

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

GUILHERME COSME VIGANÔ

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TRANSIENTE DE SOLUÇÕES DE CARBOPOL
POR MEIOS DE TESTES OSCILATÓRIOS E DE TENSÃO IMPOSTA EM FUNÇÃO
DEGRAU**

VITÓRIA

2019

GUILHERME COSME VIGANO

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TRANSIENTE DE SOLUÇÕES DE CARBOPOL
POR MEIOS DE TESTES OSCILATÓRIOS E DE TENSÃO IMPOSTA EM FUNÇÃO
DEGRAU**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Edson José Soares

Coorientador: Prof. Dr. Roney Thompson

VITÓRIA

2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

V672e Vigano, Guilherme Cosme, 1990-
Estudo do comportamento transiente de soluções de carbopol por meios de testes oscilatórios e de tensão imposta em função de grau / Guilherme Cosme Vigano. - 2019.
81 f. : il.

Orientador: Edson José Soares.
Coorientador: Roney Thompson.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) -
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Mecânica dos Fluidos. 2. Fluidos não-newtonianos. 3. Reologia. 4. Escoamento. 5. Engenharia Mecânica. I. Soares, Edson José. II. Thompson, Roney. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 621

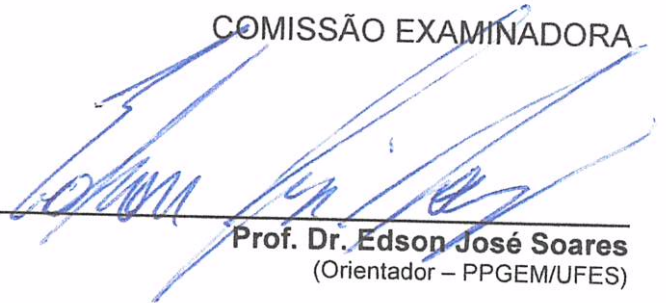


PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
CENTRO TECNOLÓGICO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

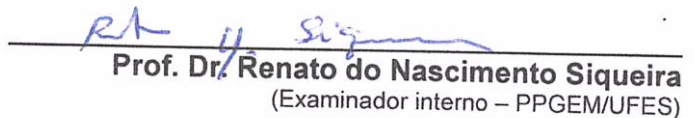
“Estudo do comportamento de materiais elastoviscopoplásticos através de experimentos oscilatórios e não oscilatórios”

GUILHERME COSME VIGANO

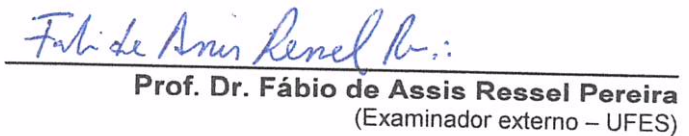
COMISSÃO EXAMINADORA



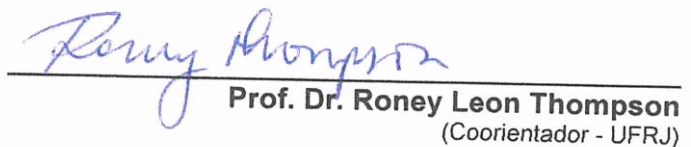
Prof. Dr. Edson José Soares
(Orientador – PPGEM/UFES)



Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira
(Examinador interno – PPGEM/UFES)



Prof. Dr. Fábio de Assis Ressel Pereira
(Examinador externo – UFES)



Prof. Dr. Roney Leon Thompson
(Coorientador - UFRJ)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Vitória (ES), 14 de junho de 2019.

“Para que o mal prevaleça, basta que os bons fiquem de braços cruzados.”

Edmund Burke

Inicialmente a Deus,
aos meus pais e irmãos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus por ter me iluminado e dado a grande oportunidade de realização do Mestrado em Engenharia Mecânica.

Aos meus pais, João Natal e Cláudia por terem sempre me apoiado na realização desse curso e pela dedicação e amor que sempre tiveram por mim.

A minha irmã Nathálya que esteve comigo durante grande parte do mestrado, me ajudando de diversas formas.

Ao meu irmão João Victor por sempre estar ao meu lado.

A minha avó Laura e ao meu avô José Cosme pela grande força que me deram durante e antes do mestrado.

A minha namorada Pamela, pela motivação que sempre me deu para concluir essa pós-graduação.

Ao professor Dr. Edson Soares pela orientação e grande contribuição que vem dando no decorrer do mestrado.

Ao meu coorientador Roney Thompson por contribuir com seu grande conhecimento e sua orientação direta nessa fase final da dissertação.

Aos colegas que diretamente me ajudaram no Laboratório de Reologia, tais como Gabriel, Gustavo, Walber, Ivanor, Leandro, Raphael, Luis e Eduardo.

A CAPES pelo suporte através da bolsa de mestrado.

Aos professores que lecionaram para mim durante a trajetória do mestrado, que deram uma grande contribuição para minha formação intelectual.

RESUMO

Os materiais elastoviscopoplásticos são caracterizados por apresentarem simultaneamente propriedades plásticas, elásticas, viscosas e também tixotrópicas. São muito comuns em nosso cotidiano, podendo ser encontrados na indústria alimentícia (ketchups, molho de tomate), de cosméticos (shampoos, gel de cabelo), indústria petrolífera e em diversas outras áreas. Estudos experimentais têm sido conduzidos desde o início do século passado para entender esses comportamentos não newtonianos, porém, há um espaço muito grande na literatura a ser preenchido. O presente trabalho teve como objetivo investigar as propriedades elastoviscopoplásticas e tixotrópicas de um polímero chamado carbopol em três concentrações diferentes. A abordagem experimental adotada foi a reometria, especificamente curvas de fluxo, testes de fluência (ou bifurcação), testes de construção, teste de destruição e testes oscilatórios. Os resultados foram obtidos para três concentrações de carbopol, que apresentaram tensões limites de escoamentos iguais a 141 Pa, 225 Pa e 291 Pa para as soluções de concentração 1%, 3% e 5%, respectivamente. O carbopol apresentou propriedades tixotrópicas para as três concentrações e as mudanças estruturais foram bem representadas pelo modelo constitutivo utilizado para caracterizar a tixotropia. À partir dos resultados dos testes oscilatórios, os regimes SAOS, LAOS e Q-LAOS foram utilizados para identificar que as propriedades viscosas se predominaram sobre as elásticas, utilizando para essa interpretação o modelo constitutivo de Jeffreys. A principal contribuição desse trabalho para a literatura foi a abordagem adotada de utilizar testes não oscilatórios e oscilatórios para caracterização das manifestações elásticas, viscosas, plásticas e tixotrópicas com o propósito de compreender as mudanças microestruturais de um material quando submetido a um estado de deformação.

Palavras-chave: elastoviscopoplástico, oscilação, tixotropia, não-Newtoniano, carbopol.

ABSTRACT

The elastoviscoplastic materials are fluids that have elastic, plastic, viscous and thixotropic properties. They are in our daily lives in food products, cosmetics, oil industry, among others. The literature has several works that since the last century has studied this type of non-Newtonian material, although they are not yet fully understood. Therefore, this dissertation aimed to study the elastoviscoplastic materials through different rheological experiments, such as flow curve, creep test, construction test, destruction test and oscillatory tests. The test fluid used was carbopol solutions at three different concentrations. Results from flow curves shows yield stress of 141 Pa, 225 Pa and 291 Pa for the solution of 1%, 3% and 5%, respectively. Carbopol had thixotropic properties for the three concentrations and structural changes were changes were represented by constitutive model used to characterize the thixotropy. From the results of the oscillatory experiments, SAOS, LAOS and Q-LAOS regimes were used to identify that viscous behaviors overlapped elastic behavior by Jeffreys model interpretations. The main contribution of this work is the experimental approach used, which through oscillatory and non-oscillatory tests allowed us to understand how the elastic, plastic, viscous and thixotropic behavior affect the microstructure of a fluid when subjected to a deformation state.

Keywords: elastoviscoplastic, oscillation, thixotropy, non-Newtonian, carbopol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelos de Binham e Herschel-Bulkley.....	17
Figura 2 - Representação do modelo SMD e cálculo de suas variáveis. Fonte: MENDES & DUTRA [4]	19
Figura 3 - Representação do modelo de Maxwell.	20
Figura 4 - Representação do Modelo de Kelvin-Voigt. Fonte: Thompson et al. [14] .	21
Figura 5 - Representação do Modelo de Jeffreys. Fonte: Thompson et al. [14].....	22
Figura 6 - Curva de Histerese para fluidos tixotrópicos e reopédicos.	30
Figura 7 - Geometria de placas paralelas com detalhes da superfície ranhurada.....	36
Figura 8 - Incremento de tensão passo a passo. Fonte: adaptada de Tarcha [35] ...	39
Figura 9 - Entrada e saída do teste de destruição. Adaptada de Mendes et al. (2018).	40
Figura 10 - Entrada e saída do teste de construção. Adaptada de Mendes et al. (2018).	41
Figura 11 - Configuração de um teste oscilatório: entrada de uma amplitude de tensão.	41
Figura 12 - Curvas de fluxos ajustas como modelo de Herschel-Bulkley para Carbopol de 1%, 2% e 5%.....	44
Figura 13 - Resultado do teste de bifurcação na concentração de 1% do Carbopol.	45
Figura 14 - Resultado do teste de bifurcação na concentração de 3% do Carbopol.	46
Figura 15 - Resultado do teste de bifurcação na concentração de 5% do Carbopol.	46
Figura 16 - Fluidez e equilíbrio como função da tensão de cisalhamento para carbopol 1%.	48
Figura 17 - Fluidez e equilíbrio como função da tensão de cisalhamento para carbopol 3%.	48
Figura 18 - Fluidez e equilíbrio como função da tensão de cisalhamento para carbopol 5%.	49
Figura 19 - Resultados do experimento de construção para Carbopol 1% com σ_f igual a 50 Pa.	50
Figura 20 - Resultados do experimento de construção para Carbopol 3% com σ_f igual a 100 Pa.	51

Figura 21 - Resultados do experimento de construção para Carbopol 5% com σ_f igual a 100 Pa.....	51
Figura 22 - Resultado do teste de destruição para Carbopol de 1%.....	53
Figura 23 - Resultado do teste de destruição para Carbopol de 3%.....	53
Figura 24 - Resultado do teste de destruição para Carbopol de 5%.....	54
Figura 25 - Tempo de avalanche para Carbopol de 1%.....	54
Figura 26 - Tempo de avalanche para Carbopol de 3%.....	55
Figura 27 - Tempo de avalanche para Carbopol de 5%.....	55
Figura 28 - Expoente s para Carbopol de 1%.....	56
Figura 29 - Expoente s para Carbopol de 3%.....	56
Figura 30 - Expoente s para Carbopol de 5%.....	57
Figura 31 - Relação do terceiro harmônico com o primeiro harmônico para carbopol de 1% de TLE igual 141 Pa.....	58
Figura 32 - Relação do terceiro harmônico com o primeiro harmônico para carbopol de 3% de TLE igual 225 Pa.....	59
Figura 33 - Relação do terceiro harmônico com o primeiro harmônico para carbopol de 5% de TLE igual 291 Pa.....	59
Figura 34 - Relação do quinto harmônico com o primeiro harmônico para carbopol de 1% de TLE igual 141 Pa.....	61
Figura 35 - Relação do quinto harmônico com o primeiro harmônico para carbopol de 3%.....	61
Figura 36 - Relação do quinto harmônico com o primeiro harmônico para carbopol de 5%.....	62
Figura 37 - Exemplo de curva Lissajous de formato elíptico para um teste de oscilação.	62
Figura 38 - Diagrama de Pipkin para Carbopol de 1% de σ_y igual a 141 Pa, em que cada gráfico apresenta tensão de cisalhamento nas ordenadas e taxa de cisalhamento nas abscissas.....	64
Figura 39 - Diagrama de Pipkin para Carbopol de 3% de σ_y igual a 225 Pa, em que cada gráfico apresenta tensão de cisalhamento nas ordenadas e taxa de cisalhamento nas abscissas.....	64
Figura 40 - Diagrama de Pipkin para Carbopol de 5% de σ_y igual a 291 Pa, em que cada gráfico apresenta tensão de cisalhamento nas ordenadas e taxa de cisalhamento nas abscissas.....	65

Figura 41 - Análise dos parâmetros elásticos e viscosos do Carbopol de concentração 1%.....	66
Figura 42 - Análise dos parâmetros elásticos e viscosos do Carbopol de concentração 3%.....	66
Figura 43 - Análise dos parâmetros elásticos e viscosos do Carbopol de concentração 5%.....	67

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ	Massa específica
u	Velocidade
t	Tempo
p	Pressão
τ	Tensão de cisalhamento
g	Aceleração da gravidade
η	Viscosidade aparente
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação
K	Índice de consistência
n	Índice de Power-Law
λ_{CY}	Inverso da taxa de deformação característica
a	Parâmetro do Modelo de Carreau-Yasuda
τ_0	Tensão limite de escoamento
TLE	Tensão limite de escoamento
μ_p	Viscosidade Plástica
G	Módulo de Young
γ	Deformação
λ	Módulo de Relaxação de Maxwell ou parâmetro escalar estrutural
η_0	Viscosidade cisalhante máxima
η_∞	Viscosidade cisalhante mínima
ϕ_v^*	Fluidez normalizada
ϕ_0	Fluidez mínima
ϕ_∞	Fluidez máxima
ϕ_{eq}^*	Fluidez de equilíbrio normalizada
σ	Tensão de cisalhamento para modelos constitutivos

ω	Frequência de oscilação
δ	Ângulo de defasagem
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
$\sum n$	Somatório de n argumentos
I	Amplitude
θ	Ângulo de fase
σ_y	Tensão limite de escoamento
H	Função Heaviside
A	auxiliar de ajuste
t_c	Tempo de construção
t_a	Tempo de avalanche
s	Parâmetro positivo
J'	Conformidade de armazenamento
J''	Conformidade de perda
$I_{3/1}$	Razão entre terceiro harmônico e primeiro harmônico
$I_{5/1}$	Razão entre quinto harmônico e primeiro harmônico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	MOTIVAÇÃO	12
1.2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
1.2.1	PSEUDO-PLASTICIDADE E DILATAÇÃO	14
1.2.2	PLASTICIDADE	15
1.2.3	VISCOELASTICIDADE	19
1.2.3.1	VISCOELASTICIDADE E TESTES OSCILATÓRIOS	22
1.2.4	TIXOTROPIA	28
1.3	OBJETIVOS	34
2	MÉTODO EXPERIMENTAL	36
3	RESULTADOS	43
3.1	CURVA DE FLUXO E BIFURCAÇÃO.....	43
3.2	TESTE DE CONSTRUÇÃO	49
3.3	TESTE DE DESTRUIÇÃO	52
3.4	TESTES DE OSCILAÇÃO	58
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	68
5	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70

1 INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta inicialmente a motivação que levou a escolha de estudar comportamentos elastoviscopoplásticos, seguido da revisão bibliográfica que fundamenta os resultados alcançados. Por fim, uma breve descrição dos principais objetivos a serem atingidos pela dissertação.

1.1 MOTIVAÇÃO

A natureza é composta por materiais que apresentam diferentes comportamentos mecânicos quando submetidos a deformação, tais como elasticidade, plasticidade, viscosidade e tixotropia, que quando se manifestam simultaneamente em um material, é chamada elastoviscoplasticidade. Deste modo, torna-se necessário conhecer a fundo cada uma dessas manifestações de modo a avaliar como elas impactam diferentes produtos industrializados e projetos de engenharia.

Modelos constitutivos têm sido propostos a fim de caracterizar esses materiais, permitindo um melhor conhecimento de suas propriedades, mas que precisam ser validados através de experimentos reológicos. Por isso, essa dissertação é endereçada a estudar uma nova abordagem experimental através da reometria que visa facilitar o entendimento e a modelagem dos fluidos elastoviscopoplásticos, para que futuramente, possa ser utilizada em métodos numéricos para uma completa caracterização desses materiais.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O termo reologia foi utilizado pela primeira vez por Bingham, que definiu como a ciência que estuda a deformação e fluxo da matéria. Quando forças mecânicas são aplicadas em um material, esse pode responder através de um fluxo irreversível

(viscoso), deformação reversível (elástica) ou uma combinação de ambas [2]. Os materiais que agem como um fluido quando submetido a um estado de tensão são classificados em dois principais tipos de comportamentos: newtoniano e não-newtoniano. Esses efeitos são demonstrados através da Equação 1, onde a tensão de cisalhamento τ aplicada é igual ao produto do termo de proporcionalidade η pela taxa de deformação $\dot{\gamma}$.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

É importante destacar que a Equação 1 representa o comportamento de fluidos puramente viscosos, não sendo adequada quando o material apresenta efeitos elásticos. Se a tensão for linearmente proporcional a taxa de cisalhamento, o termo de proporcionalidade η é chamado de viscosidade cisalhante e o material é caracterizado como newtoniano. A principal característica desse tipo de fluido é que a viscosidade cisalhante (mantendo-se a temperatura constante) será constante com qualquer tensão imposta, ou seja, ela independe da taxa de cisalhamento.

Barbes, Hutton & Walters [3] destacou que o comportamento newtoniano em um experimento conduzido a pressão e temperatura constante possui as seguintes características: (a) a única tensão gerada em um cisalhamento simples é a tensão de cisalhamento, inexistindo tensões normais; (b) a viscosidade de cisalhamento não varia com a taxa de deformação; (c) a viscosidade é constante em relação ao tempo e a tensão cai imediatamente a zero se o cisalhamento for interrompido; (d) em qualquer momento que a tensão for novamente aplicada, a viscosidade será instantaneamente medida; (e) a viscosidade medida em um fluxo extensional uniaxial é sempre três vezes o valor medido em um fluxo simples cisalhante.

Já o comportamento não newtoniano é muito mais complexo e qualquer material que apresente efeitos divergentes do newtoniano pode ser caracterizado como tal. Por isso, é correto dizer que todo e qualquer material que não obedece às cinco características de comportamento newtoniano definida por Barnes, Hutton & Walters [3] é caracterizado como não newtoniano. Alguns exemplos desses materiais são petróleo pesados e parafínicos, géis, polímeros, e muitos outros. A partir de agora, será dada uma atenção exclusiva para caracterizar os fluidos não newtonianos.

1.2.1 PSEUDO-PLASTICIDADE E DILATAÇÃO

Os primeiros comportamentos não newtonianos a serem descritos são a pseudo-plasticidade e a dilatação. Eles são principalmente caracterizados por apresentarem uma viscosidade dependente da taxa de deformação.

Os fluidos pseudoplásticos ou afinantes são aqueles que a viscosidade reduz com o aumento da taxa de deformação. Esse tipo de comportamento é devido por esses materiais serem formados por cadeias fibrosas que estão dispostas de forma irregular e aleatória, impondo grande resistência ao escoamento. Quando uma força (ou cisalhamento) é imposta, esses materiais tendem a atingir um novo equilíbrio através de uma reorganização de suas estruturas, alinhando-se na direção do movimento e promovendo uma menor resistência ao deslocamento, resultando em uma redução da viscosidade aparente.

Já os fluidos dilatantes são aqueles que apresentam um aumento da viscosidade aparente com o incremento da taxa de deformação, sendo muito comum em suspensões sólidas. Isso pode ser justificado devido ao atrito sólido-sólido que cresce com o aumento da taxa de deformação, tal que o líquido lubrificante vai sendo “expulso”, aumentando o contato sólido-sólido e resultando em uma maior dissipação viscosa. Consequentemente, a viscosidade aparente aumenta.

Alguns modelos reológicos foram propostos com a intenção de reproduzir a variação da viscosidade com a taxa de deformação para os fluidos pseudoplásticos e dilatantes. O primeiro é constituído em uma função de potência, chamado de modelo de *Power-Law*, proposto por Ostwald e de Waele em 1923, através da Equação 2:

$$\eta(\dot{\gamma}) = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

O parâmetro $\dot{\gamma}$ é a intensidade da taxa de deformação, “k” um índice de consistência e “n” o comportamento de Power-Law. É interessante observar que se $n=1$, recupera-se o modelo Newtoniano e a viscosidade torna-se constante igual a “k”. Caso $n>1$, a viscosidade aumenta com o incremento da taxa de deformação e o fluido comporta-se como dilatante. Se $n<1$, a viscosidade reduz, apresentando características pseudoplásticas ou afinante.

