \Gamma^2}{\bar{\kappa}^2} [\bar{y}^2 + (1 - \bar{\delta}_L)^2] \right\} + \frac{\Gamma\beta}{2}[(1 - \bar{\delta}_L)^2 - 1] \quad (36-c)$$

$$\bar{u}_{EP-II}(\bar{y}) = \frac{6\varepsilon De_k^2 \Gamma}{\bar{\kappa}^2} \left\{ \frac{\bar{D}}{2} [\bar{\kappa}\bar{y}\bar{A}\bar{B} - \bar{\kappa}(1 - \bar{\delta}_L)\bar{E}\bar{F}] - \frac{\bar{C}}{4} [(\bar{\kappa}\bar{y})^2 - \bar{\kappa}^2(1 - \bar{\delta}_L)^2] + \frac{\bar{E}^2 - \bar{A}^2}{4} - \right. \\ \left. \Gamma\kappa 2A\kappa y 2 + 2 - E\kappa 2 1 - \delta L 2 + 2 - 2D\kappa y B - \kappa 1 - \delta L F \right\} \quad (36-d)$$

4.6 Caudal Adimensional

A integração do perfil de velocidades adimensional resulta numa relação adimensional entre o caudal e as variáveis independentes, em particular a razão de forças motrizes Γ , a razão de viscosidades β , a espessura adimensional da CED $\bar{\kappa}$ e a razão de espessuras $\bar{\delta}_L$. O caudal normalizado, definido como $\bar{Q} = Q/(u_{sh}H)$ é obtido pela soma das cinco contribuições seguintes,

$$\bar{Q} = \bar{Q}_{E-I} + \bar{Q}_{P-I} + \bar{Q}_{E-II} + \bar{Q}_{P-II} + \bar{Q}_{EP-II} \quad (37)$$

onde,

$$\bar{Q}_{E-I} = 2\beta \left[\bar{\delta}_L + \frac{\bar{D}}{\bar{\kappa}}(\bar{F} + 1) \right] \quad (38-a)$$

$$\bar{Q}_{P-I} = -\beta\Gamma \left[\bar{\delta}_L - \frac{1}{3} + \frac{1}{3}(1 - \bar{\delta}_L)^3 \right] \quad (38-b)$$

$$\bar{Q}_{E-II} = 2(1 - \bar{\delta}_L)[\beta + \bar{E}(1 - \beta)] - \frac{2\bar{F}\bar{D}}{\bar{\kappa}} - \frac{4\varepsilon De_k^2(1 - \bar{\delta}_L)}{3\bar{\kappa}} \left\{ 2\bar{C}[\bar{F}\bar{D} + \bar{E}\bar{\kappa}(1 + \bar{\delta}_L)] + \right. \\ \left. F 2 D 2 3 - F D + 3 E \kappa 1 - \delta L \right\} \quad (38-c)$$

$$\bar{Q}_{P-II} = -\Gamma(1 - \bar{\delta}_L) \left\{ \frac{2}{3}(1 - \bar{\delta}_L)^2 \left[1 + \frac{6\varepsilon De_k^2}{5\bar{\kappa}^2} \Gamma^2(1 - \bar{\delta}_L)^2 \right] + \beta\bar{\delta}_L[2 - \bar{\delta}_L] \right\} \quad (38-d)$$

$$\bar{Q}_{EP-II} = 12\varepsilon De_k^2 \Gamma(1 - \bar{\delta}_L)^3 \left\{ \frac{\bar{C}}{6}(1 - \bar{\delta}_L) - \frac{\bar{E}\bar{F}\bar{D}}{2\bar{\kappa}} \right\} - \frac{12\varepsilon De_k^2}{\bar{\kappa}^5} \Gamma^2(1 - \bar{\delta}_L) \left\{ 3\bar{F}\bar{D} \left[2 + \right. \right. \\ \left. \left. \bar{\kappa}^2(1 - \bar{\delta}_L)^2 \right] - \bar{\kappa}\bar{E}(1 - \bar{\delta}_L) \left[6 + \bar{\kappa}^2(1 - \bar{\delta}_L)^2 \right] \right\} \quad (38-e)$$

5 Apresentação e discussão de resultados

5.1 Electro-osmose pura

A análise gráfica ajuda-nos a melhor interpretar os resultados. Para isso, as equações do capítulo anterior são apresentadas sob a forma de gráficos.

A Fig. 7a) ilustra os perfis de velocidade para escoamento de fluido newtoniano sob a acção de electro-osmose pura ($\Gamma = 0$) para $\beta = 1$. Iremos agora analisar as quatro curvas newtonianas ($\varepsilon De_k^2 = 0$) para diferentes valores de $\bar{\kappa}$. Uma vez que $\beta = 1$ estes quatro casos são de facto equivalentes a ter um único fluido newtoniano. Um dos efeitos que queremos investigar neste trabalho é o da razão entre as espessuras da zona de escorregamento e da CED, que é aqui considerada pela fixação de $\bar{\delta}_L$ em 0,1 e variando $\bar{\kappa}$. Uma vez que $\bar{\delta}_L > \bar{\kappa}^{-1}$, então é forçoso que $\bar{\delta}_L \bar{\kappa} \geq 1$. Os quatro perfis da Fig. 7a) exibem uma elevada taxa de corte na parede e um patamar praticamente constante fora da CED. Uma vez que a velocidade é normalizada pela velocidade de Smoluchowski, o valor do patamar é igual a 1, e aqui o efeito da espessura da CED é visível neste gráfico.

Contudo, a zona de escorregamento tem habitualmente uma baixa viscosidade e isto direcciona $\beta > 1$. Olhando novamente para os mesmos quatro casos da Fig. 7b), i.e., os quatro casos de curvas pertencentes a fluido newtoniano fora da zona de escorregamento, este gráfico mostra o perfil de velocidades correspondente para $\beta = 10$, sendo que todas as quantidades são idênticas. Uma comparação directa entre os perfis da Fig. 7a) e 7b) evidencia que a velocidade normalizada com $\beta = 10$ é superior à velocidade para $\beta = 1$, por um factor superior a 10. Isto é uma consequência da utilização de coeficiente de viscosidade do fluido interior para calcular a velocidade de Smoluchowski utilizada na normalização e não uma consequência de um maior caudal efectivo. De facto, quando a zona de escorregamento é mais espessa que a CED, digamos $\bar{\kappa} = 100$ e $\bar{\delta}_L = 0,1$, o fluido próximo da parede continua sendo o mesmo solvente que o da Fig. 7a) e a electro-osmose actua de modo idêntico, mas utilizando uma escala de velocidade que é dez vezes inferior que a verdadeira velocidade de Smoluchowski, aumentando ficticiamente a velocidade normalizada. Também se observa que

na interface da zona de escorregamento o perfil de velocidades é constante. No entanto, à medida que as espessuras das duas camadas se aproximam uma da outra, a acção da CED é sentida directamente dentro e fora da zona de escorregamento e na interface da camada de escorregamento o perfil de velocidade ainda não é constante. Nestes casos o efeito da electro-osmose chega ao valor mais baixo de velocidade máxima sendo também observado um salto na interface, devido ao crescimento súbito da viscosidade e à redução brusca, em simultâneo, da taxa de corte associada ao valor constante da tensão de corte. Aqui, os valores de $u/u_{sh} < \beta^{-1}$ indicam uma verdadeira redução do caudal devido à viscosidade superior do fluido fora da zona de escorregamento.

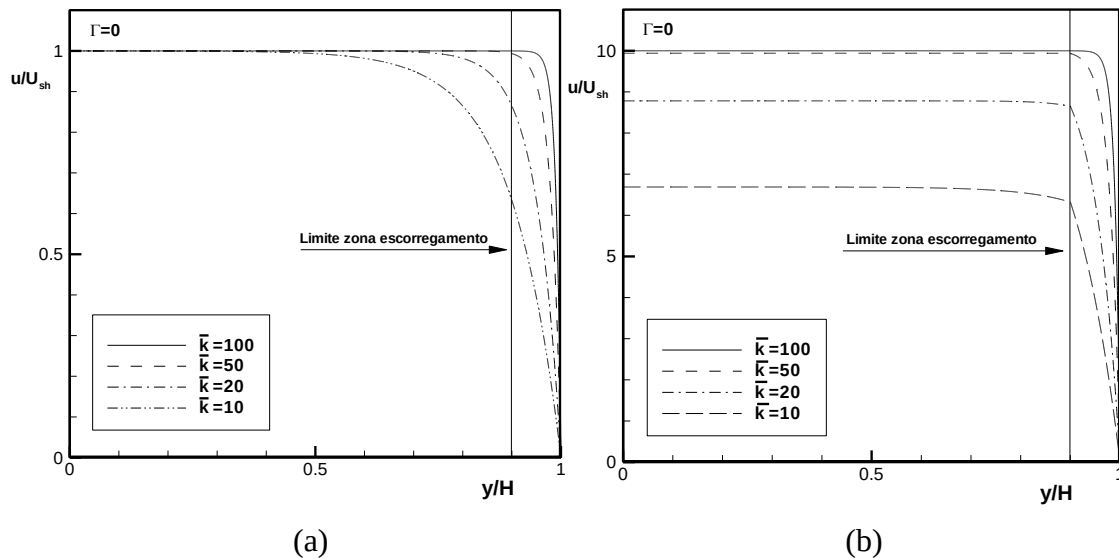


Figura 7: Perfis de velocidade normalizados para diferentes valores de $\bar{\kappa}$, para fluidos newtonianos em escoamento de EO pura ($\Gamma = 0$): (a) $\beta = 1$; (b) $\beta = 10$

Ainda para escoamento EO puro, nas Figs. 8 e 9, analisamos o efeito de $\bar{\kappa}$ em combinação com o efeito reofluidificante quantificado pelo parâmetro εDe_k^2 para $\beta = 1$ e 10, respectivamente. A viscosidade de corte do fluido do sPTT é caracterizada por um patamar newtoniano a baixa taxa de corte seguida pelo efeito reofluidificante a alta taxa de corte. Uma vez que no escoamento EO puro as altas taxas de corte são encontradas apenas próximo da parede, onde a zona de escorregamento é ocupada por fluido newtoniano, o fluido fora da zona de escorregamento comporta-se essencialmente como fluido newtoniano quando $\bar{\delta}_L \bar{\kappa} \gg 1$ como é óbvio pelo colapso das curvas para $\bar{\kappa} = 100$ e apesar dos valores elevados de εDe_k^2 , i.e., o escoamento é controlado pelo fluido que se encontra no interior da zona de escorregamento. À medida que a espessura da zona de escorregamento se aproxima da

espessura da CED ($\bar{\delta}_L \bar{\kappa} \rightarrow 1$), o efeito reofluidificante começa a revelar-se porque na interface a taxa de corte não é mais desprezável e isso faz-se sentir na súbita variação da taxa de corte e do perfil de velocidades.

Aqui, teremos que distinguir entre as duas situações mostradas na Fig. 8 e 9. Na Fig. 9 o fluido fora da zona de escorregamento é mais viscoso do que o fluido da zona de escorregamento ($\beta = 10$) e ao atravessar a interface da zona de escorregamento para o núcleo do fluido existe um aumento repentino na resistência do escoamento, e uma redução simultânea na taxa de corte, tornando o efeito reofluidificante ligeiramente mais fraco mesmo com valores mais elevados de εDe_k^2 . Na Fig. 8 existe, aparentemente, um efeito maior de εDe_k^2 , mas a situação detectada não é realista. De facto, com $\beta = 1$, a viscosidade de corte nula do fluido sPTT é idêntica à viscosidade do fluido newtoniano na zona de escorregamento, o que significa que a taxas de corte acima do início do efeito reofluidificante do fluido PTT serão menos viscosas do que do fluido newtoniano. Isto resulta, na observação do largo efeito reofluidificante para este caso limite, onde na realidade o núcleo de fluido será mais viscoso do que o fluido correspondente da zona de escorregamento, para $\beta > 1$ e a verdadeira situação pode ser mostrada na Fig. 9. Concluindo, para electro-osmose pura o efeito de εDe_k^2 é essencialmente não existente quando a CED é muito mais fina que a zona de escorregamento e só se torna perceptível quando os valores das duas espessuras se aproximam.

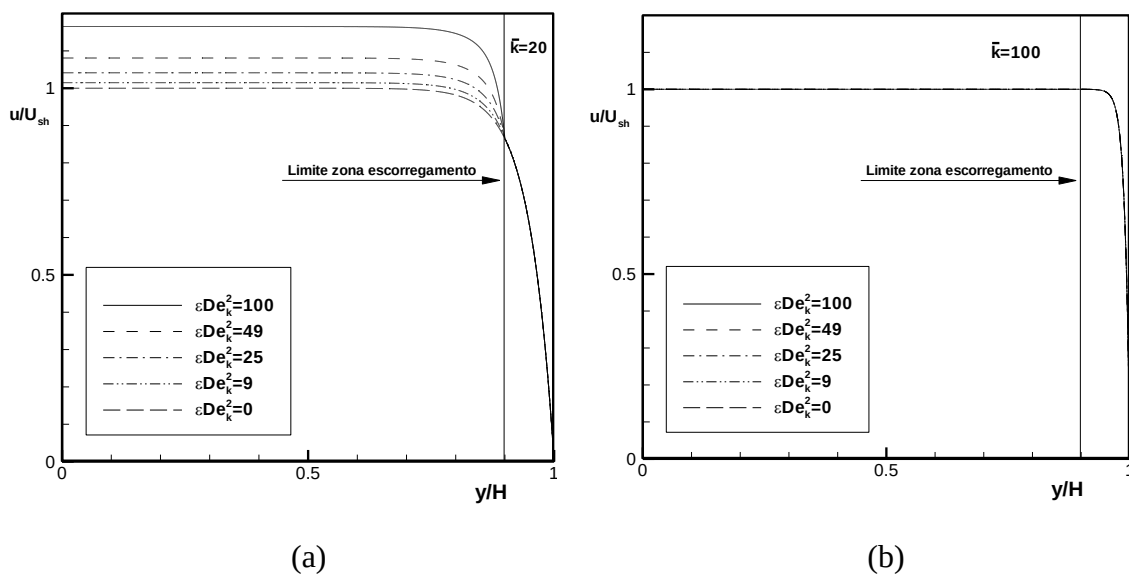


Figura 8: Efeito de εDe_k^2 em perfis normalizados de velocidade para fluidos sPTT em escoamento EO puro ($\Gamma = 0$) com $\bar{\delta}_L = 0.1$ e $\beta = 1$: (a) $\bar{\kappa} = 20$; (b) $\bar{\kappa} = 100$

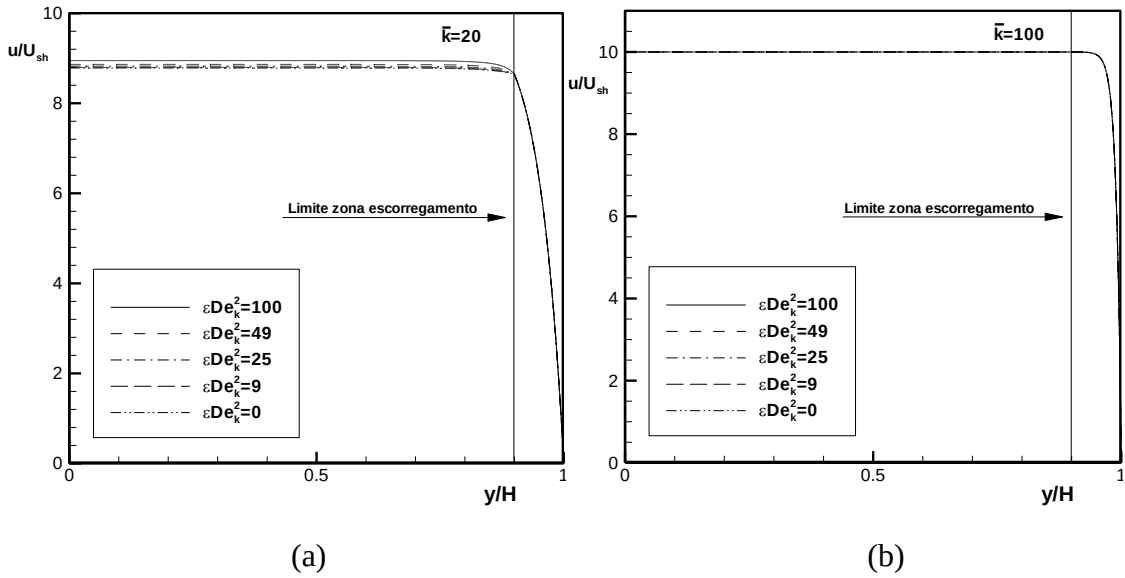


Figura 9: Efeito de ϵDe_k^2 em perfis normalizados de velocidade para fluidos sPTT em escoamento EO puro ($\Gamma = 0$) com $\bar{\delta}_L = 0.1$ e $\beta = 10$: (a) $\bar{\kappa} = 20$; (b) $\bar{\kappa} = 100$

5.2 Electro-osmose e gradiente de pressão combinado

As Fig. 10a) e 10b) exibem perfis de velocidade para fluidos newtonianos numa situação combinada de forças (gradiente de pressão com electro-osmose). As curvas das Fig. 10a) e 10b) correspondem a um fluido único, uma vez que $\beta = 1$, e incluem os gradientes de pressão adverso e favorável, bem como os efeitos de $\bar{\kappa}$. Os perfis estão todos de acordo com os de Afonso et al [24]. Excepto para a região CED, os perfis normalizados são idênticos em todo o domínio para os mesmos valores de todas as outras quantidades, excepto $\bar{\kappa}$, para perfis com valores elevados de $\bar{\kappa}$ verificamos velocidades mais elevadas na região próxima da parede. Dado que os perfis correspondem aos do fluido único de Afonso et al [24], o cenário de escoamento inverso começa a ocorrer para $\Gamma = 2$, apesar de esta curva não ser aqui mostrada.