Um segundo modelo conhecido é o modelo de *Carreau-Yasuda*, apresentado pela Equação 3. A principal diferença é que ele possui dois parâmetros constantes de viscosidade, η_0 e η_∞ que representam as viscosidades experimentais para baixas e altas taxas de cisalhamento, respectivamente. Os outros parâmetros são: “n”, similar ao índice de Power-Law que traduz a inclinação da redução da viscosidade, o parâmetro “a” representa a transição da região de taxa de cisalhamento próxima de zero até a região power-law e o parâmetro λ_{CY} , que olhado de forma inversa ($1/\lambda_{CY}$), representa uma taxa de deformação característica onde a viscosidade começa a se descolar do patamar newtoniano η_0 .

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)[1 + (\lambda_{CY}\dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (3)$$

1.2.2 PLASTICIDADE

A plasticidade é caracterizada pelo aparecimento de deformações não reversíveis e é encontrada em vários fluidos, tais como óleo pesados, emulsões, pasta de dente, etc. Nesse contexto, fluidos viscoplásticos apresentam efeitos plásticos e viscosos simultaneamente. Um material viscoplástico pode não se deformar quando aplicado uma tensão de cisalhamento qualquer.

De acordo com Mendes e Dutra [4], efeitos viscoplásticos são apresentados por materiais que em condições abaixo de uma tensão limite de escoamento (TLE) comportam-se como um líquido com viscosidades altíssimas e acima desse valor, como um fluido pseudoplástico. Pode ser observado também que no ponto onde a tensão de cisalhamento atinge a TLE, existe uma grande queda na viscosidade aparente. Em outras palavras, o material só se deforma quando a tensão aplicada a ele excede um certo valor crítico, onde a viscosidade aparente passa a cair drasticamente com o incremento da taxa de deformação.

Uma diversidade de materiais em nosso cotidiano apresenta esse tipo de comportamento viscoplástico, tais como maionese, pasta de dente, gel de cabelo, sorvete, chocolate, fluidos de perfuração de poços e petróleos parafínicos.

O termo Tensão Limite de escoamento (TLE) ou Tensão de Cedência (em inglês, *Yield Stress*) representa então um valor crítico de tensão de cisalhamento que delimita dois comportamentos distintos que um material pode apresentar. Porém, apesar de ser aceito pela maior parte da comunidade científica, alguns autores questionam a existência desse limite, tornando-o controverso. Os trabalhos mais conhecidos são de autoria de Howard A. Barnes, onde Barnes & Walters [5] e Barnes [6] propõem que a TLE não existe, chamando-a de um “mito”.

A explicação sobre essa teoria é devido aos avanços tecnológicos dos reômetros rotacionais, que se permite medir com grande precisão tensões de cisalhamento para taxas de deformação extremamente pequenas, chegando à 10^{-6} s^{-1} , sendo possível observar experimentalmente que a tensão de cisalhamento continuava reduzindo com o decréscimo da taxa de deformação. Por isso, Barnes [6] concluiu que a tensão limite de escoamento é uma idealização, e que para medições precisas, nenhum limite era observado.

Apesar de tais observações, a existência de uma tensão limite de escoamento ainda é a mais aceita, principalmente quando o conceito é aplicado em situações práticas. Um exemplo é o escoamento de petróleo parafínicos em tubulações: sob determinadas condições de fluxo, o escoamento pode ser interrompido, causando a precipitação de sólidos (parafina) e conseqüentemente uma “gelificação” do fluido. Nesse caso, para que o material volte a escoar, é necessária a aplicação de um diferencial de pressão que é proporcional a tensão limite de escoamento.

Autores propuseram modelos que representam o comportamento de materiais viscoplásticos. O primeiro e mais simples deles é o modelo de Bingham [7], demonstrado pela Equação 4, que apresenta uma semelhança com o modelo de um fluido Newtoniano, diferenciando-se pelo “shift” da tensão limite de escoamento, representada pela variável τ_0 que é característica de cada material. Isso significa que nenhuma deformação será observada enquanto a tensão de cisalhamento for menor que a TLE, com uma viscosidade comportando-se como se fosse infinita. Quando esse valor é excedido, a tensão aumentará linearmente com o incremento da taxa de deformação, comportamento semelhante de um material Newtoniano, ou seja, o fluido terá viscosidade plástica constante μ_p em tensões acima de τ_0 .

$$\begin{cases} \tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma}, & \tau \geq \tau_0 \\ \dot{\gamma} = 0, & \tau < \tau_0 \end{cases} \quad (4)$$

Apesar de conceitualmente muito simples e bastante difundido, o modelo de *Bingham* não representa o real comportamento da maioria dos fluidos viscoplásticos, principalmente por considerar uma viscosidade plástica constante após a quebra do material. Para melhorar essa limitação, o modelo de Herschel-Bulkley [8] adotou uma função de potência semelhante ao de Power-Law, tornando não linear a função para tensões de cisalhamento maiores que a TLE, como é descrito na Equação 5. Nesse caso, a variável “K” representa um índice de consistência e “n”, o comportamento de Power-Law. Assim, esse modelo de três variáveis não-newtonianas permite representar um material que apresente uma tensão mínima para que ele possa deformar, sucedido de uma redução da viscosidade aparente. No caso em que $n=1$, tem-se um material comportando-se como um plástico de *Bingham*. Se $\tau_0 = 0$, o modelo iguala-se ao modelo de *Power-Law* e quando $\tau_0 = 0$ e $n=1$, recupera-se a condição Newtoniana. Os comportamentos propostos pelos modelos de *Bingham* e Herschel-Bulkley são ilustrados na Figura 1.

$$\begin{cases} \tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n, & \tau \geq \tau_0 \\ \dot{\gamma} = 0, & \tau < \tau_0 \end{cases} \quad (5)$$

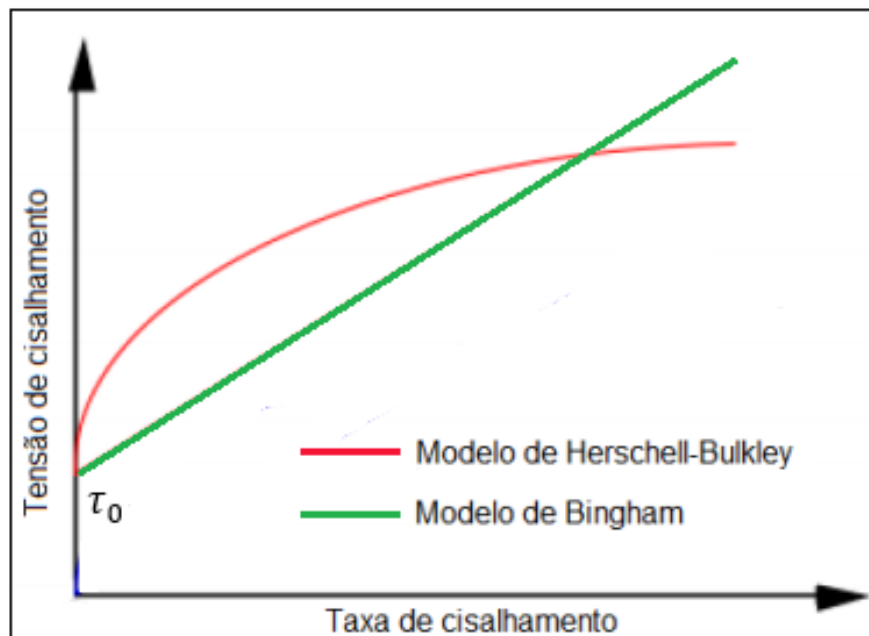


Figura 1 - Modelos de Binham e Herschel-Bulkley.

Os modelos de *Bingham* e *Herschel-Bulkley* são normalmente os mais famosos para representação do comportamento reológico de um fluido viscoplástico, principalmente

quando se admite a existência de uma TLE. Porém, ambos apresentam a limitação de uma viscosidade infinita em condições de não deformação do material, ou seja, em regiões onde $\tau < \tau_0$. De fato, essa presunção é fisicamente incoerente e não representa o comportamento real da viscosidade aparente, que experimentalmente, apresenta valores altíssimos e não infinitos. Por isso, foram propostos outros modelos para melhor representar a viscosidade em pequenas tensões de cisalhamento.

Papanastasiou [9] propôs um modelo (Equação 6) de 4 variáveis não Newtonianas: m , τ_0 , K e n . A novidade desse modelo é o parâmetro m , que fisicamente não possui nenhum significado, porém o termo $[1 - \exp(-m\dot{\gamma})]$ que multiplica a tensão limite de cisalhamento torna possível o uso de apenas uma equação para descrever a função viscosidade. Uma observação importante é que m deve ser suficientemente grande para que o modelo de *Papanastasiou* represente um escoamento de um material com tensão limite de escoamento.

$$\tau = (1 - \exp(-m\dot{\gamma}))\tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (6)$$

Um segundo modelo foi proposto por Mendes & Dutra [4], chamado de modelo *SMD* (Equação 7). O modelo *SMD* contempla a possibilidade de não existência de uma tensão limite de escoamento, resolvendo a limitação de viscosidades infinitas, apresentada pelos modelos de *Bingham* e *Herschel-Bulkley*. Como pode ser observado através da Figura 2, inicialmente o parâmetro η_0 representa uma viscosidade inicial que não é dependente da taxa de deformação e que se localiza em uma região Newtoniana, em tensões de cisalhamento menores que τ_0 . O parâmetro n é semelhante ao índice de *Power-Law*, o índice de consistência K é calculado através de uma extensão da reta de inclinação ao parâmetro n até interceder uma segunda reta, onde $\dot{\gamma} = 1$, sendo então que nesse ponto de intersecção o valor de $K = \tau$ lida no gráfico. A tensão limite de escoamento τ_0 representa a região onde a tensão é independente da taxa de deformação.

$$\tau = \left(1 - \exp\left(-\frac{\eta_0\dot{\gamma}}{\tau_0}\right)\right) \cdot (\tau_0 + K\dot{\gamma}^n) \quad (7)$$

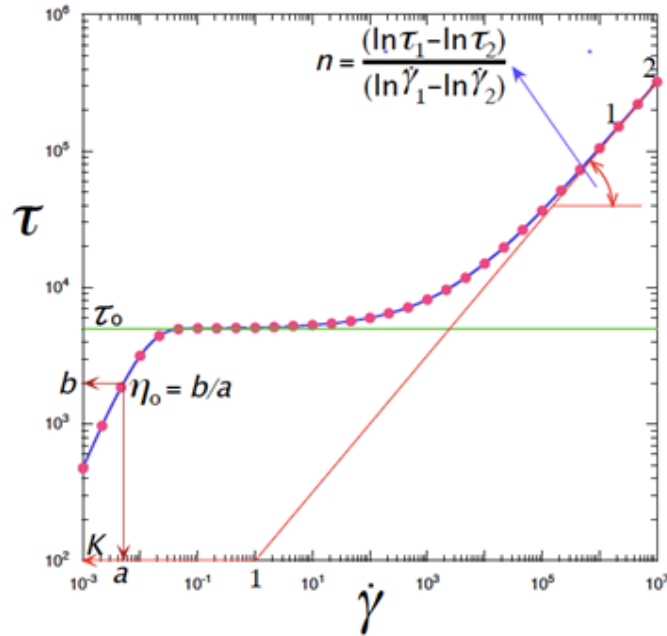


Figura 2 - Representação do modelo SMD e cálculo de suas variáveis. Fonte: MENDES & DUTRA [4]

1.2.3 VISCOELASTICIDADE

Como o próprio nome já diz, materiais viscoelásticos são aqueles que apresentam características viscosas e elásticas simultaneamente, que dependendo do estado de deformação que se encontram, apresentam ou um ou outro efeito com mais evidência [3].

No tocante aos materiais puramente elásticos, os mesmos são representados pela Lei de Hooke (Equação 8), sendo que a tensão de cisalhamento é proporcional a deformação do material através de uma constante elástica de proporcionalidade, chamada Módulo de Young (G), que é particular de cada tipo de material. Os materiais puramente viscosos, como já falado anteriormente, são representados de acordo com a Equação 1, onde para um fluido Newtoniano, $\eta = \mu$ (viscosidade de cisalhamento constante).

$$\tau_{yx} = -G \frac{dx}{dy} = G(\gamma_{yx}) \quad (8)$$

A primeira tentativa de descrever o comportamento de um material viscoelástico diante da imposição de uma deformação foi feita por James Clerk Maxwell em 1867. Ele propôs que o fluido apresenta características tanto de um sólido elástico Hookeano como de um fluido viscoso Newtoniano. Em seu modelo, ele considera uma associação em série de uma mola (Lei de Hooke) e um pistão viscoso (material Newtoniano), como ilustra a Figura 3, onde a deformação total é a soma das deformações de cada um dos materiais. O Modelo de Maxwell é representado pela Equação 9, sendo que $\lambda = \mu/G$ representa o tempo de relaxação. Quanto maior λ , maior será resposta elástica do material. Para valores de $\lambda \ll 1$, os efeitos viscosos são predominantes.

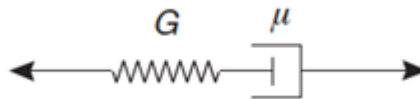


Figura 3 - Representação do modelo de Maxwell.

$$\tau + \lambda \dot{\tau} = \mu \dot{\gamma} \quad (9)$$

A Equação 9 é uma equação diferencial de primeira ordem e sua solução é facilmente encontrada supondo como condição inicial que a tensão é finita para $t = -\infty$, que referindo-se ao passado. Assim, a Equação de Maxwell na forma integral é representada pela Equação 10. Ela permite representar o comportamento de um fluido em que a relaxação é dependente do histórico de cisalhamento do material em tempos passados.

$$\tau_{yx}(t) = \int_{-\infty}^t \left[\frac{\mu}{\lambda} e^{-\frac{t-t'}{\lambda}} \right] \dot{\gamma}_{yx}(t') dt' \quad (10)$$

O segundo modelo mais simples que representa a viscoelasticidade é o de Kelvin-Voigt, que considera uma associação em paralelo de uma mola e um pistão, como ilustra a Figura 4, onde a tensão total é a soma das tensões aplicadas em cada um dos materiais (Equação 11). Isso implica que a deformação total, a deformação elástica e a deformação viscosa são iguais e conseqüentemente, as taxas de deformação das mesmas também possuem mesmo valor.

$$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad (11)$$

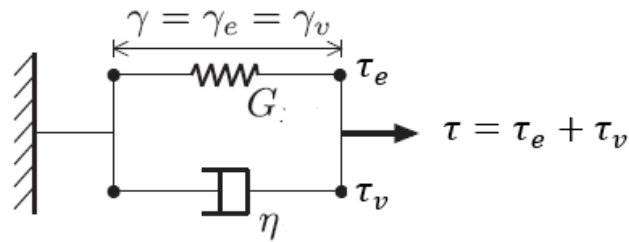


Figura 4 - Representação do Modelo de Kelvin-Voigt. Fonte: Thompson et al. [14]

É interessante observar que o Modelo de Kelvin-Voigt representa qualitativamente o comportamento de um sólido que pode sustentar uma tensão de cisalhamento constante diferente de zero enquanto em equilíbrio estático. Já o Modelo de Maxwell representa qualitativamente o comportamento de um líquido viscoso, como por exemplo, um material que se deforma continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento diferente de zero. Por isso, é importante que tais modelos sejam utilizados para representar (testar) materiais com o mesmo comportamento mecânico que suas equações constitutivas, ou seja, materiais com comportamento mecânico com predominância líquida pelo Modelo de Maxwell e materiais com comportamento mecânico predominantemente sólidos pelo Modelo de Kelvin-Voigt. A análise de um material com um modelo inadequado move os significados físicos das funções materiais resultantes para longe dos originais que eles possuem no modelo usado como estrutura, tornando assim mais difícil a compreensão do comportamento material [10].

Um terceiro modelo constitutivo, o modelo de Jeffreys, se apresenta de forma ainda mais simples e completa que os modelos de Maxwell e Kelvin-Voigt, tendo como vantagem englobar todo o espectro de comportamento mecânico. Ele representa uma associação em paralelo de um pistão viscoso com uma associação em série de uma mola elástica com um pistão viscoso (Figura 5).

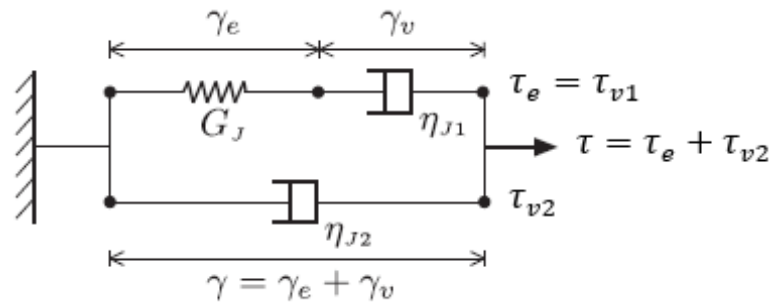


Figura 5 - Representação do Modelo de Jeffreys. Fonte: Thompson et al. [14]

Fazendo uma análise com a Equação 12, o modelo de Jeffreys se reduz ao modelo de Kelvin-Voigt quando $\eta_{J1} \rightarrow \infty$; ao modelo de Maxwell quando $\eta_{J2} \rightarrow 0$; ao caso Newtoniano quando $G_J \rightarrow \infty$; e ao caso Hookeano quando $\eta_{J2} \rightarrow 0$ e $\eta_{J1} \rightarrow \infty$. Dessa forma, conclui-se que esse modelo tem a capacidade de abranger de materiais mais simples até materiais mais complexos.

$$\tau + \frac{\eta_{J1}}{G_J} \dot{\tau} = (\eta_{J1} + \eta_{J2}) \dot{\gamma} + \eta_{J1} \frac{\eta_{J2}}{G_J} \ddot{\gamma} \quad (12)$$

A Equação 12 pode ser reescrita de forma simplificada através da Equação 13 onde todas as variáveis podem ser medidas por um reômetro, sendo que η é a viscosidade total, θ_1 o tempo de relaxação e θ_2 o tempo de retardação.

$$\tau + \theta_1 \dot{\tau} = \eta(\dot{\gamma} + \gamma \dot{\theta}_2) \quad (13)$$

1.2.3.1 VISCOELASTICIDADE E TESTES OSCILATÓRIOS

Uma particularidade dos modelos de Maxwell, Jeffreys e Kelvin-Voigt descritos anteriormente é que são modelos viscoelásticos lineares, isso é, podem ser matematicamente expressos por uma equação diferencial linear. Barnes et al. [3] citam que a teoria linear da viscoelasticidade provém de equações diferenciais lineares e que os coeficientes dos diferenciais no tempo são constantes. Essas constantes são parâmetros do material, tais como viscosidade e módulo de rigidez que são independentes da tensão ou taxa de cisalhamento.

É nesse contexto que podemos introduzir a análise de propriedades viscoelásticas através de uma reologia oscilatória. Os testes dinâmicos de cisalhamento oscilatório são realizados submetendo um material a uma deformação senoidal e medindo a resposta mecânica resultante como uma função do tempo [11]. É uma técnica reológica comum usada para determinar as propriedades viscoelásticas. Esse tipo de teste pode ser realizado em reômetros controlados por tensão ou deformação. Independentemente do mecanismo de controle, o teste oscilatório usa uma ferramenta reológica para transmitir um torque ou deformação oscilante na amostra [12].

Os testes oscilatórios podem ser divididos dentro de dois regimes principais: SAOS (*Small Amplitude Oscillatory Shear*), que é realizado em baixas amplitudes de tensão e deformação, e LAOS (*Large Amplitude Oscillatory Shear*), para altas amplitudes. A principal diferença entre ambos é que o regime SAOS é realizado na região viscoelástica linear (LVR), enquanto o regime LAOS é realizado além dessa região de linearidade [12].

Por isso, no regime SAOS, quando aplicada uma deformação senoidal (Equação 14) ou tensão senoidal (Equação 15), a resposta da tensão ou deformação também é senoidal, o que não acontece no regime LAOS.

$$\gamma = \gamma_m \text{sen}(\omega t) \quad (14)$$

$$\tau = \tau_m \text{sen}(\omega t) \quad (15)$$

Detalhando melhor o regime SAOS, as propriedades G' e G'' são provenientes de testes de oscilação para baixas amplitudes. Partindo da aplicação de uma deformação senoidal (Equação 14) para um material totalmente elástico, a resposta da tensão também será de forma senoidal, como demonstra a Equação 16.

$$\tau = G\gamma_m \text{sen}(\omega t) \quad (16)$$

Para um material puramente viscoso, a resposta da tensão também será senoidal, porém defasada de $\pi/2$, como demonstrada através da Equação 17.

$$\tau = \mu\gamma_m\omega \text{sen}(\omega t + \pi/2) \quad (17)$$

Em suma, se o material for puramente elástico, aplicando uma deformação, a resposta da tensão será instantânea pois a mesma depende apenas da deformação. Já no caso de o material ser puramente viscoso, aplicando uma deformação no material, primeiro ele se deforma para depois apresentar uma resposta da tensão, pois nesse caso depende da taxa de deformação e não da deformação.

Para definir os módulos de armazenamento G' e o de perda G'' , parte-se da Equação 17, que pode ser rescrita em função do ângulo de defasagem δ e $\mu\gamma_m\omega = \tau_m$, chegando-se à Equação 18. Expandindo-a, resulta-se à Equação 19.

$$\tau(t) = \tau_m \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (18)$$

$$\tau(t) = \tau_m \text{sen}(\delta) \cos(\omega t) + \tau_m \text{sen}(\omega t) \cos(\delta) \quad (19)$$

Fazendo:

$$\tau' = \tau_m \cos(\delta) \quad e \quad G' = \tau' / \gamma_m \quad (20)$$

$$\tau'' = \tau_m \text{sen}(\delta) \quad e \quad G'' = \tau'' / \gamma_m \quad (21)$$

Chega-se à Equação 22, que inclui na resposta dos testes oscilatórios os termos G' e G'' . Observa-se que o termo G' é característico de materiais elásticos e o termo G'' de materiais viscosos, ou seja, quando o material apresentar um comportamento puramente viscoso ($\delta = \pi/2$), o termo G' será nulo e quando houver um comportamento puramente elástico ($\delta = 0$), nesse caso, G'' será 0.

$$\tau(t) = G' \gamma_m \text{sen}(\omega t) + G'' \gamma_m \cos(\omega t) \quad (22)$$

Thompson et al. [10] analisa que para um teste de oscilação onde uma tensão de cisalhamento senoidal é imposta, é mais indicado utilizar os parâmetros J' e J'' do que G' e G'' , pois os dois primeiros são diretamente relacionados ao modelo de Maxwell, que melhor caracteriza materiais que se comportam como um sólido elástico. Os parâmetros J' e J'' provém do modelo de Jeffreys, que melhor representa materiais comportando-se como um líquido viscoso, sendo associados de tal maneira que $1/J'$ é proporcional a G' (predominância elástica) e $1/J''$ a G'' (predominância viscosa).

Como já citado anteriormente, deve-se tomar um certo cuidado com a aplicabilidade da Equação 22, pois seus resultados são válidos somente para faixas de amplitudes baixas tal que, quando imposta uma deformação senoidal, a resposta da tensão de cisalhamento também deva ser senoidal, comportamento observado no limite da viscoelasticidade linear. Adicionalmente, propriedades como viscosidade, G' , G'' , J' e J'' também não podem variar com a mudança de tensão ou taxa de cisalhamento.

Apesar do regime SAOS ser de fácil entendimento e trivial modelagem matemática, eles não são adequados para representar a maioria dos processos industriais, que envolvem grandes tensões e taxas de deformação, não estando mais no regime linear. Portanto, entender como os materiais complexos se comportam sob tais condições é fundamental para fins de otimização e design [13].

Quando a amplitude de deformação em um fluxo de cisalhamento oscilatório é alta, a curva de tensão em função do tempo não pode ser descrita por uma única função trigonométrica. Além disso, os módulos dinâmicos não mais atuam como uma medida das contribuições elástica e viscosa, porque eles são definidos apenas dentro do limite viscoelástico linear e, portanto, perdem seu significado físico além desse limite [14].

O regime LAOS (*Large Amplitude Oscillatory Shear*), como o próprio nome diz, é o cisalhamento oscilatório de altas amplitudes, destacando-se por permitir a caracterização de fluidos que são submetidos a altas taxas de deformação. Na natureza, normalmente os fluxos ocorrem através de altas deformações, e por isso, o método LAOS torna-se importante para um melhor entendimento dos materiais viscoelásticos nessas condições.

Uma deficiência importante do regime LAOS que normalmente não é mencionada é o fato de que o estado microestrutural do material muda periodicamente ao longo do experimento. Para um sólido macio, em particular, espera-se que as alterações correspondentes no comportamento mecânico sejam dramáticas, de um comportamento sólido a baixas tensões para um comportamento do líquido a altas tensões. Portanto, como a informação buscada é exatamente o comportamento mecânico, essas mudanças são bastante inconvenientes e constituem a principal fonte de dificuldade na interpretação dos resultados do LAOS [10].

Dealy et al. [15] demonstram que é conveniente apresentar os resultados dos testes LAOS através de figuras de Lissajous-Bowditch. A forma elástica dá a trajetória da

resposta no plano de tensão-deformação, enquanto a forma viscosa representa a resposta no plano de tensão-taxa de deformação. Além das formas óbvias esperadas dos materiais newtonianos e elásticos, a resposta linear também fornece figuras simples de Lissajous– Bowditch, ou seja, órbitas elípticas. O grau de não-linearidade pode ser inferido pelo grau de "não elipticidade" das órbitas. Embora essa maneira de interpretar os dados seja útil e facilite a compreensão do comportamento material, quantidades matematicamente bem definidas e fisicamente significativas são necessárias para uma descrição completa e inequívoca.

Uma forma de generalizar as funções do material oscilatório viscoelástico linear para respostas de ondas não lineares é baseada nas séries de Fourier. Nesta abordagem, a onda de resposta não linear é representada por uma série de Fourier, e os indicadores da resposta não linear são os harmônicos associados às frequências mais altas que a imposta ([16], [17] e [18]).

Alternativamente, um conjunto de diferentes funções de base ortogonal pode ser empregado para representar a onda de resposta não linear, através dos polinômios de Chebyshev, que foram introduzidos por Ewoldt et al. [19].

De acordo com Thompson, Alicke & Mendes [10], as análises de Fourier e Chebyshev generalizam G' e G'' através de uma série de coeficientes, chamados G'_n e G''_n para a análise de Fourier, e e_n e v_n para Chebyshev. Nessas análises, os harmônicos de ordem superior desaparecem no limite do regime viscoelástico linear, enquanto os de primeira ordem reduzem-se a suas contrapartes viscoelásticas lineares.

Wilhelm et al. [20] descreveu o método da Transformada de Fourier aplicada para testes oscilatórios, onde a transformada pode ser aplicada para uma resposta da deformação $\gamma(t)$ em cada ciclo de tensão, calculado para os " n " harmônicos que é descrito pela frequência $\omega(n)$, uma amplitude I_n e por um ângulo de fase θ , como é representada pela Equação 23.

$$\gamma(t) = \sum_n I_n \cos(n\omega_1 t + \theta_n) \quad (23)$$

Hyun et al. [11] descreveu que uma resposta linear da viscoelasticidade pode ser bem representada pela contribuição do primeiro harmônico da Transformada de Fourier (Equação 23) e que começa a desviar-se da linearidade quando a intensidade do terceiro harmônico em comparação ao primeiro harmônico ($I_{3/1}$) torna-se significativa.

Ou seja, a resposta não linear (e não senoidal), quando decomposta em séries de Fourier, é causada pela presença da contribuição dos harmônicos altos [21].

De forma resumida, é possível representar o sinal de resposta de deformações através de uma Transformada de Fourier, como uma soma dos senos com frequências em fase com os diferentes harmônicos que compõe o sinal de saída [22]. Por isso, se as amplitudes de tensão da oscilação forem altas o bastante para que o material saia do regime viscoelástico linear, a resposta dessa excitação será periódica, mas não senoidal e os harmônicos de ordem superior contribuem de forma significativa. Observe que de acordo com a Equação 23, os n harmônicos que compõem o sinal de saída são todos ímpares, pois os harmônicos pares se cancelam na expansão da série de Fourier ([11] e [18]).

Não existe um consenso de um valor padrão da razão $I_{3/1}$ que defini a transição da viscoelasticidade linear para não linear, com alguns trabalhos utilizando 0.005 ([23], [24] e [25]), 0.01 [26] e 0.03 [13]. Basicamente, um comportamento não linear inicia-se quando a razão do terceiro harmônico em relação ao primeiro é maior do que zero, pois mesmo em pequenas amplitudes de deformação, os materiais já apresentam uma distorção na sua resposta linear ([27] e [28]).

O terceiro método que possibilita a análise de materiais viscoelásticos através de testes oscilatórios é o QUASI-LAOS (QL-LAOS), proposto por Mendes & Thompson [28]. A ideia é realizar e analisar experimentos em regime LAOS com imposição da tensão no regime “*quasilinear*”. Esse regime é caracterizado através da entrada de uma onda senoidal de grande amplitude de tensão e por resposta senoidal de taxa de deformação (deslocada em fase). A onda senoidal de saída é obtida em frequências suficientemente grandes para assegurar que o período de ciclo $1/w$ seja muito mais curto do que o tempo característico de mudança da microestrutura do material.

Para o regime de QL-LAOS, o estado microestrutural permanece constante ao longo do experimento e, portanto, o comportamento mecânico do material também permanece inalterado, como na reometria de superposição [10]. Por isso, os testes do QL-LAOS podem ser feitos e analisados através do modelo constitutivo de Jeffreys, ou seja, a resposta senoidal está dentro da viscoelasticidade linear e os módulos de perda e armazenamento voltam a ter sentidos físicos.

A relação $I_{3/1}$ em LAOS atinge valores significativos e não desprezíveis, porém quando aplicada uma frequência de oscilação alta o suficiente (QL-LAOS), essa razão entre os harmônicos é reduzida a um patamar baixo que permite que a resposta da oscilação seja representada em um regime muito próximo do linear, permitindo que modelos estruturais como Jeffreys, Maxwell e Voigt sejam utilizados para interpretação e caracterização dos comportamentos elásticos e viscosos do material.

1.2.4 TIXOTROPIA

Propriedades tixotrópicas vem sendo estudadas desde o início do século passado e até hoje existem algumas controvérsias sobre seu verdadeiro conceito. O primeiro autor que utilizou a palavra tixotropia em uma publicação foi Freundlich [29] que publicou um livro chamado "*Thixotropie*", descrevendo as propriedades de fluxo do gel hidróxido de alumínio. Freundlich e co-autores encontraram efeitos tixotrópicos manifestados por um grande número de sistemas incluindo solóides de pentóxido de vanádio, pastas de amido, géis de gelatina, géis de pectina e muitos outros.

O trabalho de Bauer & Collins [30] foi o primeiro a estabelecer um conceito completo de tixotropia: "quando uma redução na magnitude das propriedades reológicas de um sistema (por exemplo, módulo de elasticidade, tensão de escoamento e viscosidade) ocorre de forma reversível e isotérmica, com dependência de tempo distinta da aplicação de deformação de cisalhamento, o sistema é descrito como tixotrópico".

Outro trabalho que conceituou a tixotropia foi de Barnes, Hunton & Walters [3] como uma redução (no tempo) da viscosidade sob tensão de cisalhamento ou taxa de deformação constante, seguido por uma reconstrução gradual quando o cisalhamento é removido. Apesar de ser uma definição aceita, seria complementada por uma resposta reológica temporal da microestrutura às mudanças da taxa de deformação ou tensão de cisalhamento.

Segundo Dullaert & Mewis [31], tixotropia é definida como uma redução gradual da viscosidade com o tempo depois de um aumento repentino da taxa de deformação. A viscosidade original deverá ser eventualmente recuperada quando a taxa de deformação inicial for aplicada novamente.

De acordo com Mewis & Wagner [32], a tixotropia é caracterizada por uma contínua redução da viscosidade com o tempo quando um fluido é submetido a uma deformação e que tem estado anteriormente em repouso. Conseqüentemente, se o fluxo é interrompido, a viscosidade inicial é recuperada.

De forma mais simplificada, a tixotropia mostra o tempo tomado para uma propriedade reológica entrar em um estado de equilíbrio após uma alteração da condição de cisalhamento. De acordo com Barnes [1], as microestruturas do material levam um determinado tempo para mover-se de um estado de equilíbrio inicial para um novo estado. Essa mudança estrutural ocorre através de uma competição de forças regidas pelo efeito browniano, que se caracteriza por uma movimentação aleatória de moléculas e átomos, proporcionado pelo choque entre partículas, causando então um movimento para uma posição mais favorável.

Em outras palavras, quando há a mudança de condições de cisalhamento, o movimento browniano rege o deslocamento dos átomos e moléculas que se reestruturam para atingir um novo equilíbrio. Para fluidos não tixotrópicos, o tempo para essa reestruturação das partículas é praticamente nulo, considerando-se instantâneo. Porém, quando o material apresenta propriedades tixotrópicas consideráveis, esse novo estado de equilíbrio pode levar de minuto a horas [1].

O termo microestrutura normalmente é utilizado quando o material é formado por partículas. Porém, o mesmo termo também pode ser utilizado para materiais fibrosos, onde é caracterizado pelo alinhamento dessas fibras. Nesse caso, o nível de estruturação máximo de um fluido ocorrerá quando a distribuição espacial das partículas e o alinhamento de suas fibras são aleatórias, resultando em uma densidade máxima do emaranhado, conseqüentemente em uma resposta viscosa e elástica maior. O nível de estruturação mínimo é atingido quando existe um máximo alinhamento das fibras e uma distribuição assimétrica das partículas na direção do fluxo, resultando em um número mínimo de emaranhados e conseqüentemente, em uma resposta viscosa e elástica mínima.

Quando a escala de tempo relacionada a mudanças de estados de equilíbrio é longa comparado a reposta do reômetro, pode-se dizer que o material apresenta um grau significativo de tixotropia. Essa escala de tempo varia de segundos até horas, sendo que normalmente a reconstrução envolve um tempo maior que o rompimento da microestrutura.

A identificação das características tixotrópicas de um fluido pode ser feita principalmente por dois tipos de teste: teste de histerese e teste de tensão de cisalhamento (ou taxa de cisalhamento) constante. O teste de histerese pode ser realizado aumentando linearmente a taxa de cisalhamento de 0 até um certo valor, sendo em seguida reduzida até zero novamente. Se as curvas de aumento e redução se sobrepõem, o material não apresenta efeitos tixotrópicos; caso não haja uma sobreposição das mesmas, a área entre as duas curvas define o quanto esse material é tixotrópico. Para esse tipo de teste, podemos identificar também dois comportamentos de um fluido: tixotrópico, quando há uma redução da viscosidade com o tempo; e reopédico, quando a viscosidade varia positivamente através do tempo. O teste de histerese e os dois tipos de comportamentos descritos acima podem ser visualizados através da Figura 6.

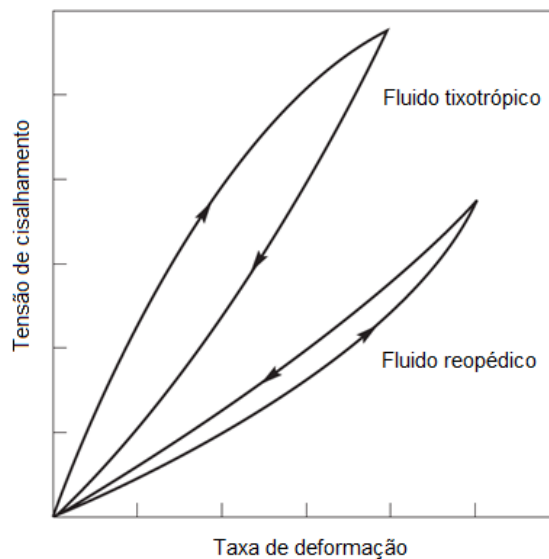


Figura 6 - Curva de Histerese para fluidos tixotrópicos e reopédicos.

O segundo tipo de teste utilizado para identificar características tixotrópicas pode ser feito impondo uma tensão de cisalhamento constante no fluido e vendo a resposta da taxa de cisalhamento. Impõe-se um valor inicial de tensão de cisalhamento, mantendo-a constante por um determinado período. Após isso, reduz-se a tensão de cisalhamento drasticamente, observando a resposta da taxa de cisalhamento. Assim, pode-se observar o tempo de resposta da taxa de cisalhamento até um valor de equilíbrio, considerando também a evolução microestrutural.

Nesse tipo de teste, também se observa dois fenômenos diferentes: *breakdown* (quebra), que ocorre em um aumento na magnitude do cisalhamento, caracterizado pela redução gradual da viscosidade; *buildup*, quando há uma redução das condições de cisalhamento, havendo um aumento gradual da viscosidade aparente até uma condição de equilíbrio

Ao contrário da tixotropia, uma antixotropia também pode ocorrer em certas condições: o cisalhamento pode promover uma agregação temporária que se expressa com maior força do que o rompimento dos aglomerados de partículas devido a colisão de partículas que se atraem, resultando em uma maior viscosidade para maiores taxas de cisalhamento.

Na literatura dos comportamentos reológicos, estudos vêm sendo realizados com o propósito de sugerir modelos que representam a evolução microestrutural de um fluido tixotrópico. Normalmente, esses trabalhos abrangem o processo de *buildup*, que é definido como a passagem de um estado menos estruturado para um de maior estruturação; e também de *breakdown*, com o fluido totalmente estruturado mudando para um estado de menor estruturação.

Uma abordagem para o estudo de materiais que apresentam comportamentos tixotrópicos leva em conta um parâmetro escalar λ , que mede o nível de estruturação de um material quando submetido a uma deformação. Esse parâmetro estrutural normalmente varia de 0 a 1, sendo que o valor nulo representa o menor nível estrutural do material, ou seja, quando sua estrutura já está totalmente “quebrada” e não se reduz mais com um incremento positivo da tensão. Já o valor unitário representa a maior estrutura possível que é atingida após um longo período de “descanso” do material [33].

O parâmetro estrutural λ pode ser diretamente associado à viscosidade de um material, sendo mínima com o valor nulo e máximo quando é unitário. Além da viscosidade, ele pode ser correlacionado com as propriedades tais como tensão limite de escoamento e módulo elástico a partir de uma equação de evolução que captura os efeitos tixotrópicos do material.

Mendes & Thompson [34] fazem uma revisão dos principais trabalhos presentes na literatura que desenvolvem modelos que representam as mudanças microestruturais de fluidos tixotrópicos. Para isso, dividem em dois grupos: o primeiro faz uma

abordagem considerando inicialmente uma equação para tensão viscoplástica, introduzindo os efeitos elásticos e tixotrópicos; o segundo grupo considera uma equação para tensão viscoelástica, seguindo a introdução dos efeitos tixotrópicos e plásticos.

Yziquel et al. [35] propuseram um modelo de rede estrutural baseado no modelo de Jeffreys, através de um tempo de relaxação simples e uma equação cinética para descrever a evolução da microestrutura quando submetida a um fluxo. Esse modelo descreve um material tixotrópico com uma tensão limite de escoamento, comportamento de viscoelasticidade não-linear como resposta de medições oscilatórias de baixa deformação. Porém, para satisfazer o modelo, diferentes parâmetros devem ser usados para corrigir a predição de diferentes propriedades de fluxos.

Mujumdar et al. [36] utilizaram experimentos oscilatórios para avaliar um modelo reológico não linear viscoelástico dependente do tempo e que apresentam TLE. Uma característica fundamental da formulação é uma transição suave de uma resposta "elasticamente" dominada para uma resposta "viscosa" sem uma descontinuidade na curva de tensão-deformação. O modelo é fenomenológico e baseia-se nos processos cinéticos responsáveis por mudanças estruturais dentro do material, permitindo representar efeitos tixotrópicos na construção (*buildup*) e destruição (*breakdown*) da estrutura do fluido.