Quando o núcleo do fluido é mais viscoso do que o fluido da zona de escorregamento por um factor de 10 ($\beta = 10$), os perfis correspondentes são representados nas Figs. 11a) e 11b), com todos os outros parâmetros permanecendo iguais. Existem diferenças qualitativas entre as Figs. 10 e 11, pois os perfis de velocidade para diferentes valores de $\bar{\kappa}$ são agora diferentes, mesmo com todos os outros parâmetros idênticos. O valor de Γ necessário para inverter o escoamento é agora superior e dependente de $\bar{\kappa}$. Uma vez que a razão de forças não

é exclusivamente um mecanismo de superfície, as tensões são maiores na interface da zona de escorregamento do que para escoamento electro-osmótico puro, e consequentemente o salto no perfil de velocidades é aqui mais aparente. Apenas parte das diferenças estão relacionadas com os coeficientes de viscosidade definidas pela escala de velocidade de Smoluchowski utilizada para normalizar o perfil. De facto, se a viscosidade do solvente newtoniano fosse utilizada, todos os perfis seriam reduzidos por um factor β , mas a sua posição relativa permaneceria a mesma, i.e., digamos para $\Gamma = 2,5$ não teríamos ainda escoamento inverso. Qualitativamente, o mecanismo forçado da superfície actua exclusivamente no fluido de baixa viscosidade (quando $\bar{\delta}_L \bar{\kappa} \gg 1$), enquanto que a pressão forçada actua em todo o lado, i.e., para $\bar{\delta}_L = 0,1$ actua sobre 81% da área total ocupada pelo fluido viscoso e sobre 19% ocupada pelo solvente newtoniano, apesar do gradiente de pressão ter de ser superior de modo a obter o mesmo perfil que os das Figs. 10a) e 10b). Portanto, é evidente que possuir a zona de escorregamento com um fluido menos viscoso dá origem a diferentes soluções que as obtidas pelo fluido homogéneo ou de fluido único. A quantificação exacta desta diferença, se uma expressão simples puder ser utilizada para corrigir a solução de fluido única de Afonso et al [24], para obter a solução heterogénea com dois fluidos, será deixada para uma posterior investigação, mais extensa dos dados.

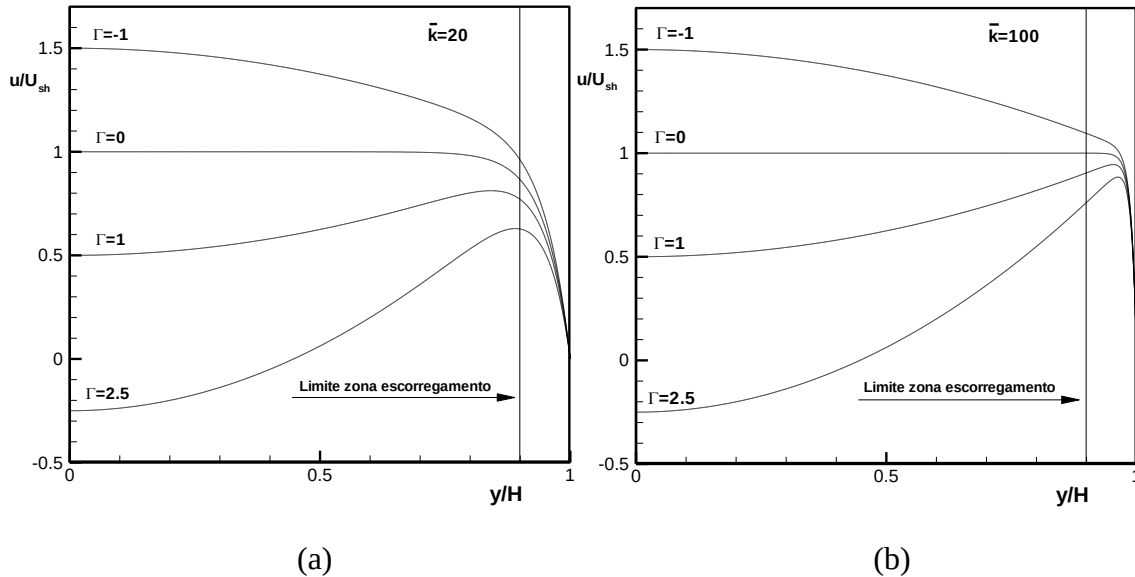


Figura 10: Efeito combinado de $\bar{\kappa}$ e Γ e nos perfis normalizados de velocidade para fluidos newtonianos ($\varepsilon De_{\kappa}^2 = 0$) sobre forças combinadas ($\Gamma \neq 0$) com $\bar{\delta}_L = 0.1$ e $\beta = 1$: (a) $\bar{\kappa} = 20$; (b) $\bar{\kappa} = 100$

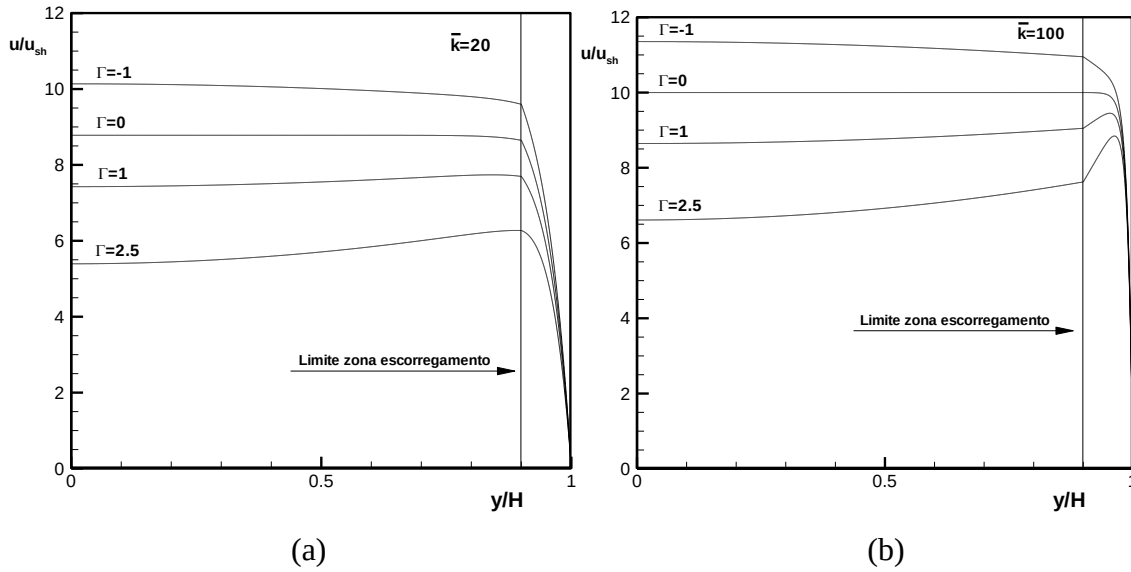


Figura 11: Efeito combinado de $\bar{k}$ e Γ e nos perfis normalizados de velocidade para fluidos newtonianos ($\varepsilon De_k^2 = 0$) sobre forças combinadas ($\Gamma \neq 0$) com $\bar{\delta}_L = 0.1$ e $\beta = 10$: (a) $\bar{k} = 20$; (b) $\bar{k} = 100$

As Figs. 12, 13, 14 e 15 apresentam gráficos do fluido sPTT para estudar os efeitos combinados de todos os parâmetros. Quando $\bar{\delta}_L \bar{k} \gg 1$ ($\bar{k} = 100$) independentemente de $\beta = 1$ ou $\beta = 10$, os perfis sPTT são muito semelhantes aos perfis newtonianos, para εDe_k^2 até 100. Observamos um pequeno efeito para o maior valor do gradiente de pressão adverso e um efeito semelhante é esperado para um gradiente de pressão favorável (não inserido no gráfico para consistência), mas estes só são observados se, simultaneamente os valores de εDe_k^2 forem elevados, porque para valores baixos de εDe_k^2 e $|\Gamma|$ o alcance das taxas de corte fora da zona de escorregamento encontram-se dentro do primeiro patamar newtoniano de fluido viscoelástico.

Apesar de tudo, um pequeno efeito reofluidificante pode mesmo assim ser observado quando $\bar{\delta}_L \bar{k} \rightarrow 1$ ($\bar{k} = 20$) e especialmente para valores inferiores de β ($\beta = 1$), condições estas que permitem que a taxa de corte fora da zona de escorregamento esteja na região lei de potência da viscosidade do PTT. Como mencionado anteriormente, as condições com $\beta = 1$ não são realistas porque o núcleo do fluido torna-se menos viscoso que o fluido da zona de escorregamento, mas é óbvio que existem condições intermédias para as quais as características reofluidificantes do fluido venham a ter uma acção não negligenciável nas características do escoamento. Isto corresponde aproximadamente para $1 < \beta < 10$ e $1 < \bar{\delta}_L \bar{k} < 10$, mas os limites superiores destas duas gamas aumentam os valores superiores

de $|\Gamma|$. De salientar que nas Figs. 12 e 14, para $\Gamma = -1$, não existe essencialmente efeito de εDe_k^2 , isto porque as variações impostas por εDe_k^2 e Γ anulam-se mutuamente.

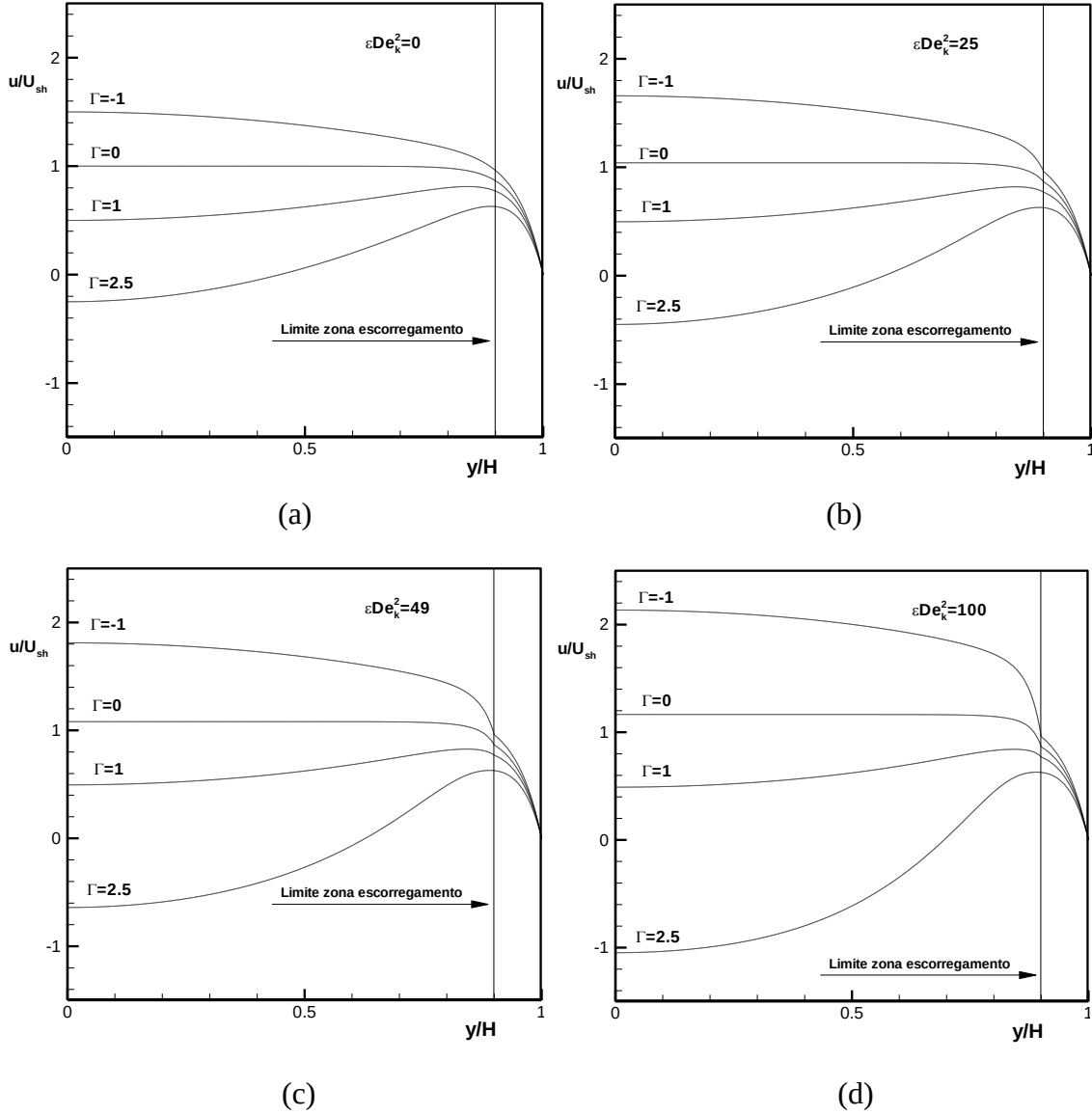


Figura 12: Efeito combinado de $\bar{\kappa}$ e Γ e nos perfis normalizados de velocidade para fluidos newtonianos sobre forças combinadas ($\Gamma \neq 0$) com $\bar{\delta}_L = 0.1$, $\bar{\kappa} = 0$ e $\beta = 1$: (a) $\varepsilon De_k^2 = 0$; (b) $\varepsilon De_k^2 = 25$; (c) $\varepsilon De_k^2 = 49$; (d) $\varepsilon De_k^2 = 100$