Através de experimentos de mudanças abruptas de tensão para observação da construção e destruição de um material, Dullaert & Mewis [37] desenvolveram um modelo cinético estrutural para representar comportamentos tixotrópicos em meios não elásticos. Utilizaram um parâmetro estrutural, que varia de 0 a 1, que leva em conta o efeito do cisalhamento na quebra e na construção da estrutura, bem como o efeito do movimento browniano na construção, incluindo também a relaxação e a deformação das microestruturas.

Mendes [38], utilizando o modelo constitutivo de Maxwell e duas equações de evolução, uma para tensão e outra para o parâmetro estrutural, desenvolveu uma nova abordagem para modelar o comportamento mecânico de fluidos tixotrópicos. Esse parâmetro estrutural varia de 0 a 1, correspondendo a estados totalmente desestruturados e totalmente estruturados, respectivamente. O modelo proposto foi capaz de prever corretamente o comportamento observado nos fluxos transitórios

reométricos mais utilizados, tais como mudanças abruptas de tensão ou de taxa de deformação.

Mendes [39] desenvolveu um modelo constitutivo capaz de representar comportamentos tixotrópicos, viscoelásticos e com presença de uma tensão limite de escoamento. A equação da tensão é baseada no modelo de Jeffreys, sendo que a relação e retardação são funções do parâmetro estrutural. Para validar o modelo, utilizou também testes oscilatórios, que ajustou para todas as repostas dos testes realizados.

Mendes & Thompson [28] avançaram ainda mais na modelagem proposta por Mendes [39] e nesse caso, o parâmetro estrutural varia de 0 a um número positivo grande, em que o valor nulo representa o material totalmente não estruturado; o limite superior, a uma estrutura bem definida. Quando o limite superior é finito, o modelo corresponde a um líquido altamente afinante, tixotrópico e viscoelástico que possui uma tensão limite de escoamento aparente. Quando tende ao infinito, o comportamento de um verdadeiro material de tensão limite de escoamento é atingido.

Mendes et al. [40] desenvolveram um novo modelo constitutivo para representar comportamentos tixotrópicos, viscoelásticos e com presença de uma tensão limite de escoamento. Ele é composto por duas equações diferenciais, uma tensorial que relaciona a tensão com a taxa de deformação e, uma equação com de evolução de um escalar que representa o nível de estruturação do fluido.

A principal diferença de Mendes et al. [40] dos modelos anteriores é que este representa o estado microestrutural por um novo parâmetro, chamado fluidez (ϕ_v), que é inversamente proporcional a viscosidade η (Equação 24), para especificar o estado microestrutural do material. A principal vantagem de se utilizar a fluidez ϕ_v ao invés do parâmetro estrutural λ é que esta última é uma entidade mais conceitual e etérea. Já a fluidez é algo mensurável e pode ser facilmente medida com um reômetro convencional, já que depende apenas da viscosidade.

$$\phi_v = \frac{1}{\eta} \quad (24)$$

Discorrendo um pouco mais sobre o modelo de Mendes et al. [40], o parâmetro estrutural chamado fluidez, recíproco da viscosidade, pode ser medido através de uma

curva de fluxo em regime permanente. Basicamente, a fluidez normalizada é definida através da Equação 25, sendo ϕ_v a fluidez em regime permanente em um certo nível de tensão, ϕ_0 a fluidez mínima do material (material totalmente estruturado) e ϕ_∞ a fluidez máxima (material totalmente não estruturado). Normalmente por simplificação, a fluidez mínima é igual a 0, resultando na Equação 26.

$$\phi_v^* = \frac{\phi_v - \phi_0}{\phi_\infty - \phi_0} \quad (25)$$

$$\phi_v^* = \frac{\phi_v}{\phi_\infty} \quad (26)$$

Assim, a fluidez normalizada é governada por uma equação de evolução na forma da Equação 27, que representa que a taxa de mudança de ϕ_v^* em função da fluidez atual ϕ_v^* e a intensidade de tensão aplicada σ .

$$\frac{d\phi_v^*}{dt} = f(\sigma, \phi_v^*) \quad (27)$$

Considerando um fluxo em regime permanente, a Equação 27 pode ser representada pela Equação 28, pois quando $d\phi_v^*/dt = 0$, $\phi_v^* = \phi_{eq}^*(\sigma)$, sendo ϕ_{eq}^* a fluidez de equilíbrio avaliada sob uma intensidade de tensão σ e medida em uma curva de fluxo em regime permanente.

$$\frac{d\phi_v^*}{dt} = f(\phi_{eq}^*(\sigma), \phi_v^*) \quad (28)$$

1.3 OBJETIVOS

Realizado uma revisão bibliográfica dos fluidos elastoviscopoplásticos, este trabalho tem o objetivo de estudar esses comportamentos reológicos através de uma abordagem experimental utilizando reometria. O primeiro propósito é compreender como materiais que possuem propriedades tixotrópicas se comportam quando estimulados a mudarem a sua condição de equilíbrio, observando principalmente a evolução do

estado microestrutural entre os dois níveis estruturais, antes e depois da mudança. Ou seja, o comportamento da taxa de deformação na transição entre o primeiro e segundo nível da tensão de cisalhamento, até atingir o regime permanente. Para isso, testes transientes de mudanças degrau de tensão de cisalhamento foram utilizados para caracterização da tixotropia.

O segundo propósito é analisar as propriedades viscoelásticas através de comportamentos oscilatórios, investigando diferentes níveis de deformação pela variação de suas amplitudes de oscilação. Experimentos oscilatórios para altas e baixa frequências, simultaneamente com vários patamares de amplitude de tensão de cisalhamento foram testados para observar os regimes SAOS, LAOS e QL-LAOS, gerando como resultados os parâmetros elásticos e viscosos do fluido.

Um propósito complementar é identificar a associação entre comportamentos oscilatórios e transientes, relacionando as mudanças de estados microestruturais oriundas de propriedades tixotrópicas com deformações provenientes de um fluxo oscilatório.

2 MÉTODO EXPERIMENTAL

Esse capítulo tem por objetivo apresentar todo o aparato experimental utilizado para condução do estudo, sejam os equipamentos e instrumentos empregados, o fluido produzido para os testes e os procedimentos experimentais.

As caracterizações reológicas foram conduzidas em um reômetro comercial controlado por tensão de modelo Haake Mars III, fabricado pela ThermoScientific na Alemanha. Esse reômetro permite aplicar incrementos de torque de $5 \cdot 10^{-8}$ N.m, sendo então possível determinar taxas de deformação extremamente baixas com grande precisão. O controle de temperatura foi realizado por um banho termostático com placas Peltier, o que proporciona mudanças precisas e rápidas.

Para medir a deformação do material de teste, foi utilizada geometria de placas com superfícies paralelas ranhuradas, com intuito de mitigar problemas de deslizamento entre as paredes das placas e o fluido [41], como mostra a Figura 7. As geometrias adotadas, fabricadas de titânio, possuem 35 mm (modelo P35 Ti LS) e 60 mm (modelo P60 Ti LS) de diâmetros, sendo a primeira para o fluido de maior concentração (Carbopol 5%) e a segunda para os dois de menores concentrações (carbopol de 1% e 3%). Essa diferenciação foi necessária pois para o Carbopol mais concentrado (5%), a força normal máxima na placa de 60 mm de diâmetro era excedida, impossibilitando que as leituras fossem realizadas com maior precisão e por isso a escolha da de diâmetro 35 mm. Os fluidos com menores concentrações (1% e 3%) foram analisados na placa de 60 mm por estarem dentro da faixa de medição permitida para suas características.

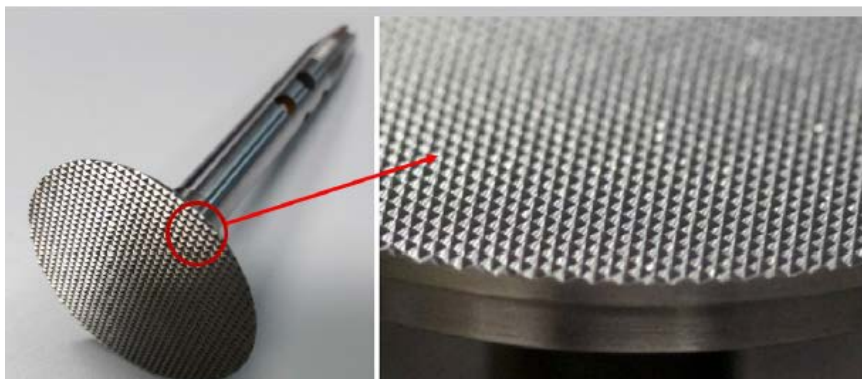


Figura 7 - Geometria de placas paralelas com detalhes da superfície ranhurada.

Tarcha et al. [42] sugeriram uma fenda (gap) de 0,5 mm entre as placas em um estudo realizado com diferentes ajustes e concluíram que essa era a mais adequada para fluidos com características plásticas e elásticas, e por isso, essa medida foi utilizada nos experimentos. Adicionalmente, o fluido foi protegido por uma capa de teflon bipartida que envolvia as placas para evitar perda de massa (voláteis) para a atmosfera [43].

Os materiais utilizados nos estudos foram soluções de 1%, 2% e 3% em concentração de carbopol. O carbopol foi escolhido pois possibilita o preparo de soluções de diferentes comportamentos viscosos, plásticos e elásticos [44]. O pH influencia diretamente na estabilidade do carbopol, que entre valores de 7 e 10, as partículas apresentam um inchamento e conseqüentemente uma aglomeração, estabilizando e formando uma estrutura gelificada ([45], [46] e [47]).

Para o preparo do material, foi utilizado o Carbopol® 980, fabricado pela LUBRIZOL, água deionizada e hidróxido de sódio fabricado pela Êxodo Científica. Os equipamentos envolvidos foram uma balança de precisão do fabricante TCNAL modelo Modelo B-TEC 2200 W-25 V-220 e um misturador do fabricante CAT Modelo X360 High Speed Homogenizer Drive.

A literatura apresenta diversos métodos para preparo do carbopol ([46], [47] e [48]). Para melhor estabilidade, foram realizadas as seguintes etapas, seguindo o trabalho de Dalla [48]:

- i. Preparo de uma solução de 18% de hidróxido de sódio, agitando-a manualmente por 2 min em um frasco com tampa para evitar a evaporação;
- ii. O pó de carbopol foi peneirado para serem utilizados apenas os grãos bem finos. Isso ajudou o processo de hidratação para minimizar a variação na distribuição de tamanho dos grumos (pó hidratado) e conseqüentemente uma melhor estabilidade do material. Foi feita a medida da massa necessária para concentração desejada;
- iii. Mistura do carbopol com a água deionizada em uma rotação de 1400 rpm, adicionando o pó durante 30 min, seguido por um descanso de 60 min;
- iv. Adição da solução de NaOH sob rotação de 300 rpm durante 30 min, com mais 60 min sob a mesma rotação;

- v. Por fim, o material foi colocado em um recipiente com tampa para evitar a evaporação e degradação. Os primeiros testes foram realizados 24h depois do carbopol ser preparado.

Para realizar cada teste, seguiu-se uma mesma metodologia antes de todos os tipos de experimentos:

- i. Disposição sobre o centro da placa inferior do reômetro o volume requerido de carbopol utilizando uma espátula.
- ii. A placa superior foi ajustada para o *gap* de 0,5 mm com a inferior;
- iii. O volume excedente das bordas foi retirado cuidadosamente com a parte pontiaguda de uma espátula;
- iv. A placa de teflon foi colocada sobre as placas para evitar vaporização;
- v. Foi ajustado no reômetro uma temperatura de 25°C e mantido por 5 min para estabilização térmica da amostra.

De forma resumida, a sequência dos testes foi realizada dessa forma: inicialmente, foi mensurado a tensão limite de escoamento através da curva de fluxo e validada pelo teste de bifurcação (ou *Creep Test*). A partir do valor encontrado da TLE, foi realizado o teste de destruição e construção que foram interpretados para prever o comportamento de um material elastoviscoplastico em processo de organização para um estado microscópico estruturado e desestruturado.

Paralelamente, foram realizados experimentos oscilatórios, que geram resultados que permitem a caracterização do material, principalmente em relação a propriedades elásticas e viscosas.

O primeiro teste a ser conduzido foi a curva de fluxo, destacando-se por permitir principalmente a medição TLE de um material. Além disso, ela permite também avaliar a fluidez mínima e máxima do material [40].

O procedimento é feito através da imposição de uma tensão de cisalhamento, aumentando-a e medindo a deformação ocorrida no fluido. O controle de tensão para esse experimento permite encontrar precisamente o valor da tensão limite de escoamento, principalmente quando a propriedade de estudo também é uma tensão [43]. A desvantagem de controlar a tensão é que a curva de fluxo não cresce monotonamente, e após a quebra do material, há uma redução da tensão necessária

para o fluido escoar, efeito que só pode ser observado quando o experimento é conduzido por controle de taxa de cisalhamento [49].

A aquisição dos dados e a aceleração do rotor foi feita de forma logarítmica, sendo que ambos os eixos x (taxa de cisalhamento) e y (tensão de cisalhamento) são dispostos como log-log. Isso permite uma melhor identificação da tensão limite de escoamento, que apresenta uma mudança abrupta do comportamento da curva que na plotagem dos dados ([6] e [50]).

O incremento de tensão foi realizado “*step by step*” (passo a passo), ou seja, um valor de tensão de cisalhamento foi mantida constante durante 30 segundos, reportando apenas a taxa de cisalhamento final, seguido de um novo patamar de tensão por mais 30 segundos e medição de uma nova taxa de cisalhamento, como ilustra a Figura 8. Esse incremento de passos nos permite uma melhor precisão do ensaio, garantindo que o regime permanente seja atingido [42].

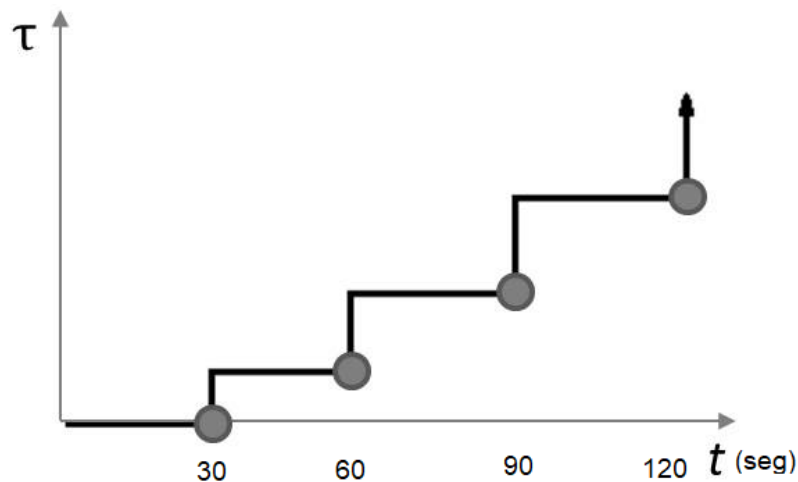


Figura 8 - Incremento de tensão passo a passo. Fonte: adaptada de Tarcha [35]

O segundo teste foi o de bifurcação, também chamado de teste de fluência ou *Creep*. Este teste é realizado principalmente para validar a tensão limite de escoamento encontrada através da curva de fluxo [51]. Ele consiste em impor uma tensão de cisalhamento constante a uma amostra que estava em descanso por um período de tempo, e assim, medir a evolução da taxa de cisalhamento (ou viscosidade) até essa atingir o regime permanente [52]. Esse procedimento é realizado para vários

patamares de tensão, sendo a tensão limite de escoamento estimada entre os dois patamares de tensão que apresentam uma bifurcação [53].

O terceiro e quarto testes realizados foram o de destruição e construção. Eles têm sido adotados largamente para analisar a evolução microestrutural de um fluido quando está partindo de um estado altamente estruturado para um estado altamente desestruturado ou vice-versa ([54] e [55]).

O teste de destruição consiste em partir de um patamar de tensão de cisalhamento abaixo da TLE, mantendo-se nesse estado por um determinado período de tempo até atingir uma taxa de cisalhamento constante (regime permanente). Em seguida, aplica-se um aumento abrupto para um novo patamar de tensão acima da TLE. Já para o teste de construção, aplica-se uma tensão constante acima da TLE até atingir o regime permanente, reduzindo-a abruptamente para um novo patamar de tensão abaixo da TLE [40]. A configuração desses testes pode ser melhor entendida através da Figura 9 e Figura 10, onde σ_y representa a tensão limite de escoamento, σ_i a tensão de cisalhamento inicial e σ_f a tensão de cisalhamento final.

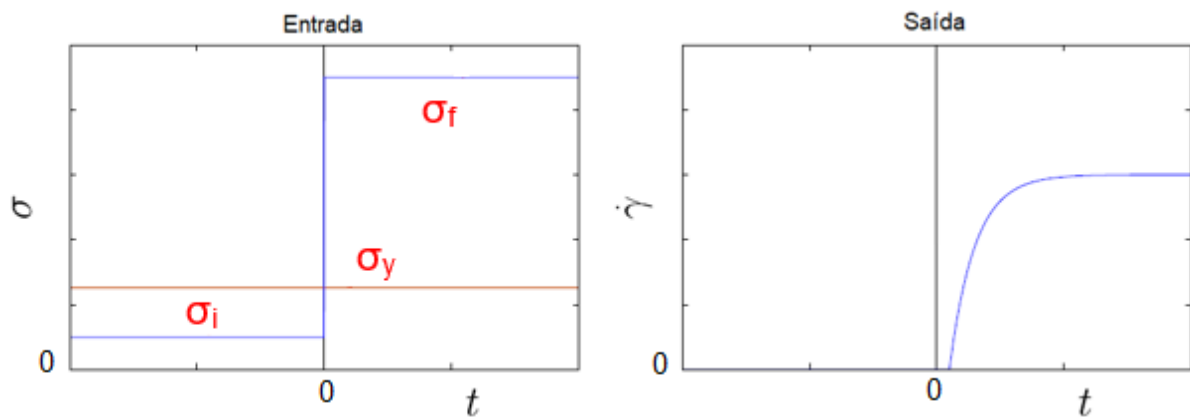


Figura 9 - Entrada e saída do teste de destruição. Adaptada de Mendes et al. (2018).

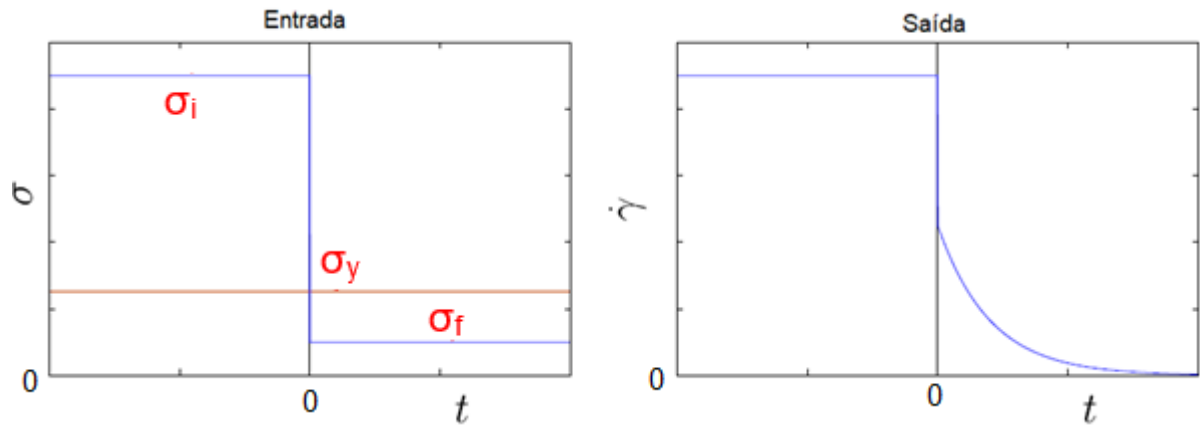


Figura 10 - Entrada e saída do teste de construção. Adaptada de Mendes et al. (2018).

O regime de viscoelasticidade linear é caracterizado por possibilitar a quantificação da intensidade dos comportamentos elástico e viscoso através de experimentos oscilatórios [22], último a ser realizado. Deste modo, os testes oscilatórios foram conduzidos aplicando-se uma amplitude de tensão oscilatória senoidal em uma determinada frequência, obtendo como resposta uma deformação oscilatória (Figura 11).

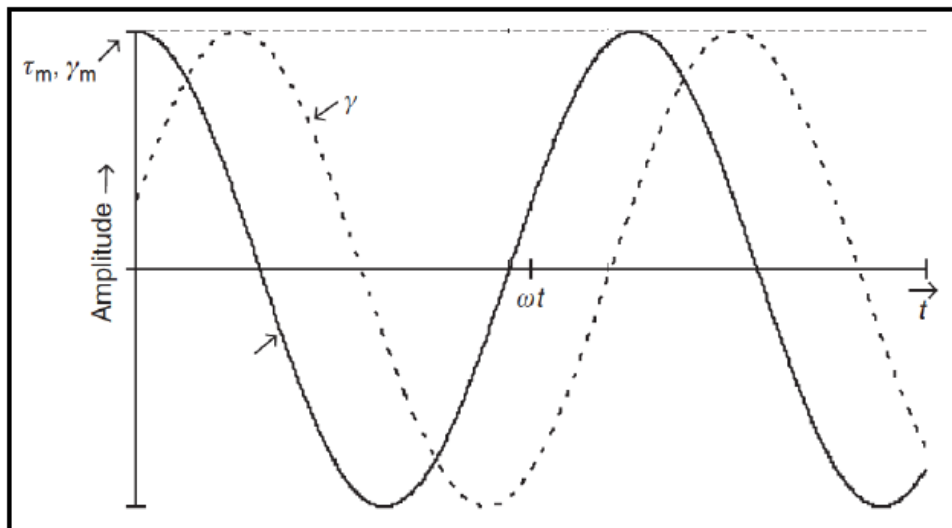


Figura 11 - Configuração de um teste oscilatório: entrada de uma amplitude de tensão.

Para garantir a observação dos regimes SAOS, LAOS e QL-LAOS, os testes foram realizados em quatro frequências de oscilação: 0,01 Hz, 0,1 Hz, 1 Hz e 10 Hz. Para

cada amostra de carbopol, um único teste foi realizado com uma amplitude de tensão em uma determinada frequência de oscilação.

3 RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados provenientes de cada experimento apresentado no Capítulo 2, iniciando com as curvas de fluxos, seguido pelo teste de bifurcação, testes de destruição e construção. Por fim, os resultados dos testes oscilatórios são apresentados.

3.1 CURVA DE FLUXO E BIFURCAÇÃO

Para avaliar a tensão limite de escoamento (TLE) do carbopol com as três concentrações (1%, 2% e 5%), foram realizadas curvas de fluxo que foram ajustadas com o modelo de Herschel-Bulkley pelo método de mínimos quadrados, como visualizado na Figura 12, apresentada em escala log-log, e a Tabela 1, que resume os valores ajustados de σ_y , n e K . A equação de Herschel-Bulkley é uma das mais utilizadas para representação de materiais com “*yield stress*” [6] e ajustou-se para as três concentrações de carbopol testadas, como também se verificou em outros trabalhos ([48], [56], [57] e [58]).

As tensões limite de escoamento ajustadas ao modelo foram 141 Pa, 225 Pa e 291 Pa para o carbopol com as concentrações de 1%, 3% e 5%, respectivamente. Quanto maior a concentração do carbopol, maior a tensão limite de escoamento, o que também foi observado em trabalhos como Piau [44] e Robert & Barnes [45].

Concentração do Carbopol	Tensão limite de escoamento (σ_y)	Índice de Power-Law (n)	Índice de Consistência
1%	141 Pa	0.3422	55.03 Pas
3%	225 Pa	0.40	90 Pas
5%	291 Pa	0.40	145 Pas

Tabela 1 - Resumo das variáveis ajustadas pelo modelo Herschel-Bulkley para as três concentrações do Carbopol.

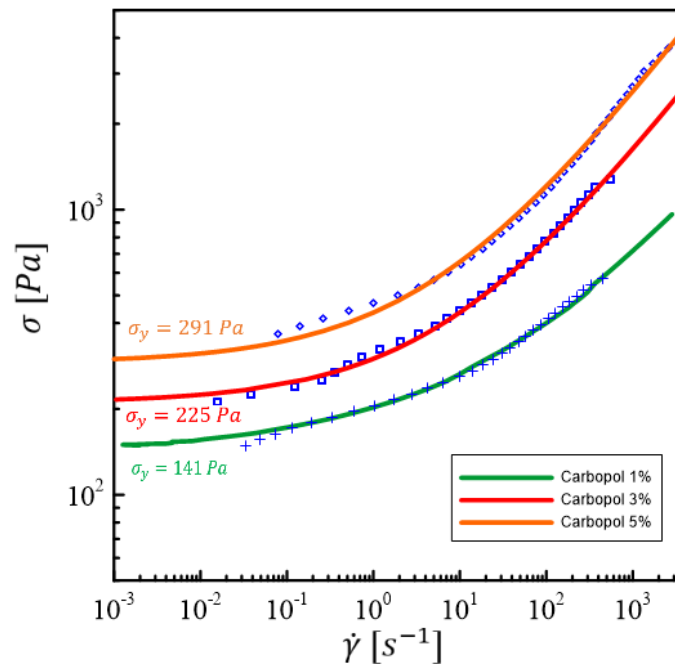


Figura 12 - Curvas de fluxos ajustas como modelo de Herschel-Bulkley para Carbopol de 1%, 2% e 5%.

Para validar as tensões limites de escoamento encontradas pelas curvas de fluxo, os resultados dos testes de bifurcação são demonstrados nas Figuras 13-15 para o carbopol de 1%, 3% e 5%, respectivamente. Como verificados por Thompson et al. [52], os valores provenientes das curvas de fluxo foram condizentes com os encontrados pela bifurcação de cada concentração de carbopol.

Para a concentração de 1%, que é expressa pela Figura 13, observa-se que das curvas de 110 Pa à 140 Pa, a taxa de cisalhamento não entrou em regime permanente e ainda está reduzindo com o tempo. Esse comportamento é drasticamente alterado na tensão de 142.5 Pa, que a partir desse valor, não só se estabiliza, mas apresenta um crescimento com o tempo. Por isso, conclui-se com esse teste, que a TLE se encontra entre 140 Pa e 142 Pa, onde as duas curvas respectivamente formam uma bifurcação, sendo totalmente condizente com o encontrado pela curva de fluxo (141 Pa).

É importante apontar que em patamareres de tensões de cisalhamento extremamente menores que a TLE, os pontos dessas curvas aparecem mais dispersos devido a aproximação da taxa de cisalhamento mínima lida pelo reômetro, como pode ser

observado principalmente pelas curvas de 110 Pa e 120 Pa da Figura 13. Esse comportamento também foi observado para as outras concentrações do carbopol.

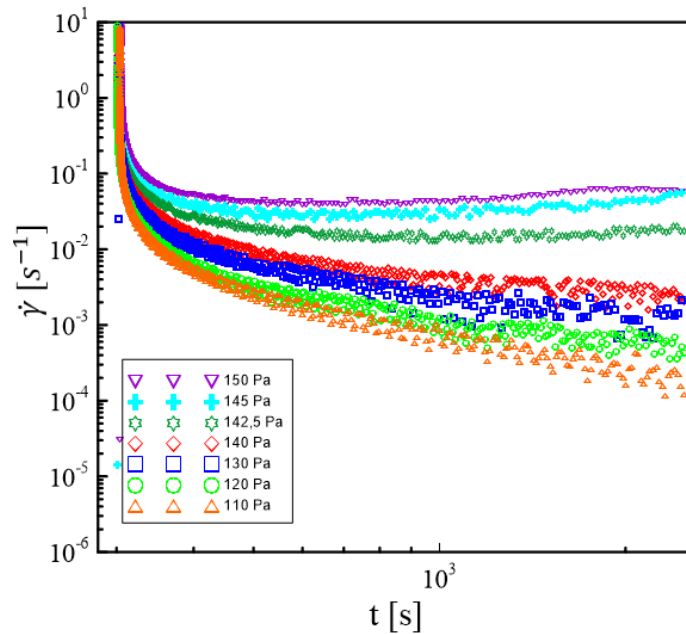


Figura 13 - Resultado do teste de bifurcação na concentração de 1% do Carbopol.

Para a concentração de 3% (Figura 14), a bifurcação não foi tão evidente como a primeira, porém vê-se uma mudança de comportamento das curvas entre as tensões de 235 Pa e 240 Pa. Para a curva de 235 Pa no final de 2000 segundos de teste, observa-se ainda uma redução da taxa de cisalhamento. Já a curva de 240 Pa apresenta uma leve estabilização, mostrando uma tendência de se tornar constante. O valor encontrado pela curva de fluxo nesse caso foi de 225 Pa, o que representa uma diferença em média de 5%, que ainda se encontra dentro de um nível aceitável.

Essa dificuldade de identificação da bifurcação para a concentração de 2000 segundos poderia ser reduzida caso o tempo de teste fosse maior. Assim, ver-se-ia mais claramente o regime permanente das curvas de patamares de tensão de cisalhamento acima da TLE. Isso não foi realizado para manter-se um padrão no tempo de teste para as três concentrações de carbopol utilizadas nos experimentos.

A dispersão dos pontos de patamares pequenos de tensão limite de escoamento não foi observada para essa concentração do carbopol, principalmente porque os valores experimentados não foram muito menores que a TLE.

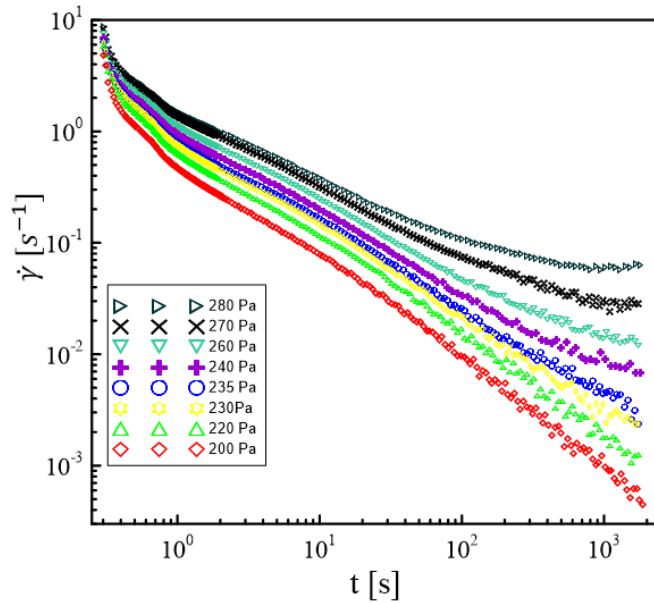


Figura 14 - Resultado do teste de bifurcação na concentração de 3% do Carbopol.

Em relação a concentração de 5% de carbopol, representada pela Figura 15, nota-se de forma clara a bifurcação entre as tensões de 290 Pa e 295 Pa, com as curvas apresentando um comportamento claramente distinto, o que também é condizente com o resultado encontrado pela curva de fluxo, com o valor de 291 Pa. Para o patamar de tensão de 150 Pa, os pontos medidos novamente apresentaram-se dispersos devido a uma diferença considerável em relação a TLE encontrada, semelhante ao observado para a concentração de 1%.

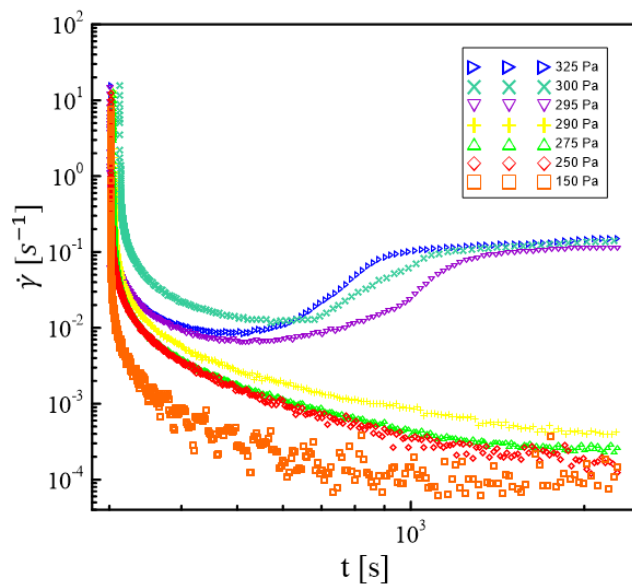


Figura 15 - Resultado do teste de bifurcação na concentração de 5% do Carbopol.

Definidos os valores de tensão limite de escoamento, o modelo constitutivo proposto por Mendes et al. [40] foi aplicado para cálculo da fluidez do material. Nessa primeira etapa, os dados das curvas de fluxo são transcritos de forma a observar a relação entre a fluidez de equilíbrio normalizada do material (ϕ_{eq}^*) e a razão entre a tensão atual e tensão limite de escoamento (σ/σ_y). Nesse caso, ϕ_{eq}^* é igual a ϕ_v^* , pois a curva de fluxo foi medida em regime permanente.

Esses dados foram ajustados através da Equação 29, tendo como parâmetros de ajustes a fluidez máxima ϕ_∞ e mínima ϕ_0 do material. Adicionalmente, foram utilizados o índice de Power-Law “n” e de consistência “K” ajustados pelo modelo de Herschel-Bulkley. A expressão $H(\sigma - \sigma_y)$ é a função *Heaviside* (ou função degrau) e é igual a 0 se $\sigma - \sigma_y < 0$ e 1 se $\sigma - \sigma_y > 0$.

$$\phi_{eq}^* = \frac{\left[\frac{1}{\sigma} \left(\frac{|\sigma - \sigma_y|}{K} \right)^{\frac{1}{n}} \right]}{(\phi_\infty - \phi_0) + \left[\frac{1}{\sigma} \left(\frac{|\sigma - \sigma_y|}{K} \right)^{\frac{1}{n}} \right]} H(\sigma - \sigma_y) \quad (29)$$

Os gráficos foram plotados com ϕ_{eq}^* nas ordenadas e (σ/σ_y) nas abscissas em escala log-log. As Figuras 16-18 representam o carbopol de 1%, 3% e 5% respectivamente. Considerou-se para as três concentrações de carbopol um valor de fluidez mínima $\phi_0 = 0$, ou seja, característica de materiais que possuem uma tensão limite de cisalhamento real, e não aparente. Adicionalmente, em relação a fluidez máxima ϕ_∞ , os valores ajustados foram 5.11 (Pa.s)^{-1} , 1.5 (Pa.s)^{-1} e 0.95 (Pa.s)^{-1} para as concentrações de 1%, 3% e 5%, respectivamente. Os resultados são condizentes, pois quanto maior a concentração do carbopol, maior sua tensão limite de escoamento e menos fluido (ou mais viscoso) ele será em uma determinada tensão de cisalhamento.

Observa-se também que para as três concentrações, os dados não alcançaram um estado totalmente desestruturado das microestruturas, onde $\phi_{eq}^* = 1$, destacado pelas linhas pontilhadas vermelhas. Isso é bem evidente pois só ocorreria se o estado de tensão fosse suficientemente alto para chegar no patamar newtoniano, o que não se observou através das curvas de fluxo da Figura 12.

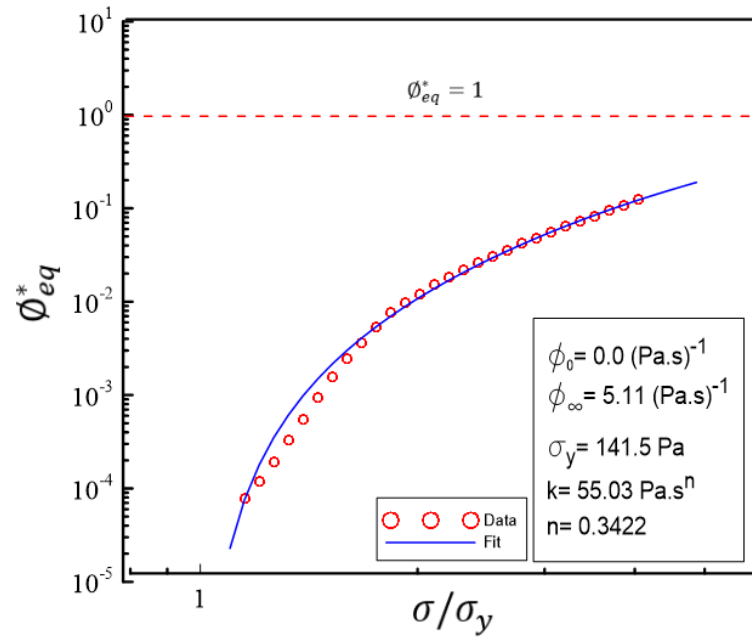


Figura 16 - Fluidez e equilíbrio como função da tensão de cisalhamento para carbopol 1%.

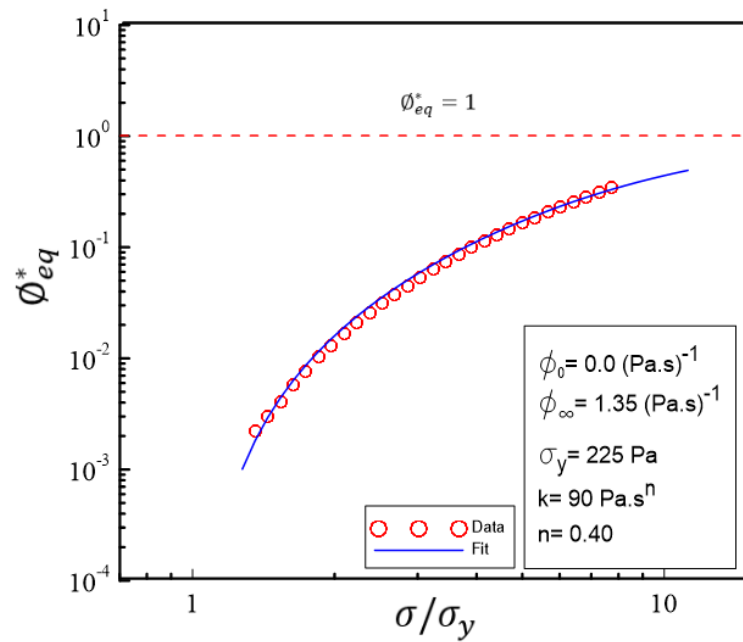


Figura 17 - Fluidez e equilíbrio como função da tensão de cisalhamento para carbopol 3%.

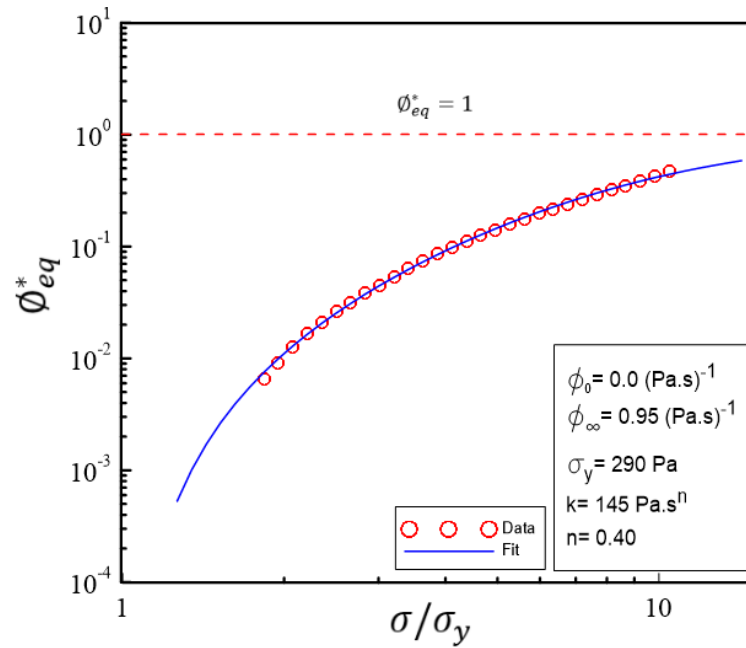


Figura 18 - Fluidez e equilíbrio como função da tensão de cisalhamento para carbopol 5%.