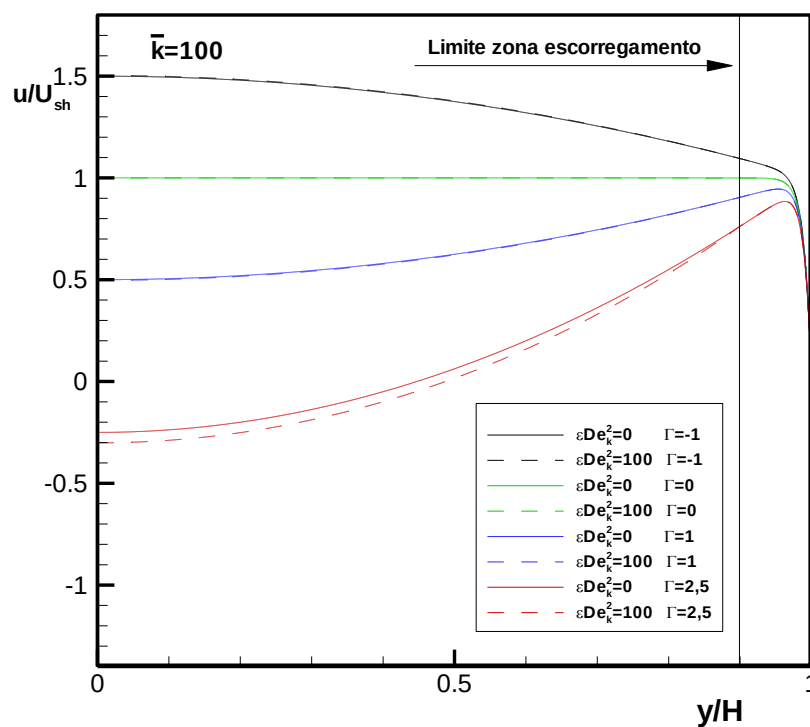


Figura 13: Efeito combinado de $\bar{k}$ e Γ e nos perfis normalizados de velocidade para fluidos newtonianos sobre forças combinadas ($\Gamma \neq 0$) com $\bar{\delta}_L = 0.1$: $\beta = 1$ e $\bar{k} = 100$

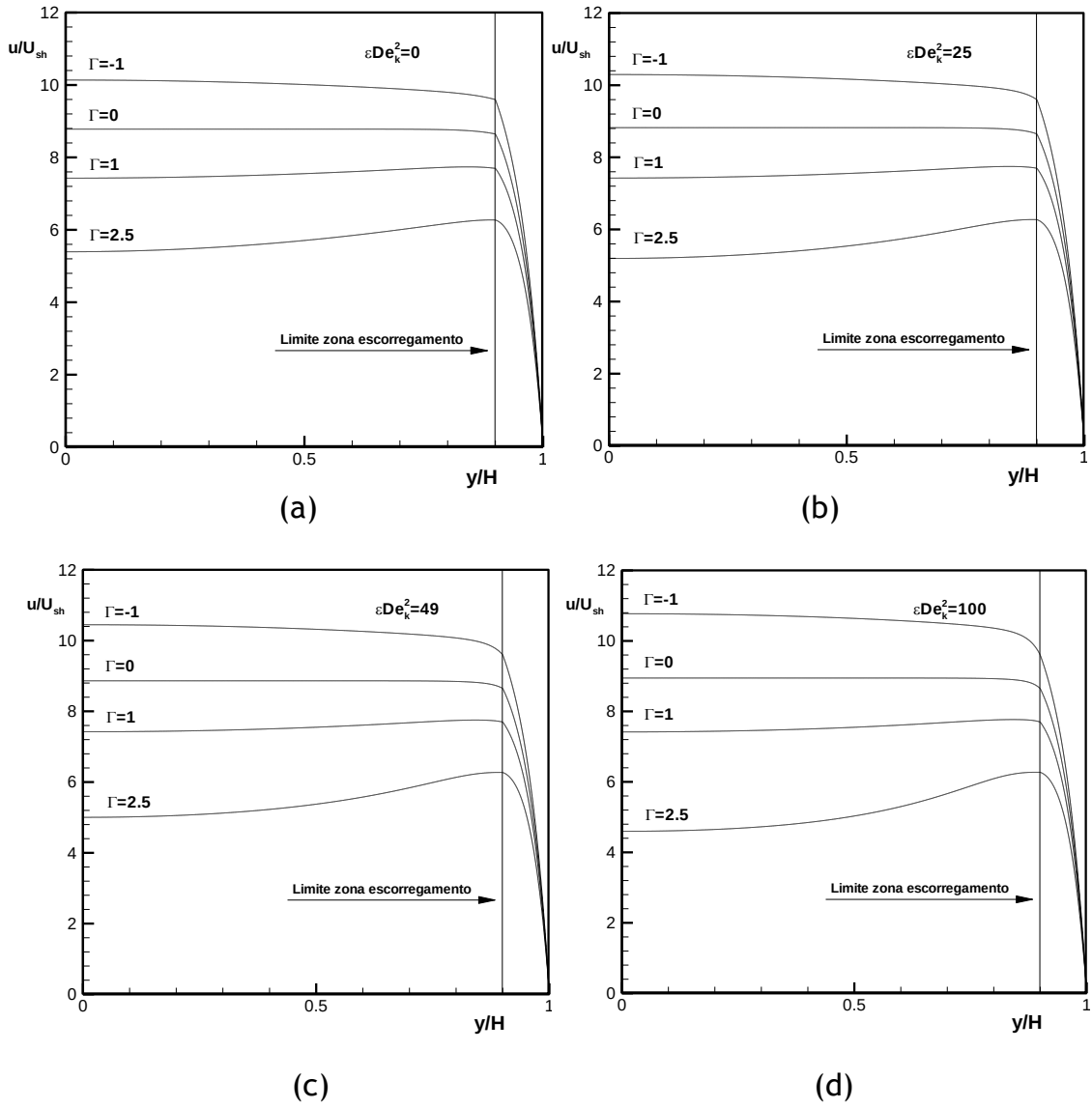


Figura 14: Efeito combinado de $\bar{\kappa}$ e Γ e nos perfis normalizados de velocidade para fluidos newtonianos sobre forças combinadas ($\Gamma \neq 0$) com $\bar{\delta}_L = 0.1$, $\bar{\kappa} = 20$ e $\beta = 10$: (a) $\epsilon De_k^2 = 0$; (b) $\epsilon De_k^2 = 25$; (c) $\epsilon De_k^2 = 49$; (d) $\epsilon De_k^2 = 100$

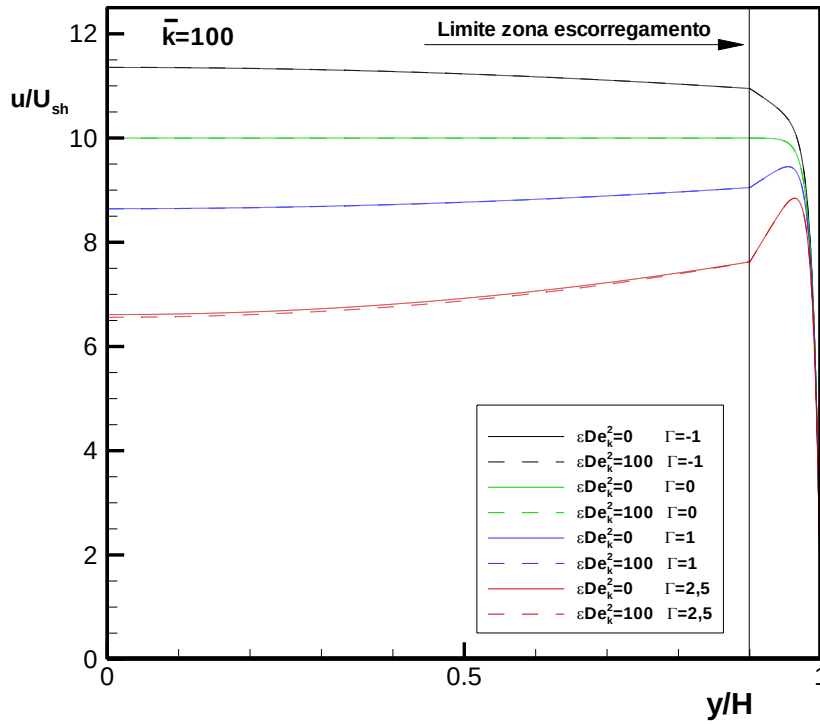


Figura 15: Efeito combinado de $\bar{k}$ e Γ e nos perfis normalizados de velocidade para fluidos newtonianos sobre forças combinadas ($\Gamma \neq 0$) com $\bar{\delta}_L = 0.1$: $\beta = 10$ e $\bar{k} = 100$

Como observado na secção 4.4 relativamente às Eqs. (30-a) e (34-a), para além do escoamento viscoelástico induzido pela contribuição simples dos potenciais eléctricos e de pressão, existe um termo extra que combina simultaneamente os dois efeitos, não estando presente no caso newtoniano. Isto invalida o princípio da sobreposição, e é associado à não-linearidade do modelo reológico. Estas contribuições e os respectivos perfis de velocidade estão ilustrados nas Fig. 16a) e 16b) para dois casos típicos de gradiente de pressão e forças eléctricas favorável e desfavorável, respectivamente. O termo combinado u^{EP} actua na mesma direcção que as contribuições de Poiseuille, mas tem inclinação idêntica à da contribuição da electro-osmose, i.e., é um perfil semelhante excepto na vizinhança da parede. Em termos absolutos u^{EP} e u^P têm aqui grandezas similares.

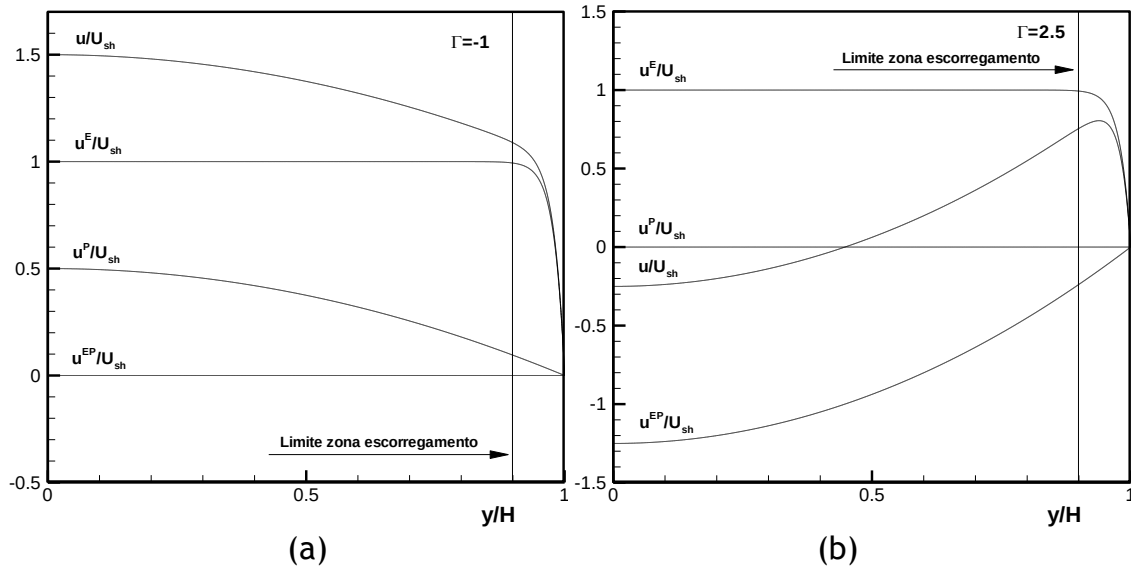


Figura 16: Perfis de velocidade adimensionais para fluidos sPTT sobre a influência do rácio de forças de pressão e electro-osmose para $\varepsilon De_k^2 = 0.25$ e $\bar{\kappa} = 50$: (a) $\Gamma = -1$; (b) $\Gamma = 2.5$

6 Conclusões e sugestão de trabalho futuro

Soluções analíticas para o efeito da presença de uma camada de escorregamento em microcanais sob acção simultânea de electro-osmose e gradiente de pressão foram obtidas. A análise restringiu-se a casos com camada eléctrica dupla fina, onde a distância entre as paredes do microcanal é de pelo menos uma ordem de grandeza superior que a CED. Os fluidos viscoelásticos são descritos pelos modelos não-lineares PTT [4] e FENE-P [11], e modelo de fluido newtoniano.

Quando o fluido é induzido pela acção combinada de electro-osmose e gradiente de pressão, adicionalmente às contribuições singulares destes dois mecanismos existe um termo adicional no perfil de velocidades que combina simultaneamente ambas, inexistente no caso newtoniano onde se aplica o princípio da sobreposição.

Soluções de macromoléculas tendem a migrar para junto ou longe da parede, dependendo das forças interactivas em jogo entre a parede, o solvente e as moléculas formando assim uma zona de adsorção ou zona vazia de macromoléculas. Esta última situação é mais frequente e um modelo possível para descrever o comportamento do fluido viscoelástico é o de uma zona de escorregamento perto da parede com fluido newtoniano e uma camada exterior afastada da parede com solução viscoelástica inalterada. A solução analítica proveio desse modelo generalizado e os resultados mostraram que o escoamento tornou-se dominado pela camada newtoniana da parede especialmente quando a camada eléctrica dupla (CED) ($\bar{\kappa}^{-1}$) é muito mais fina que a espessura da zona de escorregamento ($\bar{\delta}_L$), mesmo para valores elevados de εDe_k^2 , e quando a viscosidade do fluido newtoniano é muito inferior que a taxa corte nula ($\beta \gg 1$).

A natureza reofluidificante do fluido viscoelástico influencia as características do escoamento essencialmente nas condições de escoamento intermédio, i.e., $1 < \bar{\kappa} \bar{\delta}_L < 10$ e para $1 < \beta < 10$.

A curto prazo será apresentada a solução para a corrente eléctrica provocada pela corrente induzida. Este cálculo será obtido brevemente para posterior submissão de um artigo

científico a uma revista internacional. Seguir-se-á o estudo do caso com camada de adsorção junto à parede, onde os efeitos expectáveis serão muito mais intensos como revelam os resultados desta tese.

7 Referências

1. H. Bruus, *Theoretical Microfluidics*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, Oxford, UK, 2008.
2. A.S. Pereira e F. T. Pinho, Reologia de suspensão tixotrópicas de base argilosa (laponite), 1999. Relatório interno CEFT, FEUP, Portugal.
3. A.H.P. Skelland, *Non-Newtonian Flow and Heat Transfer*, John Wiley & Sons, New York, 1967.
4. N. Phan-Thien, R.I. Tanner, New constitutive equation derived from network theory, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2 (1977) 353–365.
5. N. Phan-Thien, A non-linear network viscoelastic model, *J. Rheol.* 22 (1978) 259–283.
6. P.J. Oliveira, F.T. Pinho, Analytical solution for fully developed channel and pipe flow of Phan-Thien–Tanner fluids, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 387 (1999) 271–280.
7. F.T. Pinho, P.J. Oliveira, Axial annular flow of a nonlinear viscoelastic fluid—an analytical solution, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 93 (2000) 325–337.
8. M.A. Alves, P.J. Pinho, F.T. Oliveira, Study of steady pipe and channel flows of a single-mode Phan Thien–Tanner fluid, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 101 (2001) 55–76.
9. D.O.A. Cruz, F.T. Pinho, Skewed Poiseuille-Couette flows of sPTT fluids in concentric annuli and channels, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 121 (2004) 1–14.
10. M. Mirzazadeh, M.P. Escudier, F. Rashidi, S.H. Hashemabadi, Analytical solution of purely tangential flow for PTT viscoelastic fluid through concentric annulus, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 129 (2005) 88–97.
11. R.B. Bird, P.J. Dotson, N.L. Johnson, Polymer solution rheology based on a finitely extensible bead-spring chain model, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 7 (1980) 213–235.
12. P.J. Oliveira, An exact solution for tube and slit flow of a FENE-P fluid, *Acta Mech.* 158 (2002) 157–167.
13. D.O.A. Cruz, F.T. Pinho, P.J. Oliveira, Analytical solutions for fully developed laminar flow of some viscoelastic liquids with a Newtonian solvent contribution, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 132 (2005) 28–35.