3.2 TESTE DE CONSTRUÇÃO

Como já explicitado no Capítulo 2, o teste de construção consiste inicialmente em submeter o material a um estado de tensão maior que a tensão limite de escoamento σ_y para que o material seja destruído e, atingido um patamar de equilíbrio da taxa de cisalhamento (ou fluidez de equilíbrio), a tensão de cisalhamento é drasticamente reduzida para um valor suficiente pequeno e menor que σ_y . Assim, o estado transiente de organização estrutural do fluido é reportado através da fluidez normalizada ϕ_v^* , observando sua redução até que se atinja um valor de equilíbrio, ou seja, ϕ_{eq}^* .

Seguindo novamente o estudo de Mendes et al. [40], os dados experimentais são dispostos através do lado esquerdo da Equação 30, fazendo-se o ajuste utilizando o lado direito dessa equação, em função de um tempo deslocado t/t_c , sendo A um parâmetro auxiliar de ajuste e t_c o tempo característico do processo de construção da microestrutura. Os parâmetros t_c e A foram ajustados através do método dos mínimos quadrados.

$$\frac{\phi_v^* - \phi_{eq}^*}{1 - \phi_{eq}^*} = A \exp(-t/t_c) \quad (30)$$

Os resultados do teste de construção são expostos nas Figuras 19-21. O parâmetro σ_i representa a tensão de cisalhamento inicial e σ_f a tensão de cisalhamento final. Observe que o valor de σ_f foi mantido o mesmo para as diferentes curvas em cada concentração do carbopol, com o propósito de verificar como o nível de organização inicialmente desestruturado afeta na construção do material. Como o objetivo aqui é analisar a construção do material, apenas o segundo patamar de tensão é mostrado [55].

O tempo de construção característico t_c foi ajustado para cada nível de tensão de cisalhamento. Foi tirada a média aritmética dos quatro níveis de tensão de cisalhamento para cada concentração do carbopol, sendo igual a 111.25 seg, 24 seg e 41.75 seg para o Carbopol de 1%, 3% e 5%, respectivamente.

Pode ser observado também que a maneira que os dados foram apresentados, $(\phi_v^* - \phi_{eq}^*) / (1 - \phi_{eq}^*)$, nada mais é do que ϕ_v^* , pois o nível de estruturação ou (fluidez equilíbrio do material) está indo para o valor nulo ($\phi_{eq}^* = 0$), enquanto o material atinge o regime permanente.

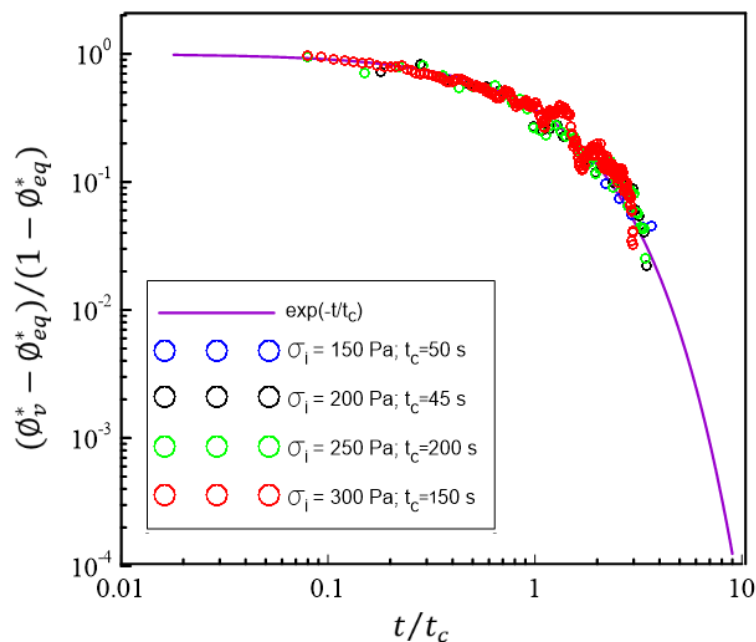


Figura 19 - Resultados do experimento de construção para Carbopol 1% com σ_f igual a 50 Pa.

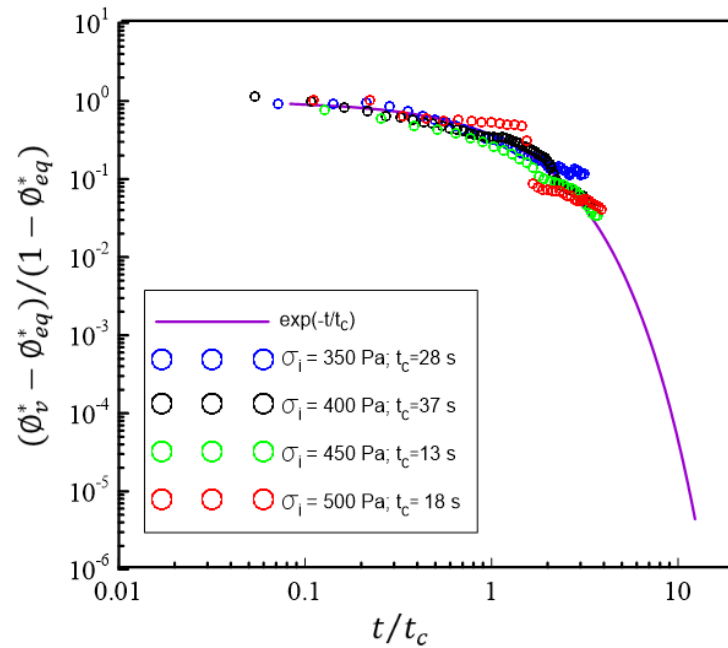


Figura 20 - Resultados do experimento de construção para Carbopol 3% com σ_f igual a 100 Pa.

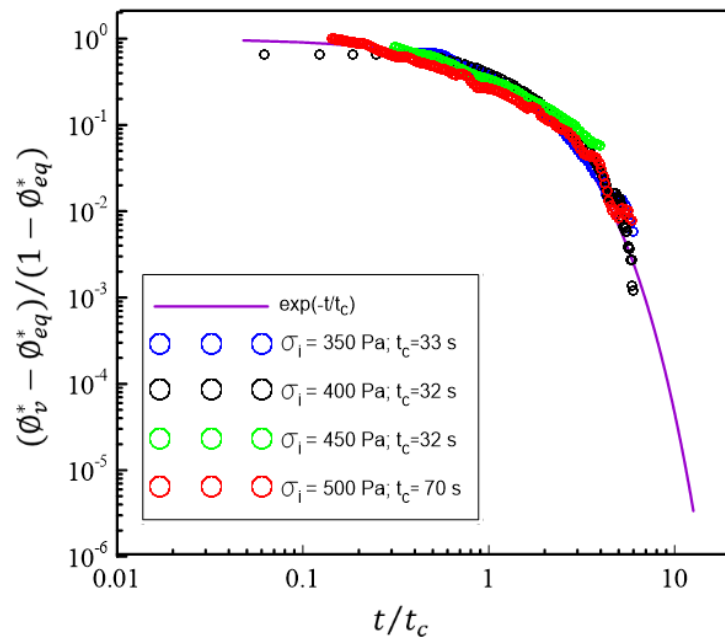


Figura 21 - Resultados do experimento de construção para Carbopol 5% com σ_f igual a 100 Pa

Conclui-se que através do tempo característico t_c , que as três soluções de carbopol testadas são tixotrópicas e a evolução da fluidez quando o material está em construção é bem representada pelo modelo proposto por Mendes et al. [40], sendo que a Equação 28 torna-se a Equação 31. Nesse caso, é fácil observar que t_c é o

tempo característico da tixotropia e se seu valor for nulo, a função tende ao infinito e o material não apresenta nenhuma tixotropia.

$$f(\phi_{eq}^*(\sigma), \phi_v^*) = -\frac{\phi_v^* - \phi_{eq}^*}{t_c}, \quad \phi_{eq}^* \leq \phi_v^* \leq 1 \quad (31)$$

3.3 TESTE DE DESTRUIÇÃO

Da mesma maneira como no teste de construção, através do teste de destruição é possível observar como um fluido se comporta quando passa de um estado totalmente estruturado, nesse caso, quando $\phi_{eq}^* = 0$, para um estado microestrutural desestruturado. Por isso, o primeiro patamar de tensão encontra-se abaixo de σ_y , seguido de um aumento drástico para um valor acima de σ_y . É então reportado o aumento da taxa de cisalhamento e consequentemente, do valor ϕ_v^* .

Seguindo a metodologia de Mendes et al [40], o modelo para ajuste do crescimento de ϕ_v^* com o tempo é apresentado na Equação 32. As variáveis s e t_a representam respectivamente, um parâmetro positivo dependente do estado estrutural de equilíbrio (ϕ_{eq}^*) e o tempo de avalanche, também dependente de ϕ_{eq}^* . O parâmetro t_a fisicamente é representado pelo tempo de resposta do material para começar o processo de desestruturação.

$$\phi_v^*(t) = \left(\phi_{eq}^* + \frac{\phi_0}{\phi_\infty - \phi_0} \right) \frac{t^s}{t_a^s + t^s} - \frac{\phi_0}{\phi_\infty - \phi_0} \quad (32)$$

Os resultados do teste de destruição são demonstrados nas Figuras 22-30. Novamente, o parâmetro σ_i representa a tensão de cisalhamento inicial e σ_f a tensão de cisalhamento final. Observando a Figura 22, Figura 23 e Figura 24 para o carbopol de 1%, 3% e 5% respectivamente, nota-se que o ajuste da Equação 32 adequou-se aos pontos medidos, principalmente para valores altos de tensão de cisalhamento final σ_f . Para valores de σ_f muito próximos de σ_y , como é o caso da curva de 150 Pa da Figura 22, a Equação 32 não apresenta um bom ajuste e por isso concluiu-se que possivelmente não é adequada para valores para níveis de tensão próximas de σ_y .

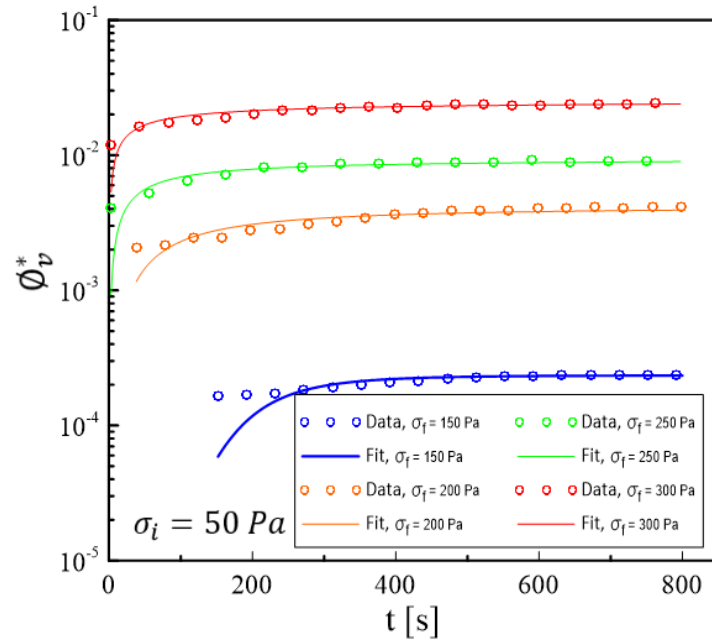


Figura 22 - Resultado do teste de destruição para Carbopol de 1%.

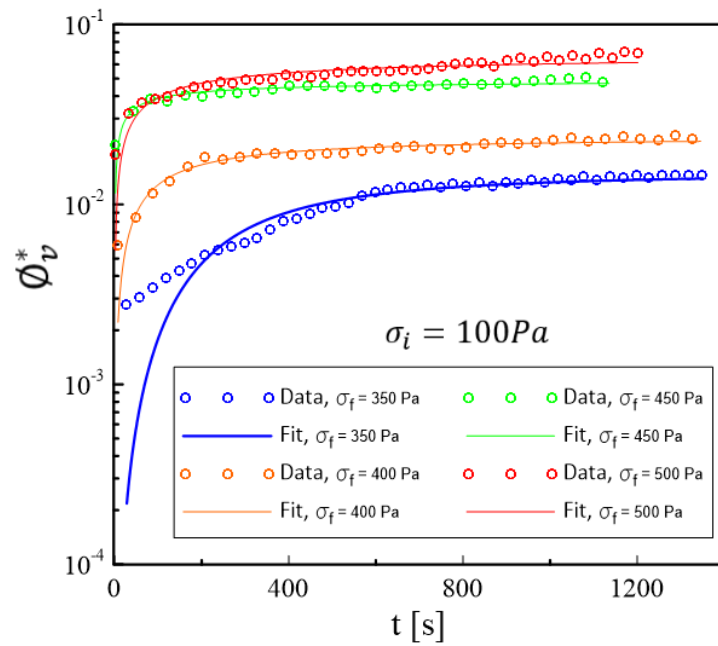


Figura 23 - Resultado do teste de destruição para Carbopol de 3%.

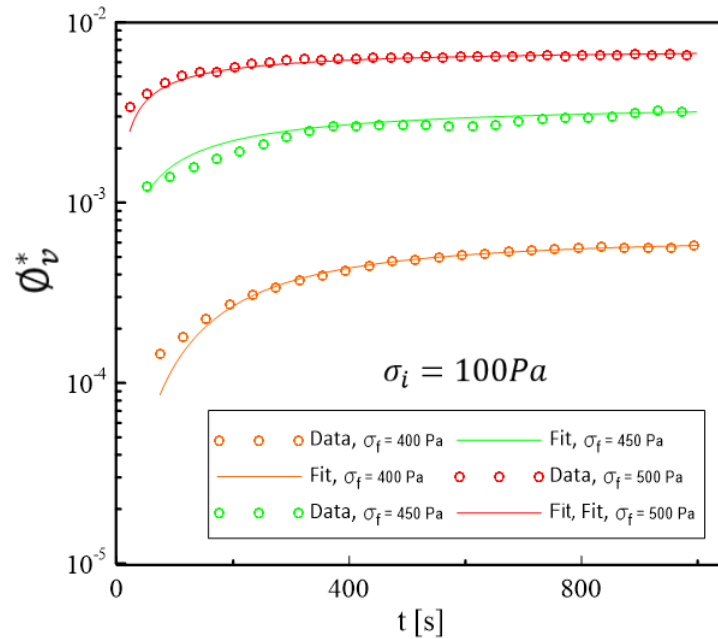


Figura 24 - Resultado do teste de destruição para Carbopol de 5%.

Observando o tempo de avalanche t_a através da Figura 25 (Carbopol 1%), Figura 26 (Carbopol de 3%) e Figura 27 (Carbopol de 5%), o comportamento é identificado pelo destaque feito por Mendes et al [40], pois em $\phi_{eq}^* = 1$, a mudança microestrutural é instantânea e $t_a=0$, ou seja, o material não é tixotrópico. Caso os experimentos fossem realizados com tensões finais extremamente altas, possivelmente o valor de t_a aproximaria mais do valor nulo, de acordo também com a equação ajustada para cada concentração de carbopol.

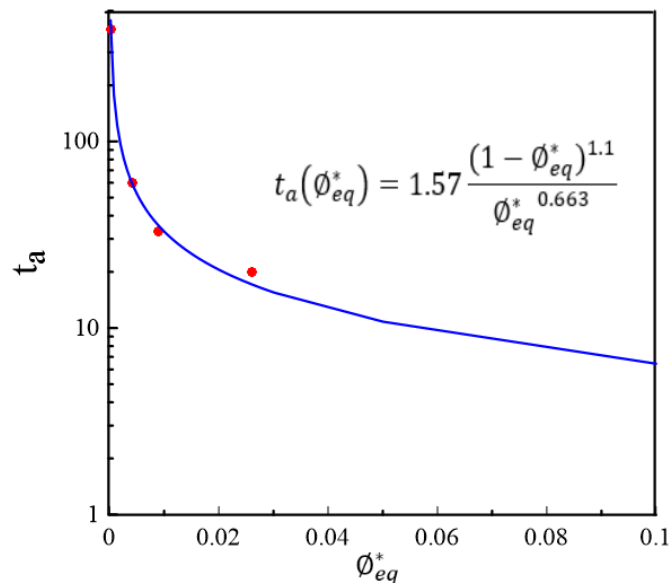


Figura 25 - Tempo de avalanche para Carbopol de 1%.

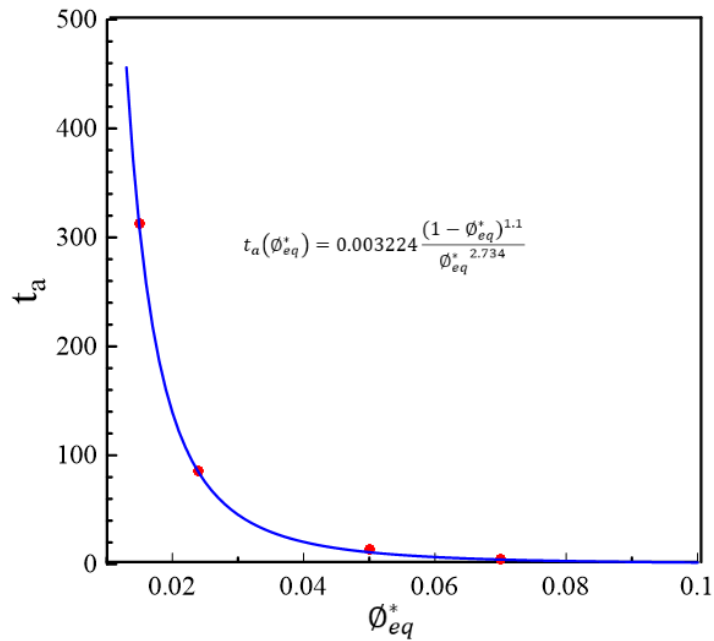


Figura 26 - Tempo de avalanche para Carbopol de 3%.

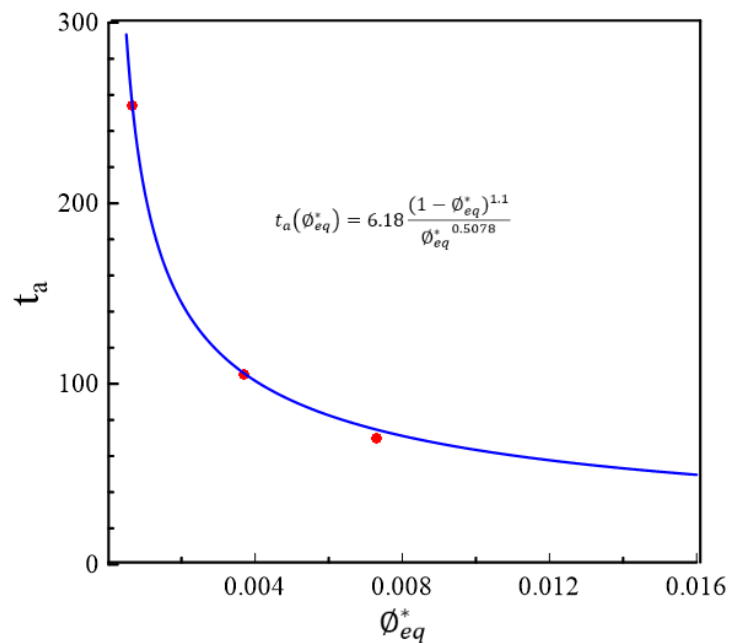


Figura 27 - Tempo de avalanche para Carbopol de 5%.

O expoente s também apresentou mesmo comportamento para as três concentrações, indo para um valor constante quando ϕ_{eq}^* aproxima-se de 1, como visualizado através da Figura 28, Figura 29 e Figura 30. Uma equação foi ajustada para o parâmetro s em cada concentração do carbopol, onde pode se observar o valor constante, como por exemplo para o carbopol de 1%, com s tendendo a 0.5.

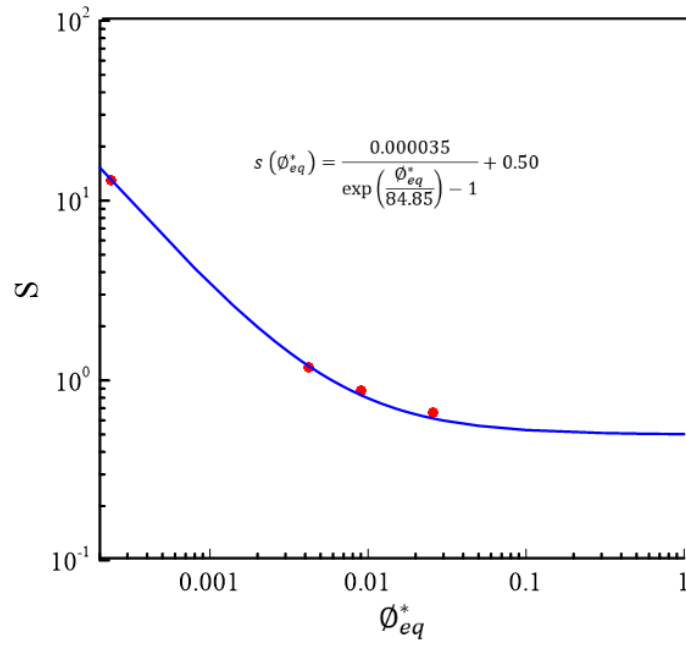


Figura 28 - Expoente s para Carbopol de 1%.

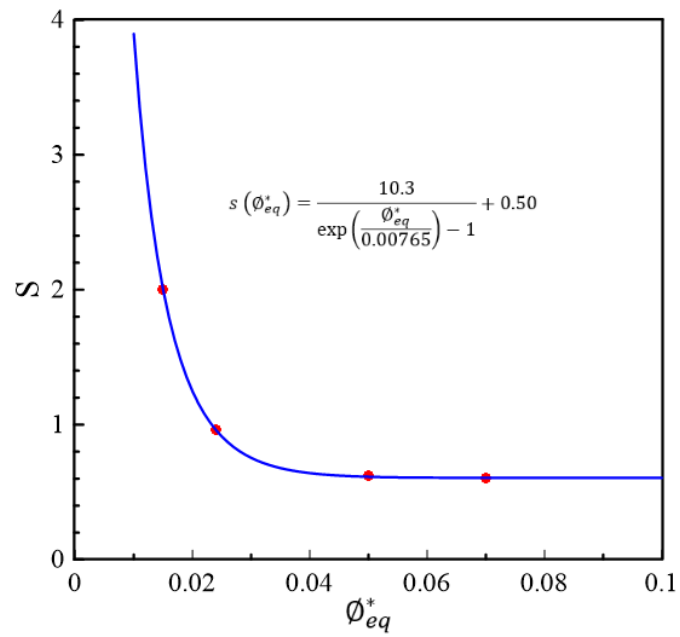


Figura 29 - Expoente s para Carbopol de 3%.

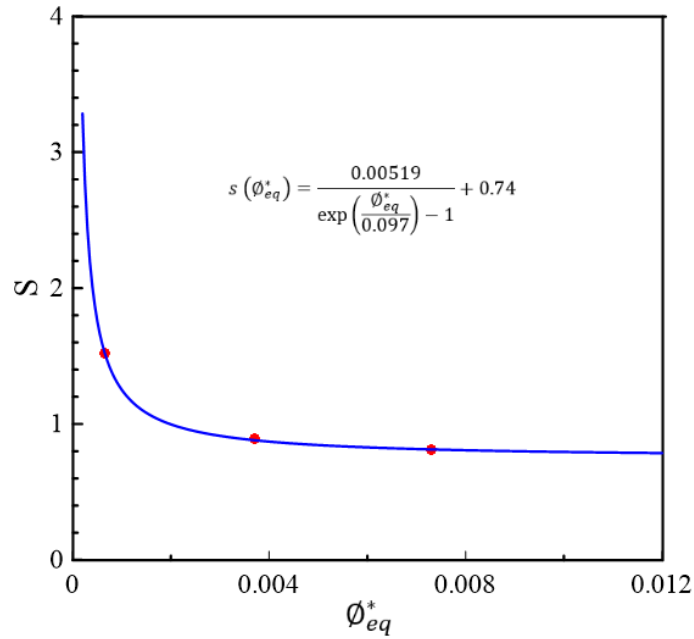


Figura 30 - Expoente s para Carbopol de 5%.

Igualmente como no teste de construção, a Equação 28 para o teste de destruição é representada pela Equação 33, de forma já simplificada pois ϕ_0 foi considerado nulo para as concentrações de carbopol testadas. O carbopol para as três concentrações, da mesma forma como no teste de construção, apresentou tixotropia e a evolução do estado microestrutural adequou-se ao modelo de Mendes (2018).

$$f(\phi_{eq}^*(\sigma), \phi_v^*) = \frac{s}{t_a \phi_v^*} (\phi_{eq}^* - \phi_v^*)^{\frac{s+1}{s}} \phi_v^{*\frac{s-1}{s}}, \quad 0 \leq \phi_v^* \leq \phi_{eq}^* \quad (33)$$

Os resultados obtidos dos testes de construção e destruição são então representados através de uma só função, Equação 34, que representa a equação da evolução da microestrutura, com a destruição para o intervalo $0 \leq \phi_v^* \leq \phi_{eq}^*$ e a construção para o intervalo $\phi_{eq}^* \leq \phi_v^* \leq 1$. É interessante notar que essa função depende do estado de tensão atual do material $\sigma(t)$ e que deve ser consistente para cada tipo de material testado.

$$f(\phi_{eq}^*(\sigma), \phi_v^*) = \begin{cases} \frac{s}{t_a \phi_v^*} (\phi_{eq}^* - \phi_v^*)^{\frac{s+1}{s}} \phi_v^{*\frac{s-1}{s}}, & 0 \leq \phi_v^* \leq \phi_{eq}^* \\ -\frac{\phi_v^* - \phi_{eq}^*}{t_c}, & \phi_{eq}^* \leq \phi_v^* \leq 1 \end{cases}$$

3.4 TESTES DE OSCILAÇÃO

Os resultados dos testes oscilatórios são divididos em três partes: relações entre os harmônicos, curvas Lissajous Viscosa e varredura de frequência.

Em relação a primeira etapa, para cada teste realizado, foi reportado um valor para a intensidade do terceiro harmônico $I_{3/1}$ e a do quinto harmônio $I_{5/1}$ em relação ao primeiro harmônico. Todos os pontos que representam diferentes frequências de oscilações e amplitudes de tensão são apresentados através de gráficos, demonstradas nas Figuras 31-33 para as respectivas concentrações de carbopol (1%, 3% e 5%). A resposta viscoelástica linear foi identificada para valores de $I_{3/1}$ menores que 3% [13], sendo que para valores maiores o regime foi considerado não linear.

Observa-se então que para as três concentrações de carbopol, quanto menor a amplitude de tensão, menor o valor de $I_{3/1}$, principalmente para patamares que estão abaixo da TLE. Para patamares de amplitude de tensão maiores que a TLE, o valor da relação $I_{3/1}$ demonstrou-se maior que os 3% em baixas frequências. A intensidade do terceiro harmônico para altos patamares de tensão de cisalhamento é reduzida com o aumento da frequência de oscilação, chegando a valores abaixo de 3% para 1Hz e 10Hz.

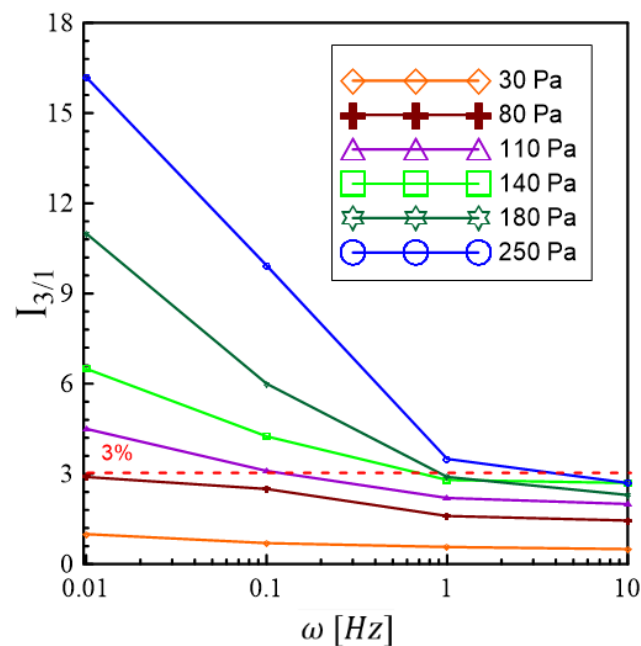


Figura 31 - Relação do terceiro harmônico com o primeiro harmônico para carbopol de 1% de TLE igual 141 Pa.

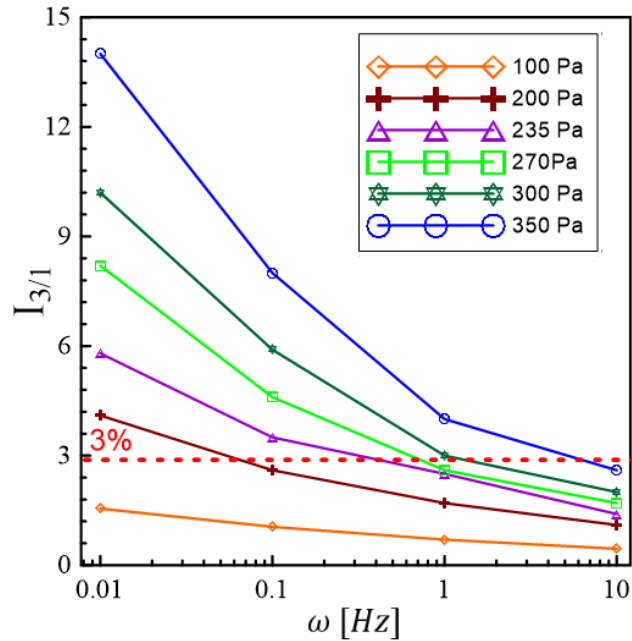


Figura 32 - Relação do terceiro harmônico com o primeiro harmônico para carbopol de 3% de TLE igual 225 Pa.

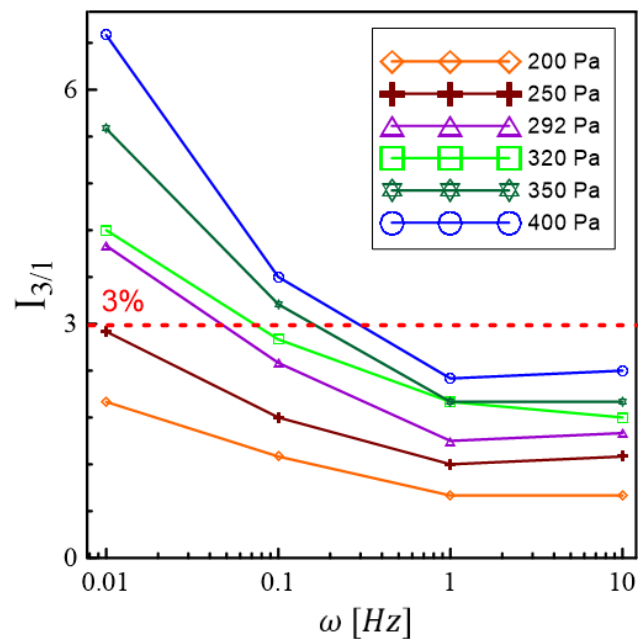


Figura 33 - Relação do terceiro harmônico com o primeiro harmônico para carbopol de 5% de TLE igual 291 Pa.

É interessante notar nas figuras anteriores (31-33) que a queda mais acentuada da intensidade do terceiro harmônico ocorre para altos patamares de tensão, sendo que para valores abaixo da TLE, a diferença não é tão grande. Isso pode ser explicado pois em baixas frequências e valores de amplitude de tensão acima da TLE, a escala

de tempo do teste é suficiente para o material ser destruído e construído no ciclo de oscilação, apresentando altas intensidades de $I_{3/1}$. Quando a frequência é incrementada para valores maiores, as microestruturas do material não têm tempo suficiente para destruírem e construírem dentro do ciclo oscilatório, estando a resposta na mesma frequência que o sinal de entrada e conseqüentemente, baixas intensidades de $I_{3/1}$. Quando as amplitudes de tensão estão abaixo da TLE, para baixas ou altas frequências de oscilação, o material não se desestrutura e por isso, a intensidade de $I_{3/1}$ não varia tanto igual para altas amplitudes de tensão.

Adicionalmente ao terceiro harmônico, a relação entre o quinto harmônico e primeiro é analisada através das Figuras 34-36 para as concentrações de carbopol de 1%, 3% e 5%. Percebe-se comportamento similar ao terceiro harmônico, ou seja, quanto maior a frequência de oscilação, menor a intensidade de $I_{5/1}$.

Apesar da redução da intensidade do quinto harmônico com o aumento da frequência, não foi possível estabelecer um valor limite exato da relação do quinto harmônico que permitisse diferenciar a resposta linear da não linear. Observando a Figura 34 (carbopol de 1%), nota-se que as curvas de patamares de tensão menores que a TLE possui valores de $I_{5/1}$ abaixo de 1% para todas as frequências. Para as curvas de amplitude de tensão acima da TLE, os valores de $I_{5/1}$ para pequenas frequências estão acima de 1% e abaixo para maiores frequências, exceto para a curva de 180 Pa (que poderia ser considerada um erro de medição). Por isso, se fosse considerar apenas a concentração de 1% de carbopol, poderia se dizer que para valores de $I_{5/1}$ menores que 1%, a resposta da oscilação é linear.

Porém, o comportamento identificado para a concentração de 1% do carbopol é um pouco diferente daqueles observados para as concentrações de 3% e 5%. Observa-se então através da Figura 35 (carbopol 3%) e Figura 36 (carbopol 5%), que praticamente para todos os patamares de tensão na frequência de 0.01 Hz, o valor de $I_{5/1}$ é muito próximo de 1%, até mesmo para altas tensões. Ou seja, a diferença de $I_{5/1}$ foi muito pequena para baixas e altas amplitudes de tensão nessas concentrações de carbopol, não podendo estabelecer o valor de 1% com considerável grau de certeza para diferenciar a resposta linear da não linear. Mesmo assim, para frequências maiores que 0.1 Hz, o valor de $I_{5/1}$ é reduzido para valores menores que 1%, servindo como um limite médio para diferenciação das respostas viscoelásticas.

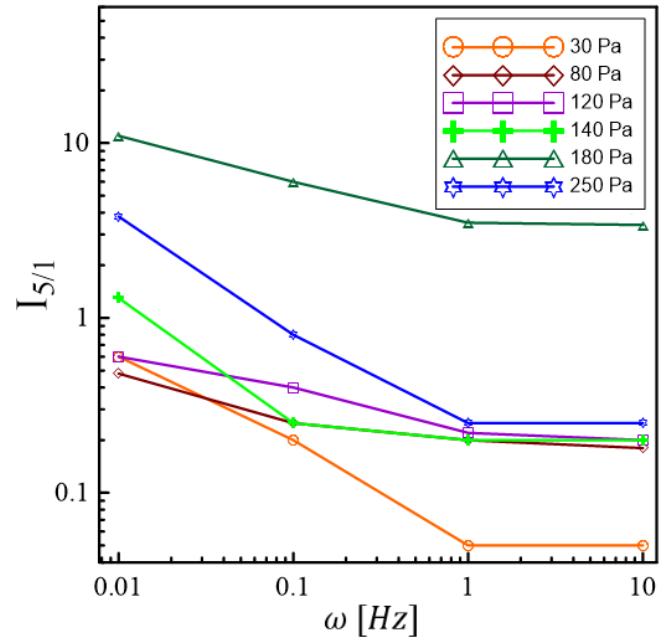


Figura 34 - Relação do quinto harmônico com o primeiro harmônico para carbopol de 1% de TLE igual 141 Pa.

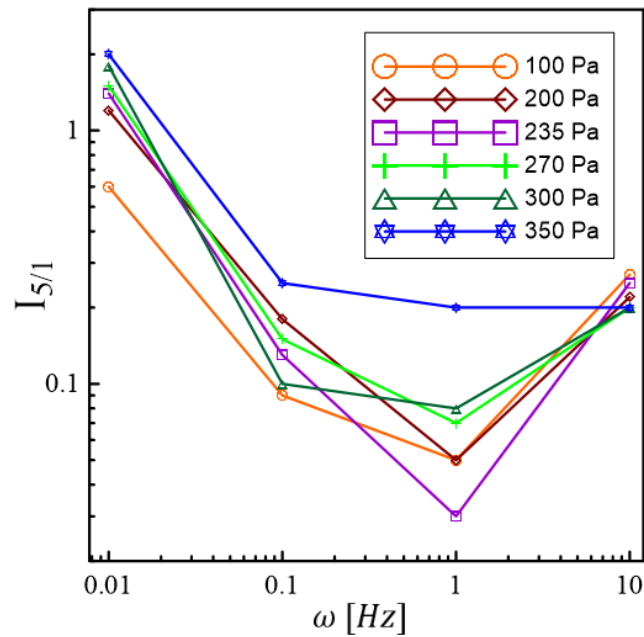


Figura 35 - Relação do quinto harmônico com o primeiro harmônico para carbopol de 3%.

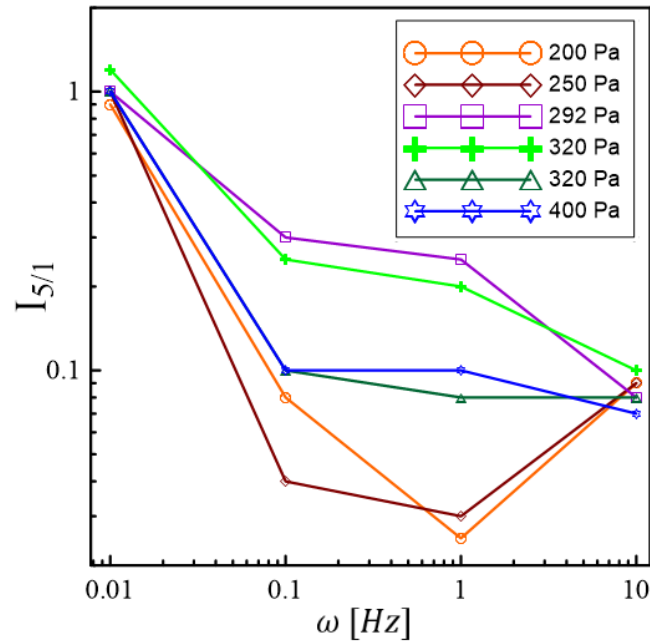


Figura 36 - Relação do quinto harmônico com o primeiro harmônico para carbopol de 5%.

Todos os testes de oscilação realizados foram então ilustrados através das curvas Lissajous Viscosas, que são representadas graficamente pelo ciclo fechado entre a tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento, como demonstrado pelo exemplo da Figura 37. Quando o ciclo forma uma elipse, o material encontra-se em uma região de resposta linear, e não elipse, apresenta uma resposta não linear.

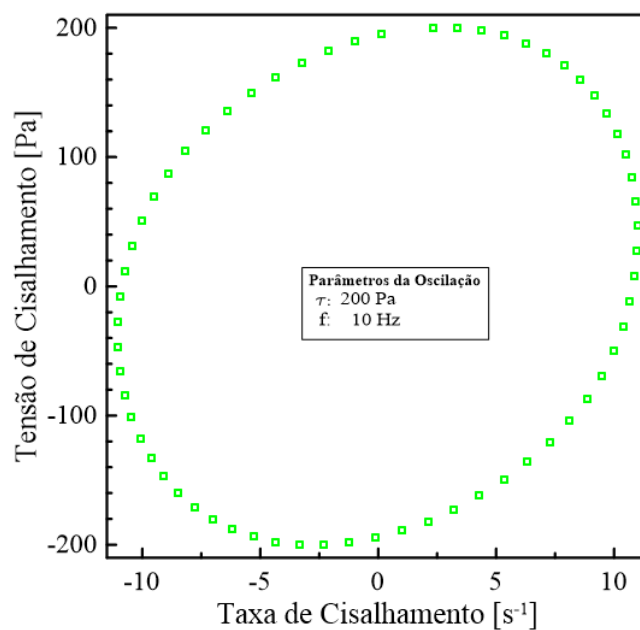


Figura 37 - Exemplo de curva Lissajous de formato elíptico para um teste de oscilação.