14. D.O.A. Cruz, F.T. Pinho, Fully-developed pipe and planar flows of multimode viscoelastic fluids, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 141 (2007) 85–98.
15. H.A. Stone, A.D. Stroock, A. Ajdari, Engineering flows in small devices: microfluidics toward a Lab-on-a-Chip, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 36 (2004) 381–411.
16. Helmholtz H, (1979), Über den einflu H. Helmholtz, Über den Einfluß der elektrischen Grenzschichten bei galvanischer Spannung und der durch Wasserströmung erzeugten Potentialdifferenz, *Ann.* 7, 337.
17. M. von Smoluchowski, Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetic kolloid Lösungen, *Z. Phys. Chem.* 92 (1917) 129–135.
18. P. Vainshtein and C. Gutfinger, On electroviscous effects in microchannels, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 12, 252-256, 2002.
19. F. F. Reuss, Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique, *Mémoires de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou*, 2, 327-337, 1809.
20. D. Burgreen and F. R. Nakache, Electrokinetic flow in ultrafine capillary slits, *J. Phys. Chem.*, 68, 1084-1091, 1964.
21. P. Dutta and A. Beskok, Analytical solution of combined electroosmotic/pressure driven flows in two-dimensional straight channels: finite Debye layer effects. *Anal. Chem.*, 73, 1979- 1986, 2001.
22. S. Das and S. Chakraborty, Analytical solutions for velocity, temperature and concentration distribution in electroosmotic microchannel flows in a non- Newtonian bio-fluid. *Anal. Chim. Acta*, 559, 15-24, 2006.
23. S. Chakraborty, Electroosmotically driven capillary transport of typical non-Newtonian biofluids in rectangular microchannels, *Anal. Chim. Acta*, 605, 175-184, 2007.
24. A. M. Afonso, M. A. Alves and F. T. Pinho, Analytical solution of mixed electro-osmotic/pressure driven viscoelastic fluids in microchannels, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 159, 50-63, 2009.
25. M. L. Olivares, L. Vera- Candiotti and C. L. A. Berli, The EOF of polymer solutions, *Electrophoresis*, 30, 921-929, 2009.
26. C. L. A. Berli and M. L. Olivares, Electrokinetic flow of non-Newtonian fluids in microchannels. *J. Colloid and Interface Science*, 320, 582-589, 2008.
27. M. A. M. Alves, *Escoamentos de Fluidos Viscoelásticos em Regime Laminar: Análise Numérica, Teórica e Experimental*. Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2004.
28. Shaw, D.S., «Introduction to Colloid and Interface Chemistry», Butterworths, 3rd Ed. London (1980).

29. Olphen, H. Van, in «An Introduction to Clay Colloid Chemistry», Interscience Publishers, John Wiley & Sons Inc. (1963).
30. Hunter, R. J., «Zeta Potencial in Colloid Science», Academic Press, Nova Iorque (1995).
31. H. M. Park, J. S. Lee and T. W. Kim, Comparison of the Nernst- Planck model and the Poisson- Boltzmann model for electroosmotic flows in microchannels. *J. Colloid and Interface Science*, 315, 731-739, 2007.
32. Bird, R. B., C. F. Curtiss, R. C. Armstrong e O. Hassager (1987b). *Dynamics of Polymeric Liquids*. Vol. 2 – *Kinetic Theory*. 2nd Ed. John Wiley & Sons, New York.
33. J. Lyklema, S. Rovillard and J. De Coninck, Electrokinetics: the properties of the stagnant layer unravelled. *Langmuir*, 14, 5659-5663, 1998.

ANEXO A: Solução analítica do modelo fluido de Newton (Camada I) para escoamento em canais completamente desenvolvidos

Para o interior da zona de escorregamento, $H - \delta_l \leq y \leq H$ e para escoamentos completamente desenvolvidos, $\mathbf{u} = \{u(y), 0, 0\}$.

A equação da quantidade de movimento é dada pela equação (A.1)

$$-\Delta P + \nabla \cdot \overset{\nabla}{\tau} + \rho_e E = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$P_{,x} = \eta_s \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \rho_e E$$

$$\eta_s \frac{\partial u}{\partial y} = P_{,x} \cdot y + \epsilon \psi_0 \kappa E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + C_1^I \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\epsilon \psi_0 \kappa E_x}{\eta_s} \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + \frac{P_{,x}}{\eta_s} y + \frac{C_1^I}{\eta_s}$$

Após dupla integração e substituição da densidade de carga eléctrica, obtemos a equação (A.3),

$$u_I(y) = \frac{\epsilon \psi_0 E_x}{\eta_s} \frac{\cosh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + \frac{P_{,x}}{2\eta_s} y^2 + \frac{C_1^I}{\eta_s} y + C_2^I \quad (\text{A.3})$$

Aplicando as condições de fronteira e hipóteses de trabalho, iremos determinar o perfil de velocidades. Na parede, $y = H$, é invocada a condição de não escorregamento, $u(y) = 0$, obtendo assim a segunda constante de integração (A.4)

$$0 = \frac{\epsilon \psi_0 E_x}{\eta_s} \frac{\cosh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + \frac{P_{,x}}{2\eta_s} y^2 + \frac{C_1^I}{\eta_s} y + C_2^I$$

$$C_2^I = -\frac{\epsilon \psi_0 E_x}{\eta_s} \frac{\cosh(\kappa H)}{\cosh(\kappa H)} + \frac{P_{,x}}{2\eta_s} H^2 + \frac{C_1^I}{\eta_s} H \quad (\text{A.4})$$

Na interface dos dois fluidos, $y = H - \delta_l$, a tensão de corte é idêntica

$$\begin{aligned}\tau_{xy}^I(y = H - \delta_l) &= \tau_{xy}^{II}(y = H - \delta_l) \\ \tau_{xy}^I &= P_{,x} \cdot y + \epsilon\psi_0\kappa E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + C_1^I \\ \tau_{xy}^{II} &= P_{,x} \cdot y + \epsilon\psi_0\kappa E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + C_1^{II}\end{aligned}\tag{A.5}$$

Igualando as tensões de corte da interface, equações (A.5) e considerando a primeira condição fronteira da camada I e II como nulas, $C_1^I = 0$ e $C_1^{II} = 0$, obtemos a equação (A.6), segunda condição fronteira da camada I

$$\begin{aligned}P_{,x} \cdot y + \epsilon\psi_0\kappa E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + C_1^I &= P_{,x} \cdot y + \epsilon\psi_0\kappa E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + C_1^{II} \\ C_2^I &= -\frac{\epsilon\psi_0 E_x}{\eta_s} \frac{\cosh(\kappa H)}{\cosh(\kappa H)} - \frac{P_{,x}}{2\eta_s} H^2\end{aligned}\tag{A.6}$$

Substituindo a equação (A.6) e considerando $C_1^I = 0$, na equação (A.3) obtemos o perfil de velocidades da equação (A.7)

$$\begin{aligned}u_I(y) &= \frac{\epsilon\psi_0 E_x}{\eta_s} \frac{\cosh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + \frac{P_{,x}}{2\eta_s} y^2 + \frac{C_1^I}{\eta_s} y + C_2^I \\ u_I(y) &= \frac{\epsilon\psi_0 E_x}{\eta_s} \frac{\cosh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + \frac{P_{,x}}{2\eta_s} y^2 + 0 - \frac{\epsilon\psi_0 E_x}{\eta_s} \frac{\cosh(\kappa H)}{\cosh(\kappa H)} - \frac{P_{,x}}{2\eta_s} H^2 \\ u_I(y) &= \frac{\epsilon\psi_0 E_x}{\eta_s} \left(\frac{\cosh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} - \frac{\cosh(\kappa H)}{\cosh(\kappa H)} \right) + \frac{P_{,x}}{2\eta_s} (y^2 - H^2)\end{aligned}\tag{A.7}$$

O perfil de velocidades da equação (A.7) simplificado dá origem à equação (A.8), que pode agora ser desmembrado nas contribuições singulares electro-osmose e gradiente de pressão das equações (A.9) e (A.10), respectivamente

$$u_I(y) = u_{E-I}(y) + u_{P-I}(y)\tag{A.8}$$

$$u_{E-I}(y) = \frac{\epsilon\psi_0 E_x}{\eta_s} \left[\frac{\cosh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} - 1 \right]\tag{A.9}$$

$$u_{P-I}(y) = \frac{P_x}{2\eta_s} (y^2 - H^2) \quad (\text{A.10})$$

ANEXO B: Solução Analítica do modelo PTT (Camada II) para escoamento em canais completamente desenvolvidos

Fora da zona de escorregamento, $0 \leq y \leq H - \delta_l$ e para escoamentos completamente desenvolvidos, $\mathbf{u} = \{u(y), 0, 0\}$.

A equação da quantidade de movimento (Cauchy) reduz-se à equação (B.1)

$$\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} = -\rho_e E_x + P_{,x} \quad (\text{B.1})$$

Após substituição da densidade de carga eléctrica, equação (C.6) do Apêndice C, obtemos a equação (B.2),

$$\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} = -\left(-\epsilon \psi_0 k^2 \frac{\cosh(ky)}{\cosh(kH)}\right) E_x + P_{,x} \quad (\text{B.2})$$

Após primeira integração, obtemos a tensão de corte, equação (B.3)

$$\tau_{xy} = \epsilon \psi_0 k E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + P_{,x} \cdot y + C_1 \quad (\text{B.3})$$

Aplicando as condições de fronteira e hipóteses de trabalho, iremos determinar o perfil de velocidades. Na parede, $y = 0$, a tensão de corte é nula, $\tau_{xy} = 0$, fazendo com que a primeira condição fronteira também seja nula, $C_1^{II} = 0$.

Utilizando a relação obtida entre as tensões normais da equação (B.4) e substituindo a equação (B.3) na equação (B.4), obtemos a equação explícita da tensão normal, equação (B.5)

$$\tau_{xx} = 2 \frac{\lambda}{\eta} \tau_{xy}^2 \quad (\text{B.4})$$

$$\tau_{xx} = 2 \frac{\lambda}{\eta} \left(\epsilon \psi_0 k E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + P_{,x} \cdot y + C_1 \right)^2 \quad (\text{B.5})$$

Substituindo a relação entre o gradiente de velocidade e as componentes não-nulas do tensor da tensão desviatória da equação (B.6), pelas tensão normal da equação (B.4) e a tensão de corte da equação (B.3) obtemos a equação diferencial para o gradiente de velocidade, equação (B.7)

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta} \left(1 + \frac{\varepsilon \lambda}{\eta} \tau_{xx} \right) \tau_{xy} \quad (\text{B.6})$$

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta} \left[1 + \frac{\varepsilon \lambda}{\eta} \left(2 \frac{\lambda}{\eta} \left(\varepsilon \psi_0 \kappa E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + P_{,x} \cdot y + C_1 \right)^2 \right) \right] \left(\varepsilon \psi_0 \kappa E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + P_{,x} \cdot y + C_1 \right) \quad (\text{B.7})$$

Da condição fronteira, $C_1^{II} = 0$, a equação (B.7) é simplificada na equação (B.8)

$$\frac{\partial u}{\partial y} \equiv \dot{\gamma} = \left[1 + 2\varepsilon \lambda^2 \left(\frac{\varepsilon \psi_0 \kappa E_x}{\eta} \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + \frac{P_{,x}}{\eta} \cdot y \right)^2 \right] \left(\frac{\varepsilon \psi_0 \kappa E_x}{\eta} \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + \frac{P_{,x}}{\eta} \cdot y \right) \quad (\text{B.8})$$

Após integração, obtemos a equação (B.9)

$$u(y)^{II} = \frac{1}{k} \left[\frac{\varepsilon \psi_0 \kappa E_x}{\eta} \frac{\cosh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + \frac{P_{,x} \kappa y^2}{2\eta} + \frac{2\varepsilon \lambda^2 \left(\frac{\varepsilon \psi_0 \kappa E_x}{\eta} \right)^3 \left(\frac{1}{3} \sinh(\kappa y)^2 \cosh(\kappa y) - \frac{2}{3} \cosh(\kappa y) \right)}{\cosh(\kappa H)^3} + \right. \\ \left. 6\varepsilon \lambda^2 \varepsilon \psi_0 \kappa E_x \eta^2 P_{,x} 12 \kappa y \cosh \kappa y \sinh \kappa y - 14 \kappa^2 y^2 - 14 \cosh \kappa y 2 \cosh \kappa H 2 \eta \kappa + 6 \varepsilon \lambda^2 \varepsilon \psi_0 \kappa E_x \eta \right. \\ \left. P_{,x} 2 \kappa^2 y 2 \cosh \kappa y - 2 \kappa y \sinh \kappa y + 2 \cosh \kappa y \cosh \kappa H 2 \eta 2 \kappa^2 + \varepsilon \lambda^2 P_{,x} 3 \kappa y 4 2 \eta^3 + C_2^{II} \right] \quad (\text{B.9})$$

Considerando agora as tensões de corte da interface entre os dois fluidos, vamos determinar a segunda condição fronteira, C_2^{II} , dada pela equação (B.10)

$$\tau_{xy}^I(y = H - \delta_l) = \tau_{xy}^{II}(y = H - \delta_l) + C_2^{II}$$

$$C_2^{II} = \tau_{xy}^I(y = H - \delta_l) - \tau_{xy}^{II}(y = H - \delta_l)$$

$$C_2^{II} = \left[\frac{\varepsilon \psi_0 \kappa E_x}{\eta_s} \left(\frac{\cosh(\kappa(H - \delta_l))}{\cosh(\kappa H)} - \frac{\cosh(\kappa H)}{\cosh(\kappa H)} \right) + \frac{P_{,x}}{2\eta_s} ((H - \delta_l)^2 - H^2) \right] - \frac{1}{k} \left[\frac{\varepsilon \psi_0 \kappa E_x}{\eta} \frac{\cosh(\kappa(H - \delta_l))}{\cosh(\kappa H)} + \right. \\ \left. \frac{P_{,x} \kappa (H - \delta_l)^2}{2\eta} + \frac{2\varepsilon \lambda^2 \left(\frac{\varepsilon \psi_0 \kappa E_x}{\eta} \right)^3 \left(\frac{1}{3} \sinh(\kappa(H - \delta_l))^2 \cosh(\kappa(H - \delta_l)) - \frac{2}{3} \cosh(\kappa(H - \delta_l)) \right)}{\cosh(\kappa H)^3} + \right. \\ \left. \frac{6\varepsilon \lambda^2 \left(\frac{\varepsilon \psi_0 \kappa E_x}{\eta} \right)^2 P_{,x} \left(\frac{1}{2} \kappa (H - \delta_l) \cosh(\kappa(H - \delta_l)) \sinh(\kappa(H - \delta_l)) - \frac{1}{4} \kappa^2 (H - \delta_l)^2 - \frac{1}{4} \cosh(\kappa(H - \delta_l))^2 \right)}{\cosh(\kappa H)^2 \eta \kappa} \right] +$$

$$\frac{6\epsilon\lambda^2\left(\frac{\epsilon\psi_0\kappa E_x}{\eta}\right)P_{,x}^2\left(\kappa^2(H-\delta_l)^2\cosh(\kappa(H-\delta_l))-2\kappa(H-\delta_l)\sinh(\kappa(H-\delta_l))+2\cosh(\kappa(H-\delta_l))\right)}{\cosh(\kappa H)^2\eta^2\kappa^2} + \frac{\epsilon\lambda^2P_{,x}^3\kappa(H-\delta_l)^4}{2\eta^3} \quad (B.10)$$

Substituindo a segunda condição fronteira (B.10) na equação (B.9), obtemos a equação (B.11)

$$u(y)^{II} = \frac{1}{\kappa} \left[\frac{\epsilon\psi_0\kappa E_x}{\eta} \frac{\cosh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + \frac{P_{,x}\kappa y^2}{2\eta} + \frac{2\epsilon\lambda^2\left(\frac{\epsilon\psi_0\kappa E_x}{\eta}\right)^3\left(\frac{1}{3}\sinh(\kappa y)^2\cosh(\kappa y) - \frac{2}{3}\cosh(\kappa y)\right)}{\cosh(\kappa H)^3} \right] +$$

$$6\epsilon\lambda^2\epsilon\psi_0\kappa E_x\eta^2P_{,x}12\kappa y\cosh\kappa y\sinh\kappa y - 14\kappa^2y^2 - 14\cosh\kappa y2\cosh\kappa H2\eta\kappa + 6\epsilon\lambda^2\epsilon\psi_0\kappa E_x\eta P_{,x}2\kappa^2y$$

$$2\cosh\kappa y - 2\kappa y\sinh\kappa y + 2\cosh\kappa y\cosh\kappa H\eta^2\kappa^2 + \epsilon\lambda^2P_{,x}3\kappa y^42\eta^3 + \epsilon\psi_0E_x\eta^3\cosh\kappa H - \delta l\cosh\kappa H - 1 +$$

$$P_{,x}2\eta^3H - \delta l^2 - H^2 - 1\kappa\epsilon\psi_0\kappa E_x\eta\cosh\kappa H - \delta l\cosh\kappa H + P_{,x}\kappa H - \delta l^22\eta + 2\epsilon\lambda^2\epsilon\psi_0\kappa E_x\eta^313\sinh\kappa H -$$

$$\delta l^2\cosh\kappa H - \delta l - 23\cosh\kappa H - \delta l\cosh\kappa H^3 + 6\epsilon\lambda^2\epsilon\psi_0\kappa E_x\eta^2P_{,x}12\kappa H - \delta l\cosh\kappa H - \delta l\sinh\kappa H - \delta l - 14$$

$$\kappa^2H - \delta l^2 - 14\cosh\kappa H - \delta l^2\cosh\kappa H^2\eta\kappa + 6\epsilon\lambda^2\epsilon\psi_0\kappa E_x\eta P_{,x}2\kappa^2H - \delta l^2\cosh\kappa H - \delta l - 2\kappa H - \delta l\sinh\kappa H$$

$$- \delta l + 2\cosh\kappa H - \delta l\cosh\kappa H\eta^2\kappa^2 + \epsilon\lambda^2P_{,x}3\kappa H - \delta l^42\eta^3 \quad (B.11)$$

Agrupando os termos para tornar a equação mais simples, obtemos a equação (B.12)

$$u(y)^{II} = \frac{1}{\kappa} \left[\frac{\epsilon\psi_0\kappa E_x}{\eta} \left(\frac{\cosh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} - \frac{\cosh(\kappa(H-\delta_l))}{\cosh(\kappa H)} \right) + \left(\frac{P_{,x}\kappa}{2\eta} (y^2 - (H - \delta_l)^2) \right) \right] +$$

$$2\epsilon\lambda^2\epsilon\psi_0\kappa E_x\eta^313\sinh\kappa y2\cosh\kappa y - 13\sinh\kappa H - \delta l^2\cosh\kappa H - \delta l - 23\cosh\kappa y - 23\cosh\kappa H - \delta l\cosh\kappa H^3 + 6\epsilon\lambda^2\epsilon$$

$$\psi_0\kappa E_x\eta^2P_{,x}12\kappa y\cosh\kappa y\sinh\kappa y - 12\kappa H - \delta l\cosh\kappa H - \delta l\sinh\kappa H - \delta l + -14\kappa^2y^2 + 14\kappa^2H - \delta l^2 - 14\cosh\kappa y^2 +$$

$$14\cosh\kappa H - \delta l^2\cosh\kappa H^2\eta\kappa + 6\epsilon\lambda^2\epsilon\psi_0\kappa E_x\eta P_{,x}2\kappa^2y2\cosh\kappa y - \kappa^2H - \delta l^2\cosh\kappa H - \delta l - 2\kappa y\sinh\kappa y - 2\kappa H - \delta l\sinh\kappa H$$

$$- \delta l + 2\cosh\kappa y - 2\cosh\kappa H - \delta l\cosh\kappa H\eta^2\kappa^2 + \epsilon\lambda^2P_{,x}3\kappa^2\eta^3y^4 - H - \delta l^4 + \epsilon\psi_0E_x\eta^3\cosh\kappa H - \delta l\cosh\kappa H -$$

$$1 + P_{,x}2\eta^3H - \delta l^2 - H^2 \quad (B.12)$$

O perfil de velocidades da equação (B.12) simplificado dá origem à equação (B.13), que pode agora ser desmembrado nas contribuições singulares electro-osmose, gradiente de pressão e acção combinada de electro-osmose e gradiente de pressão das equações (B.14), (B.15) e (B.16), respectivamente

$$u_{II}(y) = u_{E-II}(y) + u_{P-II}(y) + u_{EP-II}(y) \quad (B.13)$$

$$u_{E-II}(y) = \frac{\epsilon\psi_0 E_x}{\eta} \left(\frac{\cosh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} - \frac{\cosh(\kappa(H - \delta_L))}{\cosh(\kappa H)} \right) + \frac{\epsilon\psi_0 E_x}{\eta_s} \left(\frac{\cosh(\kappa(H - \delta_L))}{\cosh(\kappa H)} - 1 \right) + \frac{1}{\kappa} \left[\frac{2\epsilon\lambda^2 \left(\frac{\epsilon\psi_0 \kappa E_x}{\eta} \right)^3 \left[\frac{1}{3} \sinh(\kappa y)^2 \cosh(\kappa y) - \frac{1}{3} \sinh(\kappa(H - \delta_L))^2 \cosh(\kappa(H - \delta_L)) - \left(\frac{2}{3} \cosh(\kappa y) - \frac{2}{3} \cosh(\kappa(H - \delta_L)) \right) \right]}{\cosh(\kappa H)^3} \right] \quad (B.14)$$

$$u_{P-II}(y) = \frac{P_x}{2\eta} (y^2 - (H - \delta_L)^2) + \frac{P_x}{2\eta_s} ((H - \delta_L)^2 - H^2) + \frac{\epsilon\lambda^2 P_x^3}{2\eta^3} (y^4 - (H - \delta_L)^4) \quad (B.15)$$

$$u_{EP-II}(y) = \frac{1}{\kappa} \left[\frac{6\epsilon\lambda^2 \left(\frac{\epsilon\psi_0 \kappa E_x}{\eta} \right)^2 P_x \left[\left(\frac{1}{2} \kappa y \cosh(\kappa y) \sinh(\kappa y) - \frac{1}{2} \kappa(H - \delta_L) \cosh(\kappa(H - \delta_L)) \sinh(\kappa(H - \delta_L)) \right) + \left(-\frac{1}{4} \kappa^2 y^2 + \frac{1}{4} \kappa^2 (H - \delta_L)^2 - \frac{1}{4} \cosh(\kappa y)^2 + \frac{1}{4} \cosh(\kappa(H - \delta_L))^2 \right) \right]}{\cosh(\kappa H)^2 \eta \kappa} \right] + \frac{1}{\kappa} \left[\frac{6\epsilon\lambda^2 \left(\frac{\epsilon\psi_0 \kappa E_x}{\eta} \right) P_x^2 \left[\left(\kappa^2 y^2 \cosh(\kappa y) - \kappa^2 (H - \delta_L)^2 \cosh(\kappa(H - \delta_L)) \right) - (2\kappa y \sinh(\kappa y) - 2\kappa(H - \delta_L) \sinh(\kappa(H - \delta_L))) + (2\cosh(\kappa y) - 2\cosh(\kappa(H - \delta_L))) \right]}{\cosh(\kappa H) \eta^2 \kappa^2} \right] \quad (B.16)$$

Utilizando as considerações de compactação indicadas na secção 4.4.2, os perfis velocidade serão:

$$u_{II}(y) = u_{E-II}(y) + u_{P-II}(y) + u_{EP-II}(y) \quad (B.17)$$

$$u_{E-II}(y) = \epsilon\psi_0 E_x \left\{ \frac{1}{\eta} [\bar{A} - \bar{E}] + \frac{1}{\eta_s} [\bar{E} - 1] \right\} + \frac{2}{3} \frac{\epsilon\lambda^2}{\kappa} \left(\frac{\epsilon\psi_0 \kappa E_x}{\eta} \right)^3 (\bar{A} - \bar{E})(\bar{B}^2 \bar{D}^2 - 2\bar{C}) \quad (B.18)$$

$$u_{P-II}(y) = \frac{P_x}{2} \left[\frac{y^2 - (H - \delta_L)^2}{\eta} + \frac{(H - \delta_L)^2 - H^2}{\eta_s} \right] + \frac{\epsilon\lambda^2 P_x^3}{2\eta^3} [y^4 - (H - \delta_L)^4] \quad (B.19)$$

$$u_{EP-II}(y) = \frac{6\epsilon\lambda^2 P_x}{\eta \kappa^2} \left(\frac{\epsilon\psi_0 \kappa E_x}{\eta} \right) \left\{ \frac{\epsilon\psi_0 \kappa E_x}{\eta} \left[\frac{\kappa \bar{D}}{2} (y \bar{A} \bar{B} - (H - \delta_L) \bar{E} \bar{F}) - \frac{\bar{C}}{4} [(\kappa y)^2 - \kappa^2 (H - \delta_L)^2] + \frac{(\bar{E}^2 - \bar{A}^2)}{4} \right] + P_x \eta \kappa A \kappa y^2 + 2 - E \kappa^2 H - \delta_L^2 + 2 - 2 D \kappa y B - \kappa H - \delta_L F \right\} \quad (B.20)$$

Após as considerações para adimensionalização da secção 4.5, os perfis de velocidade adimensionalizados serão:

$$\frac{u_{II}(\bar{y})}{u_{sh}} = \bar{u}_{E-II}(\bar{y}) + \bar{u}_{P-II}(\bar{y}) + \bar{u}_{EP-II}(\bar{y}) \quad (\text{B.21})$$

$$\bar{u}_{E-II}(\bar{y}) = [\bar{E} - \bar{A}] + \beta[1 - \bar{E}] + 2\varepsilon D e_k^2 (\bar{E} - \bar{A})(2\bar{C} - \bar{B}^2 \bar{D}^2) \quad (\text{B.22})$$

$$\bar{u}_{P-II}(\bar{y}) = \frac{\Gamma}{2} [\bar{y}^2 - (1 - \bar{\delta}_L)^2] \left\{ 1 + \frac{\varepsilon D e_k^2 \Gamma^2}{\bar{\kappa}^2} [\bar{y}^2 + (1 - \bar{\delta}_L)^2] \right\} + \frac{\Gamma \beta}{2} [(1 - \bar{\delta}_L)^2 - 1] \quad (\text{B.23})$$

$$\bar{u}_{EP-II}(\bar{y}) = \frac{6\varepsilon D e_k^2 \Gamma}{\bar{\kappa}^2} \left\{ \frac{\bar{D}}{2} [\bar{\kappa} \bar{y} \bar{A} \bar{B} - \bar{\kappa} (1 - \bar{\delta}_L) \bar{E} \bar{F}] - \frac{\bar{C}}{4} [(\bar{\kappa} \bar{y})^2 - \bar{\kappa}^2 (1 - \bar{\delta}_L)^2] + \frac{\bar{E}^2 - \bar{A}^2}{4} - \right. \\ \left. \Gamma \kappa 2 A \kappa y 2 + 2 - E \kappa 2 1 - \delta L 2 + 2 - 2 D \kappa y B - \kappa 1 - \delta L F \right\} \quad (\text{B.24})$$

ANEXO C: Campo Potencial (ψ)

O campo potencial depende apenas de y , $\nabla^2\psi = d^2\psi/dy^2$, que pode ser utilizado na equação (1). Substituindo a densidade da carga eléctrica do fluido (ρ_e) pela equação (2) e invocando os pressupostos da secção 2.3, a equação de Poisson-Boltzmann para o campo potencial através de meio canal pode ser escrita como:

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} = \frac{-\left(-2n_0 e z \sin h\left(\frac{ez}{K_b T} \psi\right)\right)}{\epsilon} \rightarrow \frac{d^2\psi}{dy^2} = \frac{2n_0 e^2 z^2}{\epsilon K_b T} \cdot \psi \rightarrow \frac{d^2\psi}{dy^2} = \kappa^2 \psi \quad (C.1)$$

onde $\kappa^2 = \frac{2n_0 e^2 z^2}{\epsilon K_b T}$ é o parâmetro de Debye-Hückel. Podemos relacionar este parâmetro com a espessura da Debye layer, $\xi = \frac{1}{\kappa}$ (espessura EDL). Esta aproximação é válida quando a espessura de Debye é pequena mas finita ($10 \leq \frac{H}{\xi} \leq 10^3$).

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} = \kappa^2 \psi$$

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} - \kappa^2 \psi = 0 \quad (C.2)$$

$$D^2 - \kappa^2 = 0$$

$$\psi = C_1 e^{-\kappa y} + C_2 e^{\kappa y} + y_D, \text{ com } y_D = 0 \text{ (solução particular)}$$

No eixo de simetria, $y = 0$

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} = 0$$

$$0 = -C_1 e^0 + C_2 e^0$$

$$C_1 = C_2 \quad (C.3)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} = 0 = -\kappa C_1 e^{-ky} + \kappa C_2 e^{ky}$$

Na parede, $y = H$

$$\psi = \psi_0$$

$$\psi_0 = C_1 e^{-\kappa H} + C_2 e^{\kappa H}$$

$$\psi_0 = C_1 (e^{-\kappa H} + e^{\kappa H}) \quad (C.4)$$

$$C_1 = \frac{\psi_0}{e^{-\kappa H} + e^{\kappa H}}$$

$$C_1 = \frac{2\psi_0}{\cosh \kappa H} = C_2$$

$$\cosh \kappa y = \frac{e^{-\kappa y} + e^{\kappa y}}{2}$$

$$\psi = \frac{2\psi_0}{\cosh \kappa H} \cdot e^{-\kappa y} + \frac{2\psi_0}{\cosh \kappa H} \cdot e^{\kappa y} \quad (C.5)$$

$$\psi = \frac{2\psi_0}{\cosh \kappa H} (e^{-\kappa y} + e^{\kappa y})$$

$$\psi = \frac{2\psi_0}{\cosh \kappa H} \cdot \frac{\cosh \kappa y}{2}$$

$$\psi = \frac{\psi_0 \cdot \cosh \kappa y}{\cosh \kappa H}$$

A densidade da carga eléctrica, invocando a aproximação de Debye-Huckel, é dada pela equação (C.6),

$$\rho_e = -2n_0 e z \sinh\left(\frac{ez}{k_B T} \psi\right)$$

$$\rho_e = \frac{-2n_0 e^2 z^2}{k_B T} \psi$$

$$\rho_e = \frac{-2n_0 e^2 z^2}{k_B T} \cdot \left(\frac{\psi_0 \cdot \cosh \kappa y}{\cosh \kappa H}\right)$$

$$\rho_e = -\epsilon \left(\frac{2n_0 e^2 z^2}{\epsilon k_B T}\right) \cdot \psi_0 \cdot \frac{\cosh \kappa y}{\cosh \kappa H}$$

$$k^2 = \frac{2n_0 e^2 z^2}{\epsilon k_B T}$$

$$\rho_e = -\epsilon \kappa^2 \cdot \psi_0 \cdot \frac{\cosh \kappa y}{\cosh \kappa H} \quad (\text{C.6})$$

ANEXO D: Artigo MEFTE

Effect of the skimming layer on electro-osmotic — Poiseuille flows of viscoelastic fluids

J. J. Sousa^{1*}, A. M. Afonso², F. T. Pinho³ and M. A. Alves²

¹Lactogal, Direcção Engenharia Industrial, Rua Campo Alegre 830, 4150-171 Porto, Portugal, email: jeremias.sousa@lactogal.pt <http://www.lactogal.pt>

² Departamento de Engenharia Química, CEFT, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal, aafonso@fe.up.pt; mmalves@fe.up.pt

³ Departamento de Engenharia Mecânica, CEFT, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal, fpinho@fe.up.pt

Abstract

An analytical solution is derived for the micro-channel flow of viscoelastic fluids by combined electro-osmosis and pressure gradient forcing. The viscoelastic fluid is described by the Phan- Thien— Tanner model with due account for the near wall layer depleted of macromolecules. This skimming layer is wider than the electric double layer and leads to an enhanced flow rate relative to that of the corresponding uniform concentration flow case. The derived solution allows a detailed investigation of the flow characteristics due to the combined effects of fluid rheology, forcing strengths ratio, skimming layer thickness and relative rheology of the two fluids.

Keywords: *electro-kinetic effects; Phan-Thien—Tanner fluid; Newtonian skimming layer; fully-developed channel flow; combined electro-osmosis Poiseuille flow.*

1 Introduction

The advent of cheap micro-fabrication techniques is promoting the widespread adoption of microfluidic flow devices by a large number of industrial applications, especially those dealing with bio-fluids, but also including new energy systems, such as fuel cell systems where there is flow through porous media and membranes. Accurate flow control in these devices requires techniques that can easily be miniaturized and an obvious candidate is electricity-related forcing taking advantage of electrokinetic phenomena. An overview of electrokinetic techniques can be found in Bruus [1].

In electroosmosis, flow of a polar fluid in a channel is forced by an external electric field applied between the inlet and outlet and acting on ions existing near the channel walls. These ions, often called counter-ions, appear spontaneously when the fluid is brought in contact with the solid wall as a consequence of the molecular attractive forces developing between the fluid molecules and the solid material. The ions nearest to the wall are immobile forming the Stern layer, the next neighbouring ions are mobile and form the diffuse layer. In this electric double layer (EDL) ions flow as a result of the streamwise electric potential, dragging the remaining fluid by viscous forces. In addition it is possible to induce flow by pressure gradient, but electrokinetic effects in micro-channels also creates spontaneous electro-osmosis in Poiseuille flows, i.e. in the absence of an imposed electric field the Poiseuille flow induces an electric potential, the so-called streaming potential [2], leading to electro-osmotic flow.

The principle of electro-osmosis was demonstrated by Reuss [3] early in the 19th century and has been subsequently developed, especially over the last 30 years. Today, there are rigorous models of electro-osmotic flows in microchannels for Newtonian fluids, such as those of Burgreen and Nakache [4] and Dutta and Beskok [5] for weak and strong surface potentials, respectively. Synthetic and bio-fluids are often made from complex molecules that impart non-linear rheological behaviour, called non-Newtonian to distinguish from the common linear stress rate-of-strain behavior of fluids made from small molecules. The first treatments of non-Newtonian effects, by Das and Chakraborty [6] and Chakraborty [7] amongst others, were limited to inelastic power law fluids, but very recently these solutions were extended to viscoelastic fluids by Afonso et al [8] and this work is a follow-up dealing with the viscoelastic flow in the presence of a depleted region of macromolecules near the walls.

In solutions of macromolecules there are additional effects that need to be accounted for in electro-osmosis due to the more complex interactive forces between the wall and the macromolecules and the obvious blockage that the wall imposes on molecular motion. As a consequence there can be wall adsorption or depletion as explained by Olivares et al [9], the latter being more common. The electro-osmotic flow of non-Newtonian power law fluids with a Newtonian skimming layer has been previously studied by Berli and Olivares [10], and here we generalize our previous work [8] for homogeneous viscoelastic fluids to deal with the presence of a near-wall region depleted of macromolecules. The rheology of this near-wall fluid can be either Newtonian or still viscoelastic, but only the former is dealt with here.

In this paper an analytical solution is derived for the micro-channel flow of viscoelastic fluids by combined electro-osmosis and pressure gradient forcing under fully-developed conditions. The viscoelastic fluid is described by the Phan- Thien— Tanner model [11] with due account for the near wall layer depleted of macromolecules and behaving as a Newtonian fluid. This skimming layer is wider than the electric double layer and leads to an enhanced flow rate relative to that of the corresponding uniform concentration flow case. The derived solution allows a detailed investigation of the flow characteristics due to the combined effects of fluid rheology, forcing strengths ratio and the ratio between the thicknesses of the skimming layer and of the EDL.

2 Governing equations

Fig. 1 shows schematically the flow geometry and illustrates also the electro-osmosis phenomenon showing in addition the depletion layer, also called skimming layer, since it is

here assumed that there are repulsive forces between the macromolecules and the wall. The nomenclature used is that of our previous work [8]. Close to the wall there is a Newtonian fluid and in the core there is the viscoelastic fluid. Both layers are subject to the electrokinetic field and the pressure gradient forcings, but as we shall see the direct impact of electro-osmosis on the PTT velocity profile is fairly weak. The layer depleted of macromolecules has a thickness (δ_L) and it is usually larger than the thickness (ξ) of the electric double layer (EDL). This is so because the thickness of the skimming layer is of the order of the radius of gyration of the macromolecules, whereas the EDL is often of the order of 10 to about 100 nm, i.e., $\xi < \delta_L$ [9]. Given this flow structure electro-osmosis is usually present essentially inside the skimming layer and the electrokinetic effects are carried into the outer viscoelastic fluid region by viscous dragging at the interface. However, for generality the analytical solution derived here takes into account electrokinetic effects also within the viscoelastic fluid. If macromolecular depletion in the skimming layer is complete, the fluid there is the Newtonian solvent.

Regardless of whether there is a skimming layer the EDL is composed of a very thin layer of stagnant fluid densely populated with counterions, called the Stern layer, followed by a mobile layer of counterions at a smaller concentration, denoted diffuse layer [12]. The total charge in the system is neutral, i.e., there are as many ions at the wall as counterions at the EDL.

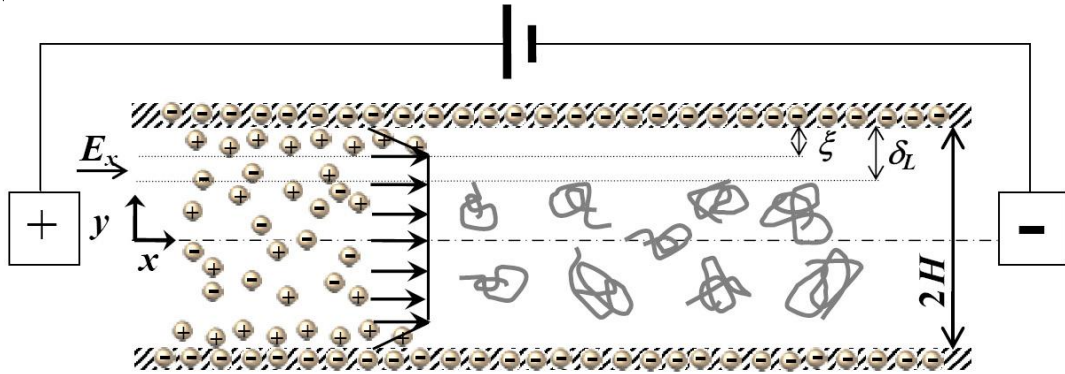


Fig. 1. Schematic representation of the electro-osmotic flow in a microchannel with a skimming layer.

As a consequence of the described fluid model, the flow governing equations to be solved for fully-developed flow are the continuity Eq. (1) and the following modified form of the Cauchy Eq. (2).

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$-\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho_e \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (2)$$

where $\mathbf{u}$ is the velocity vector, p is the pressure, and $\boldsymbol{\tau}$ is the fluid extra-stress tensor. In the skimming layer this extra-stress tensor describes a Newtonian fluid of viscosity η_s via Eq. (3), whereas elsewhere the fluid is described by the Phan-Thien—Tanner (PTT) model of Eq. (4). The $\rho_e \mathbf{E}$ term represents the applied external electric field (or the induced streaming potential in Poiseuille flow with electroviscous effects), where ρ_e is the net electric charge density in the fluid. If the EDL is much thinner than the skimming layer the electrical field forcing ($\rho_e \mathbf{E}$) is negligible outside the skimming layer, but for generality we keep the electro-osmotic forcing inside and outside the skimming layer and we consider always that the EDL is thinner, but not necessarily much thinner, than the skimming layer. The electric field $\mathbf{E}$ is related to

the existing potential via $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$, where $\Phi = \psi + \phi$. ϕ is the applied streamwise potential and ψ is the potential spontaneously formed by the interaction between the walls and the fluid, which only varies in the cross-stream direction. We also consider that the electric properties of the polymer solution and Newtonian solvent are identical. As mentioned, the rheological models for the fluid inside and outside the skimming layer are expressed mathematically as

- for the solvent (layer I):
$$\boldsymbol{\tau} = 2\eta_s \mathbf{D} \quad (3)$$

- for the polymeric liquid (layer II):
$$f(tr\boldsymbol{\tau})\boldsymbol{\tau} + \lambda \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = 2\eta \mathbf{D}, \quad (4)$$

where the rate of deformation tensor is $\mathbf{D} = (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)/2$, λ is the relaxation time of the polymeric fluid having a viscosity coefficient η . $\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}$ denotes the upper convected Oldroyd derivative given in Eq. (5).

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = \frac{D\boldsymbol{\tau}}{Dt} - (\nabla \mathbf{u})^T \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau} \nabla \mathbf{u} \quad (5)$$

The stress coefficient for the PTT model is given by its linear form [11], $f(tr\boldsymbol{\tau}) = 1 + \frac{\varepsilon\lambda}{\eta} tr\boldsymbol{\tau}$, introducing parameter ε , which is responsible for bounding the extensional viscosity.

The flow under analysis is steady, fully-developed and the electric double layers forming near each wall are sufficiently thin to be considered independent of each other. In addition, the flow geometry and conditions are symmetric, so only half the channel needs to be considered. These EDL (or Debye layers) are formed spontaneously from the contact between the dielectric walls and the polar fluid as schematically shown on the left side of Fig. 1. These conditions imply that the Nernst-Planck equations governing the ionic and induced electric potential field (ψ) distributions simplify so that in the EDL ψ is expressed by the following Poisson-Boltzmann equation [13]:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho_e}{\epsilon} \quad (6)$$

where ϵ is the dielectric constant of the solution assumed constant. Following Bruus [1] the electric charge density distribution in equilibrium near a charged surface, as in this fully-developed flow geometry, is given by

$$\rho_e = -2n_0 e z \sinh\left(\frac{ez}{k_B T} \psi\right) \quad (7)$$

with n_0 representing the ionic density, e the elementary electronic charge and z the valence of the ions. k_B stands for Boltzmann constant and T is the absolute temperature.

2.1 Boundary conditions

As mentioned above, only half of the channel is considered ($0 \leq y \leq H$) given the flow symmetry, with H denoting the half-channel width. At the wall the no-slip condition applies, here for an immobile wall, and at the centreplane flow symmetry conditions apply (flow symmetry conditions are anti-symmetry of the shear stress, hence $\tau_{xy} = 0$ at $y = 0$). At the interface between the skimming layer and the bulk of the fluid a no-slip condition for velocity is valid, i.e., both fluids move at the same velocity at their interface.

Regarding the Poisson-Boltzmann equation governing the electric charge distribution, at the interface between the dielectric wall and the electrolyte fluid there is a wall potential ψ_0 , also

called the zeta potential, which depends on the properties of the wall and fluid. The constant potential gradient of the applied electric field in the streamwise direction ($\Delta\phi/l$, where l is the channel length) is sufficiently weak not to interfere with the induced ion distribution across the channel, i.e., $\Delta\phi/l \ll \psi_0/\xi$. These are the conditions of the so-called standard electrokinetic model (see [8] for further details). The potential ψ decreases very quickly with distance from the wall and even though it is not null at the skimming layer interface, it is sufficiently small to have a negligible direct influence upon the viscoelastic fluid lying outside the skimming layer, as will be seen later.

For small zeta potentials the EDL thickness is thin and for small values of $ez\psi/(k_B T)$, Eq. (7) can be linearized, i.e., $\sinh x \approx x$. This is called the Debye- Hückel approximation, which we invoke here, thus limiting the zeta potential to values smaller than 26 mV at room temperatures [4,5].

3 Analytical solution

We start by integrating the Poisson- Boltzmann equation after back-substituting Eq. (7) into Eq. (6) and considering the Debye- Hückel hypothesis of Section 2.1.

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} = \frac{2n_0 e z \sinh\left(\frac{ez}{k_B T} \psi\right)}{\epsilon} \rightarrow \frac{d^2\psi}{dy^2} = \frac{2n_0 e^2 z^2 \psi}{k_B T \epsilon} \quad (8)$$

Defining the Debye- Hückel parameter (κ) as $\kappa^2 = \frac{2n_0 e^2 z^2}{k_B T \epsilon}$, which is related to the EDL thickness by $\xi = 1/\kappa$, the integration of Eq. (8) leads to the transverse distribution of the electric potential of Eq. (9), where ψ_0 is the wall potential, also known as zeta potential.

$$\psi = \psi_0 \frac{\cosh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} \quad (9)$$

The corresponding distribution of the electric charge density is obtained by back substitution in Eq. (7) and is given by $\rho_e = -\epsilon \kappa^2 \psi_0 \frac{\cosh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)}$, which is positive when the wall charge is negative, as it should.

We can now integrate the momentum equation, which for the streamwise component is expressed as

$$\frac{d\tau_{xy}}{dy} = -\rho_e E + p_{,x} \rightarrow \frac{d\tau_{xy}}{dy} = -\left(-\epsilon \kappa^2 \psi_0 \frac{\cosh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)}\right) E_x + p_{,x} \quad (10)$$

and its integration results in the following shear stress distribution

$$\tau_{xy} = \epsilon \kappa \psi_0 E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + p_{,x} y. \quad (11)$$

Note that the constant of integration appearing from the integration of Eq. (10) is null due since $\tau_{xy} = 0$ at the centreplane.

To determine the velocity field, it is now necessary to consider the correct expressions for the shear stress from the corresponding rheological equations, a task performed in the next two subsections.

3.1 Skimming layer (Layer I)

Inside the skimming layer ($H - \delta_L \leq y \leq H$) the velocity profile is obtained from integration of Eq. (12) subject to the no-slip boundary condition at the wall ($u = 0$ at $y = H$), which results in the expression of Eq. (13) for the velocity profile. This velocity profile is written as the sum of two contributions: u_E is the velocity profile for pure electro-osmotic flow (in the absence of pressure gradient forcing) and u_P is for pure Poiseuille flow (in the absence of electro-osmosis). The two contributions are independent since the superposition principle is valid for the Newtonian fluid [8].

$$\eta_s \frac{du}{dy} = \epsilon \kappa \psi_0 E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + p_{,x} y. \quad (12)$$

$$u_I(y) = u_{E-I}(y) + u_{P-I}(y) \text{ with} \quad (13-a)$$

$$u_{E-I}(y) = \frac{\epsilon \psi_0 E_x}{\eta_s} \left[\frac{\cosh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} - 1 \right]; \quad u_{P-I}(y) = \frac{p_{,x}}{2\eta_s} (y^2 - H^2) \quad (13-b)$$

3.2 Outside the skimming layer (Layer II)

Outside the skimming layer ($0 \leq y \leq H - \delta_L$) the PTT fluid leads to a more complex expression. As in other fully-developed channel flows of the PTT fluids (cf. [8, 14]), simplification of Eqs. (4) and (5) leads to the following relationships between the velocity gradient and the two non-zero components of the extra stress tensor.

$$\frac{du}{dy} = \frac{1}{\eta} \left(1 + \frac{\epsilon \lambda}{\eta} \tau_{xx} \right) \tau_{xy} \quad (14)$$

$$\text{with} \quad \tau_{xx} = \frac{2\lambda}{\eta} \tau_{xy}^2. \quad (15)$$

A consequence of Eqs. (11) and (15) is the transverse distribution of the normal stress for the PTT fluid given by Eq. (16), whereas inside the skimming layer the Newtonian solvent implies $\tau_{xx} = 0$ under fully-developed flow conditions.

$$\tau_{xx} = \frac{2\lambda}{\eta} \left(\epsilon \kappa \psi_0 E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + p_{,x} y \right)^2 \quad (16)$$

Back-substitution of Eqs. (15) and (11) into Eq. (14) provides the differential Eq. (17) for the velocity gradient to be integrated subject to the boundary condition of equal velocities at the interface between the skimming layer and the bulk flow, i.e., at $y = H - \delta_L$, the velocity $u_{Newtonian}(H - \delta_L) = u_{PTT}(H - \delta_L)$. This integration and application of the boundary conditions leads to the velocity profile of Eq. (19), where $\bar{A} = \cosh(\kappa y)/\cosh(\kappa H)$, $\bar{B} = \sinh(\kappa y)/\sinh(\kappa H)$, $\bar{C} = 1/\cosh^2(\kappa H)$, $\bar{D} = \tanh(\kappa H)$, $\bar{E} = \cosh[\kappa(H - \delta_L)]/\cosh(\kappa H)$ and $\bar{F} = \sinh[\kappa(H - \delta_L)]/\sinh(\kappa H)$ are used for compactness.

$$\frac{du}{dy} = \frac{1}{\eta} \left\{ 1 + \frac{\epsilon \lambda}{\eta} \left[\frac{2\lambda}{\eta} \left(\epsilon \kappa \psi_0 E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + p_{,x} y \right)^2 \right] \right\} \left(\epsilon \kappa \psi_0 E_x \frac{\sinh(\kappa y)}{\cosh(\kappa H)} + p_{,x} y \right) \quad (17)$$

$$u_{II}(y) = u_{E-II}(y) + u_{P-II}(y) + u_{EP-II}(y) \text{ with} \quad (18-a)$$

$$u_{E-II}(y) = \epsilon \psi_0 E_x \left\{ \frac{1}{\eta} [\bar{A} - \bar{E}] + \frac{1}{\eta_s} [\bar{E} - 1] \right\} + \frac{2}{3} \frac{\epsilon \lambda^2}{\kappa} \left(\frac{\epsilon \psi_0 \kappa E_x}{\eta} \right)^3 (\bar{A} - \bar{E})(\bar{B}^2 \bar{D}^2 - 2\bar{C}) \quad (18-b)$$

$$u_{p-II}(y) = \frac{p_x}{2} \left[\frac{y^2 - (H - \delta_L)^2}{\eta} + \frac{(H - \delta_L)^2 - H^2}{\eta_s} \right] + \frac{\varepsilon \lambda^2 p_x^3}{2\eta^3} [y^4 - (H - \delta_L)^4] \quad (18-c)$$

$$u_{EP-II}(y) = \frac{6\varepsilon \lambda^2 p_x}{\eta \kappa^2} \left(\frac{\varepsilon \psi_0 \kappa E_x}{\eta} \right) \left\{ \frac{\varepsilon \psi_0 \kappa E_x}{\eta} \left[\frac{\kappa \bar{D}}{2} (y \bar{A} \bar{B} - (H - \delta_L) \bar{E} \bar{F}) - \frac{\bar{C}}{4} [(\kappa y)^2 - \kappa^2 (H - \delta_L)^2] + \frac{(\bar{E}^2 - \bar{A}^2)}{4} \right] \right. \\ \left. + \left[\frac{p_x}{\eta \kappa} \left[\bar{A} [(\kappa y)^2 + 2] - \bar{E} [\kappa^2 (H - \delta_L)^2 + 2] - 2\bar{D} [\kappa y \bar{B} - \kappa (H - \delta_L) \bar{F}] \right] \right] \right\} \quad (18-d)$$

The velocity profile outside the skimming layer has an extra contribution, in addition to the pure electro-osmotic and pure Poiseuille flow terms. The extra term (u_{EP-II}) accounts simultaneously for both effects and is non-zero only when there is simultaneous forcing by pressure gradient and electric potential, thus showing that for the PTT fluid the superposition principle no longer applies.

3.3 Nondimensional velocity profile

It is worth presenting the main equations in a normalised form. For this purpose the following quantities are introduced: $\bar{y} = y/H$ and $\bar{\kappa} = \kappa H$ are nondimensional lengths, the Helmholtz-Smoluchowski electro-osmotic velocity $u_{sh} = -\varepsilon \psi_0 E_x / \eta$ is used to normalise the velocity and the Deborah number is based on the EDL thickness and u_{sh} , $De_k = \lambda u_{sh} / \zeta = \lambda \kappa u_{sh}$ as in [8]. See also this reference for other definitions of Deborah number used in the context of pure Poiseuille flows. To account for the combined forcing of pressure gradient and electro-osmosis, the non-dimensional ratio between these two forcings is given by $\Gamma = -(H^2 / \varepsilon \psi_0) (p_x / E_x)$. Finally, the presence of a Newtonian fluid in the skimming layer introduces the ratio of viscosity coefficients $\beta = \eta / \eta_s$ and the normalized skimming layer thickness $\bar{\delta}_L = \delta_L / H$.

Inside the skimming layer the normalised velocity profile is rewritten as

$$\frac{u_I(\bar{y})}{u_{sh}} = (1 - \bar{A})\beta - \frac{1}{2}\beta\Gamma(1 - \bar{y}^2) \quad (19)$$

where the first and second terms on the right-hand-side (RHS) are the normalized u_{E-I} and u_{P-I} contributions. The normalised profile outside the skimming layer is written as

$$\frac{u_{II}(\bar{y})}{u_{sh}} = \bar{u}_{E-II}(\bar{y}) + \bar{u}_{P-II}(\bar{y}) + \bar{u}_{EP-II}(\bar{y}) \quad \text{with} \quad (20-a)$$

$$\bar{u}_{E-II}(\bar{y}) = [\bar{E} - \bar{A}] + \beta[1 - \bar{E}] + 2\varepsilon De_k^2 (\bar{E} - \bar{A})(2\bar{C} - \bar{B}^2 \bar{D}^2) \quad (20-b)$$

$$\bar{u}_{P-II}(\bar{y}) = \frac{\Gamma}{2} [\bar{y}^2 - (1 - \bar{\delta}_L)^2] \left\{ 1 + \frac{\varepsilon De_k^2 \Gamma^2}{\bar{\kappa}^2} [\bar{y}^2 + (1 - \bar{\delta}_L)^2] \right\} + \frac{\Gamma \beta}{2} [(1 - \bar{\delta}_L)^2 - 1] \quad (20-c)$$

$$\bar{u}_{EP-II}(\bar{y}) = \frac{6\varepsilon De_k^2 \Gamma}{\bar{\kappa}^2} \left\{ \frac{\bar{D}}{2} [\bar{\kappa} \bar{y} \bar{A} \bar{B} - \bar{\kappa} (1 - \bar{\delta}_L) \bar{E} \bar{F}] - \frac{\bar{C}}{4} [\bar{\kappa} \bar{y}^2 - \bar{\kappa}^2 (1 - \bar{\delta}_L)^2] + \frac{(\bar{E}^2 - \bar{A}^2)}{4} \right. \\ \left. - \frac{\Gamma}{\bar{\kappa}^2} [\bar{A} [(\bar{\kappa} \bar{y})^2 + 2] - \bar{E} [\bar{\kappa}^2 (1 - \bar{\delta}_L)^2 + 2] - 2\bar{D} [\bar{\kappa} \bar{y} \bar{B} - \bar{\kappa} (1 - \bar{\delta}_L) \bar{F}]] \right\} \quad (20-d)$$

3.4 Nondimensional Flow Rate

Integration of the full nondimensional velocity profile gives the relationship between the flow rate and the independent variables, in particular the forcing parameter Γ , the viscosity ratio β , the EDL thickness $\bar{\kappa}$ and thickness ratio $\bar{\delta}_L$. The normalized flow rate, which is defined as $\bar{Q} = Q/(u_{sh}H)$ is given as the sum of the following five contributions,

$$\bar{Q} = \bar{Q}_{E-I} + \bar{Q}_{P-I} + \bar{Q}_{E-II} + \bar{Q}_{P-II} + \bar{Q}_{EP-II}, \quad (21)$$

which are expressed by:

$$\bar{Q}_I = \bar{Q}_{E-I} + \bar{Q}_{P-I} = 2\beta \left\{ \left[\bar{\delta}_L + \frac{\bar{D}}{\bar{\kappa}} (\bar{F} + 1) \right] - \frac{1}{2} \Gamma \left[\bar{\delta}_L - \frac{1}{3} + \frac{1}{3} (1 - \bar{\delta}_L)^3 \right] \right\} \quad (22-a)$$

$$\bar{Q}_{E-II} = 2(1 - \bar{\delta}_L) [\beta + \bar{E}(1 - \beta)] - \frac{2\bar{F}\bar{D}}{\bar{\kappa}} + \frac{4\varepsilon De_\kappa^2 (1 - \bar{\delta}_L)}{3\bar{\kappa}} \left\{ 2\bar{C} [\bar{F}\bar{D} - \bar{E}\bar{\kappa}(1 - \bar{\delta}_L)] + \frac{\bar{F}^2 \bar{D}^2}{3} [-\bar{F}\bar{D} + 3\bar{E}\bar{\kappa}(1 + \bar{\delta}_L)] \right\} \quad (22-b)$$

$$\bar{Q}_{P-II} = -\Gamma (1 - \bar{\delta}_L) \left\{ \frac{2}{3} (1 - \bar{\delta}_L)^2 \left[1 + \frac{6\varepsilon De_\kappa^2}{5\bar{\kappa}^2} \Gamma^2 (1 - \bar{\delta}_L)^2 \right] + \beta \bar{\delta}_L (2 - \bar{\delta}_L) \right\} \quad (22-c)$$

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{EP-II} = & 12\varepsilon De_\kappa^2 \Gamma (1 - \bar{\delta}_L)^3 \left\{ \frac{\bar{C}}{6} (1 - \bar{\delta}_L) - \frac{\bar{E}\bar{F}\bar{D}}{2\bar{\kappa}} \right\} \\ & - \frac{12\varepsilon De_\kappa^2}{\bar{\kappa}^5} \Gamma^2 (1 - \bar{\delta}_L) \left\{ \bar{F}\bar{D} \left[2 + \bar{\kappa}^2 (1 - \bar{\delta}_L)^2 \right] - \bar{\kappa}\bar{E} (1 - \bar{\delta}_L) \left[6 + \bar{\kappa}^2 (1 - \bar{\delta}_L)^2 \right] \right\} \end{aligned} \quad (22-d)$$

4 Discussion of flow results

The above equations allow us to understand better the flow dynamics via some plots, which are analysed below. We start by looking at Fig. 2a), to pure EO flow ($\Gamma = 0$), which pertains to a situation with $\beta = 1$. Also, first we concentrate our attention to the analysis of the four Newtonian curves ($\varepsilon De_\kappa^2 = 0$) at different values of $\bar{\kappa}$, which are plotted in colours other than black for easier identification. Since $\beta = 1$ these four cases are indeed equivalent to a single Newtonian fluid. One of the effects we want to investigate in this work is that of the ratio between the thicknesses of the skimming layer and of the EDL, which is here carried out by fixing $\bar{\delta}_L$ at 0.1 and varying $\bar{\kappa}$. Since $\bar{\delta}_L > \bar{\kappa}^{-1}$, then it must be that $\bar{\delta}_L \bar{\kappa} \geq 1$. These four profiles in Fig. 2a) exhibit a large shear rate at the wall and a nearly constant plateau outside the EDL. Since the velocity is normalized by the Smoluchowski velocity, the plateau value is equal to 1 and here the effect of EDL thickness is clear from this plot.

However, a skimming layer has usually a lower viscosity and this entails $\beta > 1$. Looking for the same four cases in Fig. 2b) i.e., the four coloured curves pertaining to Newtonian fluid outside the skimming layer, this plot shows the corresponding velocity profiles for $\beta = 10$ all other quantities being identical. Direct comparison between the coloured profiles in Figs. 2a) and 2b) shows that the normalised velocities with $\beta = 10$ are higher than those for $\beta = 1$ by a factor of up to 10. This is actually a consequence of the use of the higher inner fluid viscosity coefficient to calculate the Smoluchowski velocity scale used in the normalization. In fact, when the skimming layer is much thicker than the EDL, say $\bar{\kappa} = 100$ and $\bar{\delta}_L = 0.1$, the fluid near the wall is still the same solvent as in Fig. 2a) and the electro-osmosis acts identically, but by using a velocity scale which is ten times lower than the true Smoluchowski velocity fictitiously increases the normalized velocity. We also observe that at the skimming layer interface the velocity profile is already constant. However, as the thicknesses of the two layers approach each other the action of the EDL is felt directly inside as well as outside the

skimming layer and at the layer interface the profile is not yet constant. In these cases the electro-osmosis effect reaches a lower maximum velocity and a kink is also observed at the interface, because of the sudden increase in viscosity and the concomittant sudden reduction in shear rate associated with the constant value of the shear stress. Hence, values of $u/u_{sh} < \beta^{-1}$ indicate a reduction in the true flow rate due to the higher fluid viscosity outside the skimming layer.

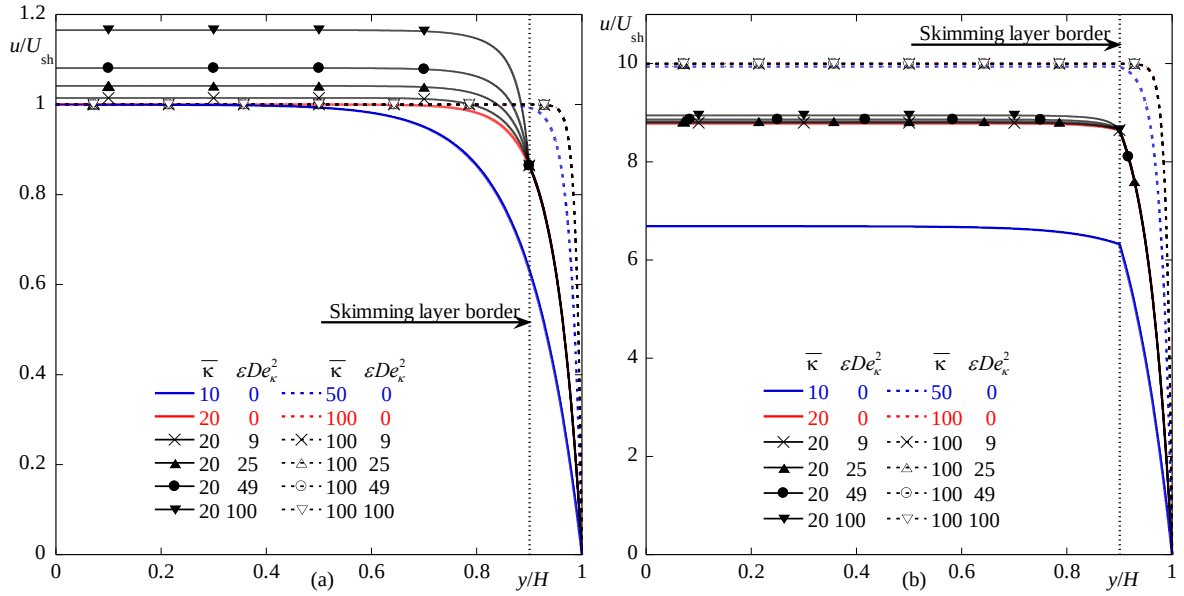


Fig. 2. Effects of $\bar{\kappa}$ and ϵDe_{κ}^2 on the profiles of normalized velocity for sPTT fluids in pure EO flow ($\Gamma = 0$) with $\bar{\delta}_L = 0.1$: (a) $\beta = 1$; (b) $\beta = 10$.

Still for pure EO flow the remaining curves (black curves) in Figs. 2a) and 2b) now analyse the effect of $\bar{\kappa}$ in combination with the effect of shear-thinning quantified by parameter ϵDe_{κ}^2 for $\beta=1$ and 10, respectively. The shear viscosity of the sPTT fluid is characterized by a Newtonian plateau at low shear rates followed by the shear-thinning effect at larger shear rates. Since in pure EO the high shear rates are found only near the wall, where the skimming layer is actually occupied by a Newtonian fluid, the fluid outside the skimming layer behaves essentially as a Newtonian fluid when $\bar{\delta}_L \bar{\kappa} \gg 1$ as is clear from the collapse of the curves for $\bar{\kappa}=100$ and in spite of the large values of ϵDe_{κ}^2 . As the thickness of the skimming layer approaches the thickness of the EDL ($\bar{\delta}_L \bar{\kappa} \rightarrow 1$) then the shear-thinning becomes noticeable because at the interface the shear layer is no longer negligible and there is a sudden jump in viscosity.

Here, we must distinguish between the two situations shown in Figs. 2a) and 2b). In Fig 2b) the fluid outside the skimming layer is more viscous than the skimming layer fluid ($\beta = 10$) and on crossing the interface from the skimming layer to the bulk fluid there is a sudden increase in flow resistance, and a concomittant reduction in shear rate, so the effect of shear-thinning is fairly weak even with large values of ϵDe_{κ}^2 . In Fig. 2a) there is apparently a large effect of ϵDe_{κ}^2 , but the depicted situation is unrealistic. In fact, with $\beta = 1$, the zero shear rate viscosity of the sPTT fluid is identical to the viscosity of the skimming layer Newtonian fluid, meaning that at shear rates above the threshold of shear-thinning the PTT fluid will be less viscous than the Newtonian fluid. This results in the observed large effect of shear-thinning for this particular limiting case, where in reality the bulk fluid will be more viscous than the

skimming fluid corresponding to $\beta > 1$ and the true situation more akin to that shown in Fig. 2b). In conclusion, for pure electroosmosis the effect of εDe_κ^2 is essentially non-existent when the EDL is much thinner than the skimming layer and fairly weak otherwise.

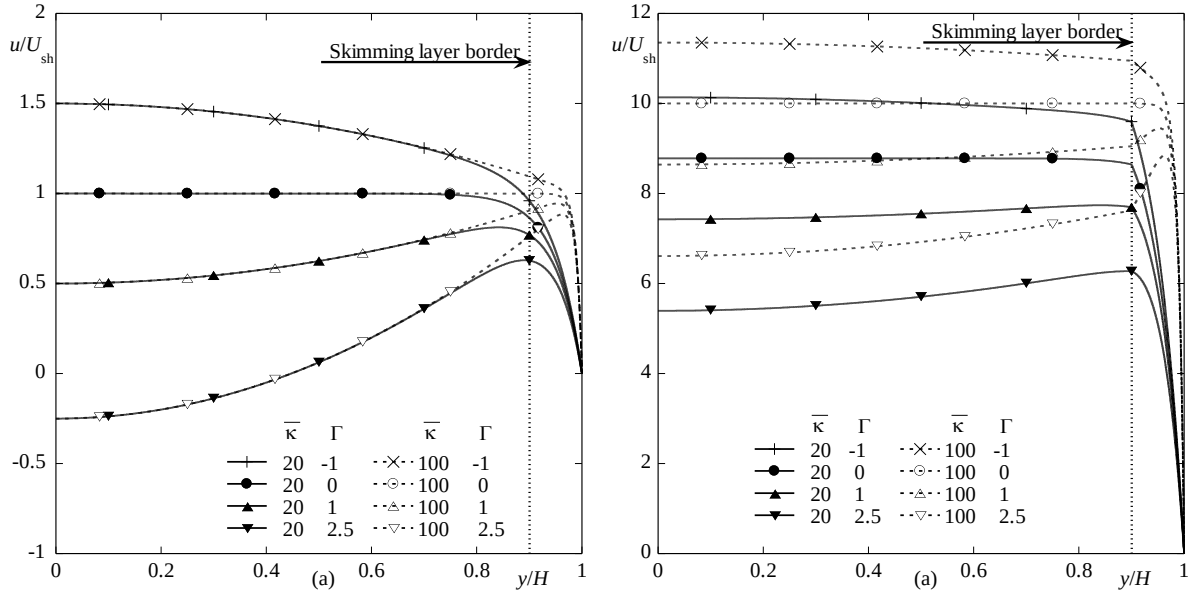


Fig. 3. Combined effect of $\bar{\kappa}$ and Γ on the profiles of normalized velocity of Newtonian fluids ($\varepsilon De_\kappa^2 = 0$) under combined forcing ($\Gamma \neq 0$) with $\bar{\delta}_L = 0.1$: (a) $\beta = 1$; (b) $\beta = 10$.

Fig. 3 plots velocity profiles for Newtonian fluids in a situation with combined forcing (pressure gradient in addition to electro-osmosis). The plots in Fig. 3a) correspond to a single fluid, since $\beta = 1$, and include both the adverse and favorable pressure gradients as well as the effect of $\bar{\kappa}$. The profiles are in agreement with those of Afonso et al [8]. Except for the EDL region the normalized profiles are identical elsewhere for the same values of all other quantities but $\bar{\kappa}$, with the profiles at higher values of $\bar{\kappa}$ showing higher velocities near the wall. As these correspond to the single fluid of Afonso et al [8], the onset of reverse flow occurs for $\Gamma = 2$, even though this curve is not shown here.

When the bulk fluid is more viscous than the fluid in the skimming layer by a factor of 10 ($\beta = 10$), the corresponding profiles are represented in Fig. 3b), all other parameters being equal. There are important qualitative differences between Figs. 3a) and 3b). Velocity profiles for different values of $\bar{\kappa}$, with all other parameters identical, now are different. The value of Γ required for reverse flow is now larger and dependent of $\bar{\kappa}$. Since forcing is no longer exclusively by a surface mechanism the stresses are larger at the skimming layer interface than for pure EO flow and consequently the kink in the velocity profile is more apparent. Only part of the differences are related to the viscosity coefficient defining the Smoluchowski velocity scale used to normalise the profile. In fact, if the Newtonian solvent viscosity is used instead, all the profiles are reduced by a factor of β , but their relative position remains the same, i.e., say for $\Gamma = 2.5$ we still do not have reverse flow. Qualitatively the surface forcing mechanism acts exclusively on the low viscosity fluid (when $\bar{\delta}_L \bar{\kappa} \gg 1$) whereas the pressure forcing acts everywhere, i.e., for $\bar{\delta}_L = 0.1$ it acts upon the 81% of the total surface area occupied by the viscous fluid and on the 19% occupied by the Newtonian solvent, thus the pressure gradient needs to be stronger in order to obtain the same profile than in Fig 3a).

Hence, it is clear that having a skimming layer with a less viscous fluid gives rise to different solutions than those for a single fluid. The exact quantification of this difference and whether a simple expression can be used to correct the single fluid solution of Afonso et al [8] to provide the two fluid solution is left for a subsequent more extensive investigation of the data.

Fig. 4 shows plots for the sPTT fluid to investigate the combined effects of all parameters. When $\bar{\delta}_L \bar{\kappa} \gg 1$ ($\bar{\kappa} = 100$) and regardless of whether $\beta = 1$ or $\beta = 10$, the sPTT profiles are very close to the Newtonian profiles for εDe_κ^2 of up to 100. We observe a small effect for the stronger adverse pressure gradient and a similar effect is expected for larger favourable pressure gradients (not plotted for conciseness), but these are only observed if simultaneously the value of εDe_κ^2 is quite large, because for low values of εDe_κ^2 and $|\Gamma|$ the range of shear rates outside the skimming layer are within the first Newtonian plateau of the viscoelastic fluid.

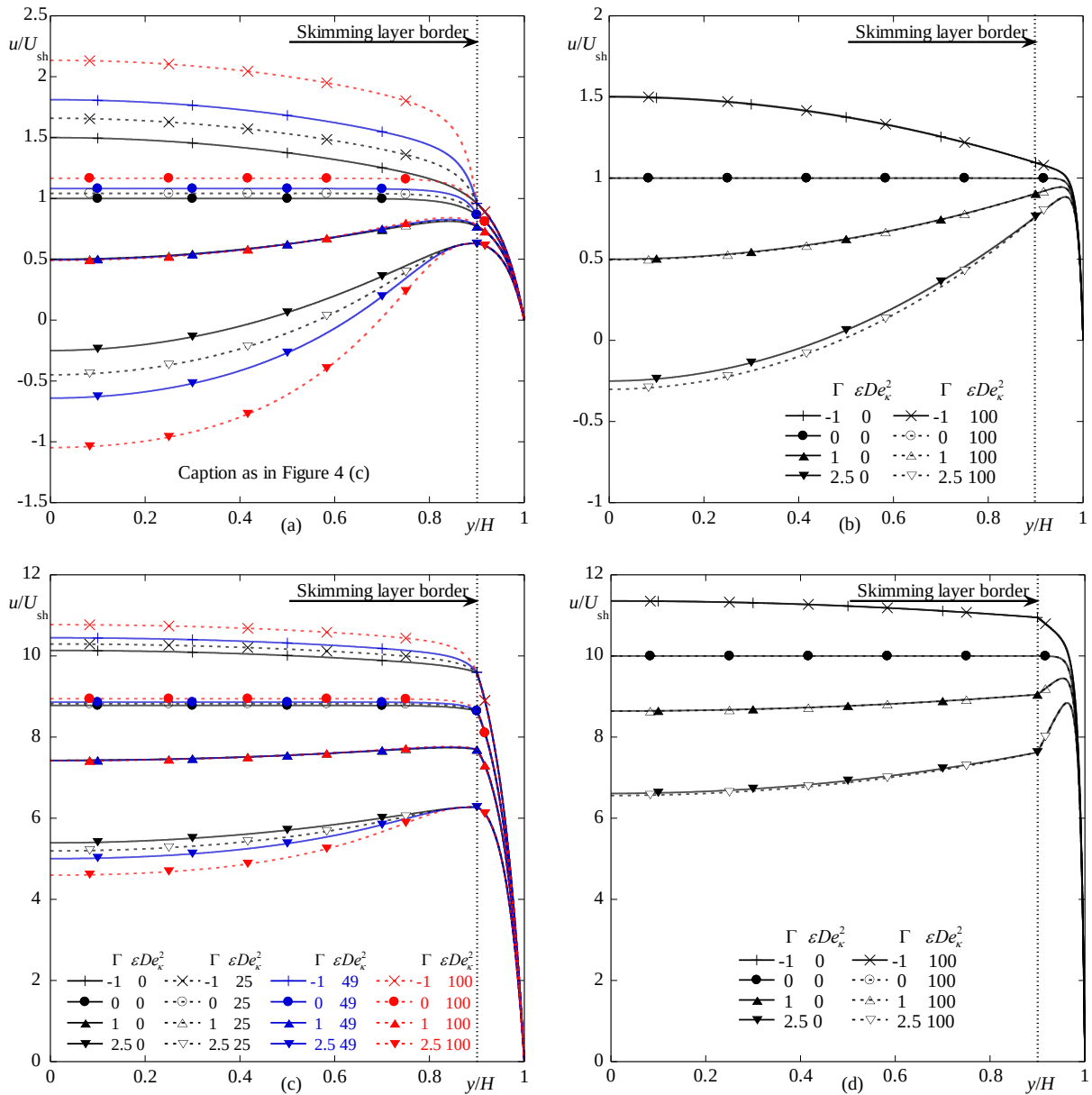


Fig. 4. Profiles of normalized velocity for sPTT fluids under combined forcing with $\bar{\delta}_L = 0.1$: (a) $\beta = 1$ and $\bar{\kappa} = 20$; (b) $\beta = 1$ and $\bar{\kappa} = 100$; (c) $\beta = 10$ and $\bar{\kappa} = 20$; (d) $\beta = 10$ and $\bar{\kappa} = 100$.

However, a small shear-thinning effect is already observed when $\bar{\delta}_L \bar{\kappa} \rightarrow 1$ ($\bar{\kappa} = 20$) and especially for lower values of β ($\beta = 1$), conditions which allow the shear rates outside the skimming layer to be in the power law region. As we mentioned before, the conditions with $\beta = 1$ are unrealistic because the bulk fluid becomes less viscous than the skimming layer fluid, but it is obvious that there is an intermediate range of conditions for which the shear-thinning characteristics of the fluid will have a non negligible impact on the flow characteristics. This corresponds roughly to $1 < \beta < 10$ and $1 < \bar{\kappa} \bar{\delta}_L < 10$, but the upper limits of these two ranges may rise the larger the value of $|\Gamma|$. Incidentally, note also from Figs. 4a) and c) that for $\Gamma = -1$ there is essentially no effect of εDe_κ^2 , because the variations imposed by εDe_κ^2 and Γ cancel each other.

5 Conclusions

Solutions of macromolecules tend to migrate towards or away from the walls depending on the interactive forces at play between the wall, the solvent and the molecules, thus forming either an adsorption or a skimming layer, respectively. When a layer depleted of molecules is formed, a possible model describing the behavior of a viscoelastic fluid is that of skimming layer near the wall with a Newtonian fluid and an outer layer away from the wall with the unmodified viscoelastic solution. An analytical solution was derived for such a generalized model and the results have shown that the flow becomes dominated by the Newtonian wall layer especially when the electric double layer ($\bar{\kappa}^{-1}$) is much thinner than the skimming layer thickness ($\bar{\delta}_L$), even for large values of εDe_κ^2 and when the viscosity of the Newtonian fluid is much lower than the zero shear rate ($\beta \gg 1$).

The shear-thinning nature of the viscoelastic fluid influences the flow characteristics essentially at intermediate flow conditions, i.e., $1 < \bar{\kappa} \bar{\delta}_L < 10$ and for $1 < \beta < 10$.

Acknowledgments

The authors wish to thank funding by FCT via project PTDC/EQU-FTT/70727/2006.

8 References

1. H. Bruus, *Theoretical Microfluidics*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, Oxford, UK, 2008.
2. P. Vainshtein and C. Gutfinger, On electroviscous effects in microchannels, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 12, 252-256, 2002.
3. F. F. Reuss, Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique, *Mémoires de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou*, 2, 327-337, 1809.
4. D. Burgreen and F. R. Nakache, Electrokinetic flow in ultrafine capillary slits, *J. Phys. Chem.*, 68, 1084-1091, 1964.
5. P. Dutta and A. Beskok, Analytical solution of combined electroosmotic/pressure driven flows in two-dimensional straight channels: finite Debye layer effects. *Anal. Chem.*, 73, 1979- 1986, 2001.
6. S. Das and S. Chakraborty, Analytical solutions for velocity, temperature and concentration distribution in electroosmotic microchannel flows in a non- Newtonian bio-fluid. *Anal. Chim. Acta*, 559, 15-24, 2006.
7. S. Chakraborty, Electroosmotically driven capillary transport of typical non-Newtonian biofluids in rectangular microchannels, *Anal. Chim. Acta*, 605, 175-184, 2007.
8. A. M. Afonso, M. A. Alves and F. T. Pinho, Analytical solution of mixed electro-osmotic/pressure driven viscoelastic fluids in microchannels, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 159, 50-63, 2009.
9. M. L. Olivares, L. Vera- Candiotti and C. L. A. Berli, The EOF of polymer solutions, *Electrophoresis*, 30, 921-929, 2009.
10. C. L. A. Berli and M. L. Olivares, Electrokinetic flow of non-Newtonian fluids in microchannels. *J. Colloid and Interface Science*, 320, 582-589, 2008.
11. N. Phan-Thien and R. I. Tanner, New constitutive equation derived from network theory, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 2, 353–365, 1977.
12. J. Lyklema, S. Rovillard and J. De Coninck, Electrokinetics: the properties of the stagnant layer unravelled. *Langmuir*, 14, 5659-5663, 1998.
13. H. M. Park, J. S. Lee and T. W. Kim, Comparison of the Nernst- Planck model and the Poisson- Boltzmann model for electroosmotic flows in microchannels. *J. Colloid and Interface Science*, 315, 731-739, 2007.
14. P. J. Oliveira and F. T. Pinho, Analytical solution for fully-developed channel and pipe flow of Phan-Thien— Tanner fluids. *J. Fluid Mech.*, 387, 271- 280, 1999.