Utilizando os resultados encontrados da razão entre o terceiro harmônico e o primeiro, todas as curvas Lissajous viscosas são apresentadas através da Figura 38, Figura 39 e Figura 40 para o carbopol com concentrações de 1%, 3% e 5% respectivamente, sumarizadas pelo Diagrama Pipkin [59], que permite identificar as respostas lineares e não lineares, bem como os regimes SAOS, LAOS e QL-LAOS. As curvas Lissajous Viscosas foram coloridas por verde, azul e vermelho de acordo com os valores da relação $I_{3/1}$ analisados anteriormente. As curvas verdes são representadas por $I_{3/1} \leq 3\%$ em uma amplitude tensão menor que σ_y , as vermelhas por $I_{3/1} > 3\%$ e azuis por $I_{3/1} \leq 3\%$. O eixo das ordenadas representam a amplitude de tensão de cisalhamento σ_m para cada Lissajous Viscosa e, o eixo das abscissas, a frequência de oscilação ω do teste.

Através dos diagramas, percebe-se a resposta não-linear da viscoelasticidade em pequenas frequências (0,01 Hz e 0,1 Hz) para tensões cisalhantes próximas e acima da tensão limite de escoamento para cada carbopol, caracterizado pelo regime LAOS, pela cor vermelha das curvas Lissajous.

A resposta linear é observada para as curvas Lissajous de cor verde com pequenas amplitudes de tensão cisalhante, por exemplo, 30 Pa e 80 Pa na Figura 38, 100 Pa e 200 Pa pela Figura 39 e 200 Pa e 250 Pa pela Figura 40, caracterizando o regime SAOS. Esses resultados estão de acordos com os verificados na literatura ([28], [13], [22], [60] e [61]).

O regime QL-LAOS é principalmente observado nas curvas de cor azul, de amplitudes tensões limites de cisalhamento maiores que σ_y e altas frequências (1 Hz e 10 Hz), tomando como exemplo os patamares e tensão de 180 Pa e 250 Pa para o carbopol de concentração 1% (Figura 38), 270 Pa, 300 Pa e 350 Pa para a concentração de 3% (Figura 39) e 320 Pa, 350 Pa e 400 Pa para a concentração de 5% (Figura 40).

Observando então os Diagramas de Pipkin e a relação entre o terceiro e primeiro harmônico para cada concentração do carbopol, confirma-se o que já era previamente esperado [28] [13], que com o aumento da frequência de oscilação, o valor de $I_{3/1}$ reduz-se chegando em a um nível que permite que o modelo de Jeffreys possa ser aplicado para caracterizar as propriedades do carbopol.

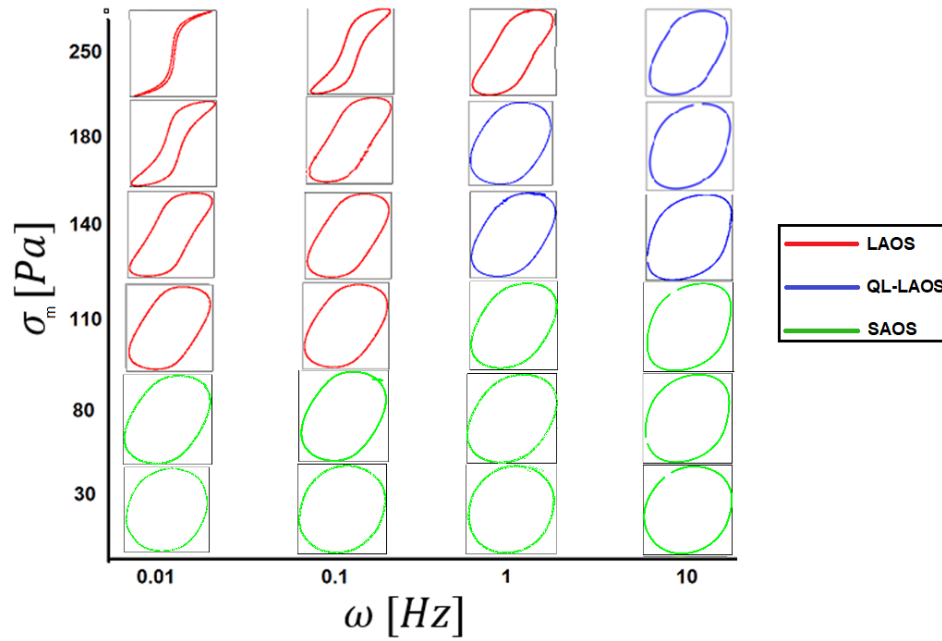


Figura 38 - Diagrama de Pipkin para Carbopol de 1% de σ_y igual a 141 Pa, em que cada gráfico apresenta tensão de cisalhamento nas ordenadas e taxa de cisalhamento nas abscissas.

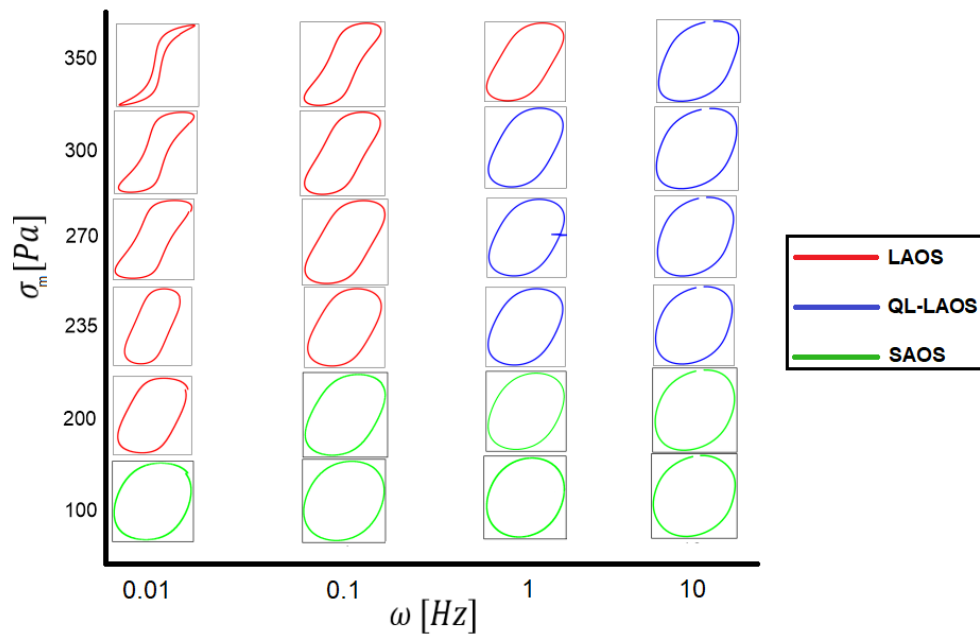


Figura 39 - Diagrama de Pipkin para Carbopol de 3% de σ_y igual a 225 Pa, em que cada gráfico apresenta tensão de cisalhamento nas ordenadas e taxa de cisalhamento nas abscissas.

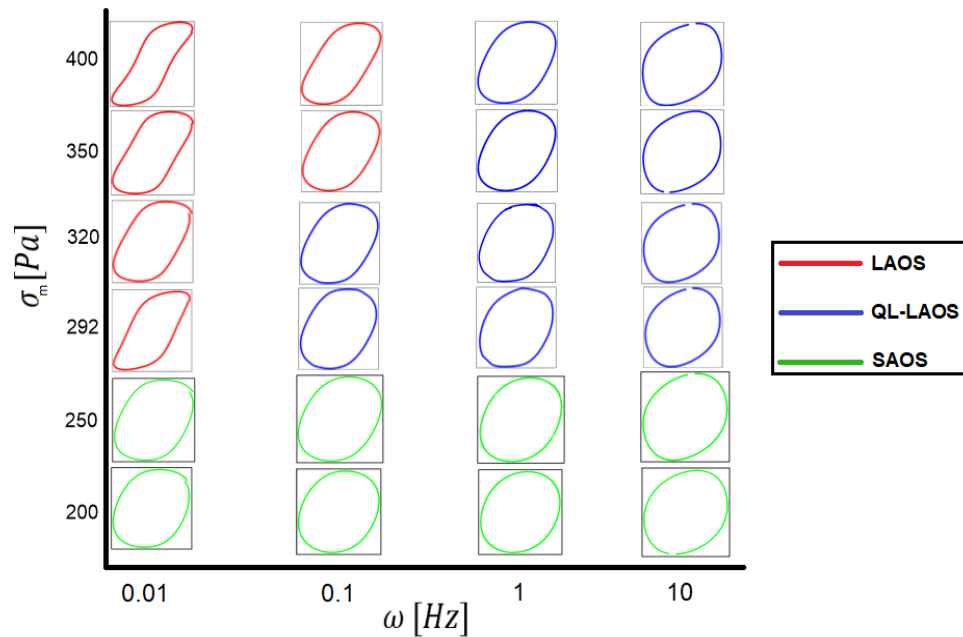


Figura 40 - Diagrama de Pipkin para Carbopol de 5% de σ_y igual a 291 Pa, em que cada gráfico apresenta tensão de cisalhamento nas ordenadas e taxa de cisalhamento nas abscissas.

Através dos testes de oscilação, foi reportado também para cada uma das tensões de cisalhamento em determinada frequência, a conformidade de armazenamento ($1/J'$) e conformidade de perda ($1/J''$). Os parâmetros elásticos e viscosos são expostos nas Figuras 41-43 para as concentrações de carbopol de 1%, 3% e 5%, respectivamente. Os resultados foram reportados como um teste de varredura da frequência, porém tendo como objetivo principal averiguar a predominância dos efeitos elásticos e viscosos nas diferentes concentrações de carbopol.

É observado que comparando-se o parâmetro elástico com o viscoso, as curvas $1/J''$ estão acima das curvas $1/J'$ para valores iguais de amplitude de tensão de cisalhamento. Isso significa que para as três concentrações da solução de carbopol testadas, as propriedades viscosas predominam-se sobre as propriedades elásticas.

As únicas exceções da análise anterior estão nos pontos de baixa frequências (0,01 Hz e 0,1 Hz) para as curvas que a amplitude de tensão está acima da tensão limite de escoamento. Por exemplo, na Figura 41, para o carbopol 1%, essas exceções são observadas para as curvas de amplitude de tensão de 180 Pa, 220 Pa e 250 Pa em que os efeitos elásticos se predominam sobre os viscosos nas frequências de 0,1 Hz e 0,01 Hz. O mesmo é observado na Figura 42 (carbopol 3%) para a frequência de 0,01 Hz e amplitudes de tensão de 270 Pa, 300 Pa e 320 Pa; e Figura 43 (carbopol

5%) para frequência de 0,01 Hz na amplitude de tensão de 400 Pa. Essas exceções confirmam que quanto maior a concentração da solução de carbopol, maior os efeitos viscosos, pois o número de pontos em que os efeitos elásticos se predominaram foi decrescendo com o aumento da concentração do carbopol.

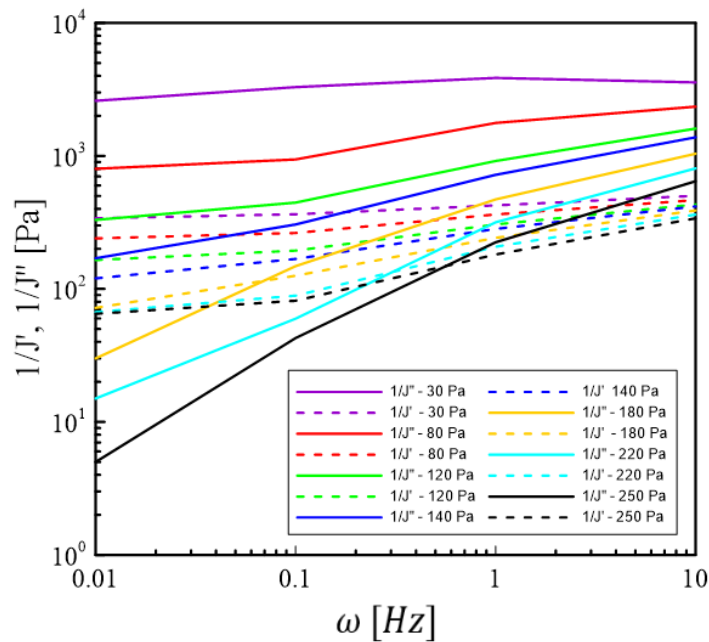


Figura 41 - Análise dos parâmetros elásticos e viscosos do Carbopol de concentração 1%.

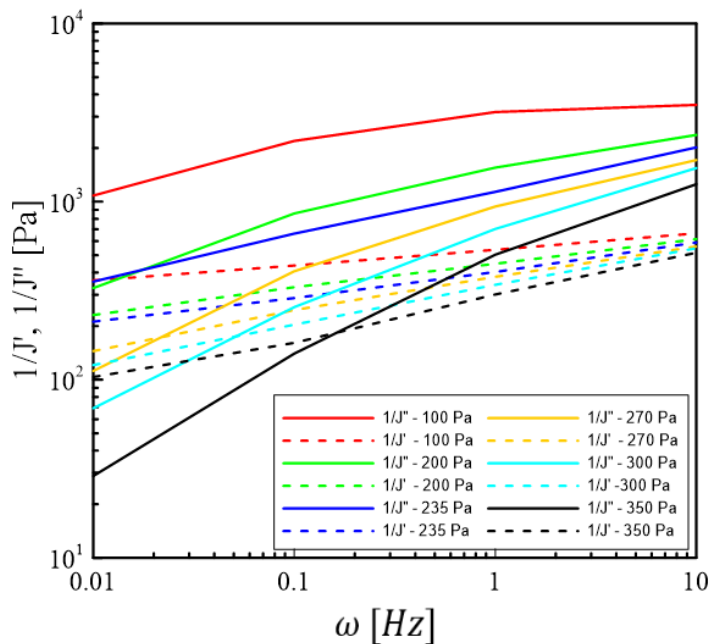


Figura 42 - Análise dos parâmetros elásticos e viscosos do Carbopol de concentração 3%.

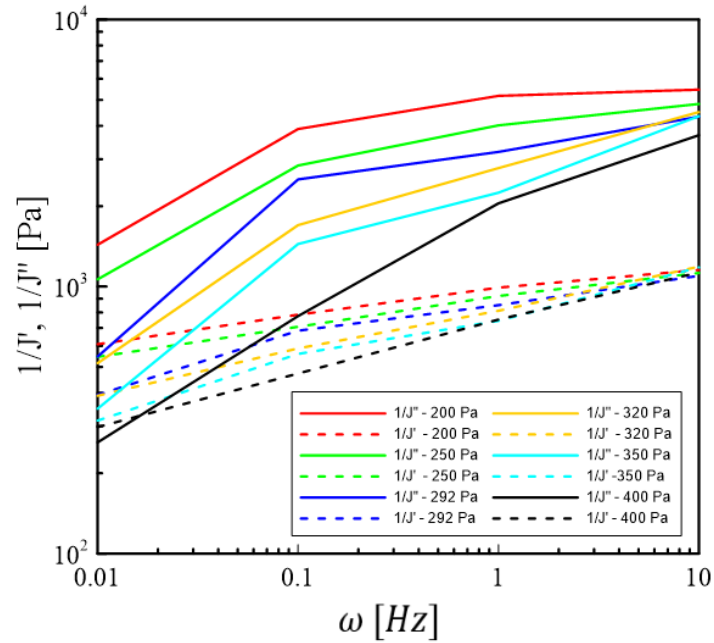


Figura 43 - Análise dos parâmetros elásticos e viscosos do Carbopol de concentração 5%.

Por fim, verifica-se que todas as curvas nas Figuras 41-32 foram reduzindo a inclinação com o aumento da frequência, ou seja, os parâmetros $1/J'$ e $1/J''$ tendem a ir para um patamar constante, confirmando um comportamento próximo da viscoelasticidade linear, o que é coerente com o regime de QL-LAOS.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho tratou de uma abordagem experimental para analisar o comportamento de materiais elastoviscopoplástico com efeitos tixotrópicos através de testes oscilatórios e testes não oscilatórios. O fluido de teste utilizado nos experimentos foi uma solução polimérica de carbopol em três concentrações: 1%, 3% e 5%. Toda a caracterização do material foi realizada em um reômetro controlado por tensão utilizando geometrias de placas planas ranhuradas para inibir deslizamento.

Com o propósito de caracterizar os materiais em relação a suas propriedades elastoviscopoplásticas, inicialmente foram realizados testes de curvas de fluxo e testes de bifurcação com intuito de medir exatamente a tensão limite de escoamento de cada concentração das soluções poliméricas. Os valores encontrados foram 141 Pa, 225 Pa e 291 Pa para as concentrações de 1%, 3% e 5% respectivamente. Com os respectivos dados do teste da curva de fluxo, foi possível calcular a fluidez dos fluidos, destacando-se principalmente por adotar um valor nulo para a fluidez mínima, o que significa que foi considerado uma tensão limite de cisalhamento real, e não a aparente.

De posse dos dados de fluidez mínima e máxima, foram realizados experimentos que tinham como principal objetivo analisar as mudanças microestruturais, observando como o fluido se comportava ao partir de um estado totalmente estruturado para um estado desestruturado (teste de destruição) ou de um estado desestruturado para um totalmente estruturado (teste de construção). A evolução da taxa de cisalhamento para ambos os testes era reportada até que se atingisse o regime permanente. Os resultados desses testes foram interpretados de acordo o estudo feito por Mendes et al. [40], validando o modelo constitutivo proposto por eles através dos resultados dos testes não oscilatórios, permitindo então um entendimento de como um fluido com características plásticas, elástica, viscosas e tixotrópicas se comporta quando é submetido a um estado de deformação.

Experimentos oscilatórios foram realizados para caracterizar as propriedades viscosas e elásticas através do regime do QL-LAOS. Verificou-se através dos diagramas Lissajous Viscosos, o regime SAOS para baixas amplitudes de tensão de cisalhamento e LAOS para altas amplitudes. Quando o material era submetido a altas amplitudes de tensões de cisalhamento em altas frequências, entrou-se no regime

QL-LAOS e a viscoelasticidade linear era confirmada, permitindo que o material fosse representado por exemplo, pelo modelo de Maxwell.

Essas conclusões para os testes oscilatórios foram principalmente tomadas analisando a razão do terceiro harmônico com o primeiro de uma Transformada de Fourier, que se adequou muito bem a estudos já existentes na literatura. O comportamento de $I_{5/1}$ assemelhou-se com $I_{3/1}$ com algumas divergências, não possibilitando uma identificação precisa das respostas lineares das não lineares. Porém, foi possível identificar os valores de $I_{5/1}$ menores que 1% são compatíveis com os valores de $I_{3/1}$ menores que 3%, que se encontram na região de resposta linear da viscoelasticidade.

Assim, parâmetros elásticos e viscosos foram analisados através de curvas semelhantes a uma varredura de amplitudes de frequência de oscilação, concluindo que as três concentrações da solução de carbopol comportaram-se basicamente como um líquido viscoso em face de um estado de deformação. Adicionalmente, verificou-se o regime de QL-LAOS quando os parâmetros $1/J'$ e $1/J''$ tenderam para um valor constante com o aumento da frequência de oscilação.

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho que foi desenvolvido focou principalmente em uma abordagem experimental, gerando uma série de resultados de testes oscilatórios e não-oscilatórios.

Como uma segunda etapa desse trabalho e sugestões futuras, seria interessante o desenvolvimento de métodos numéricos que visasse relacionar os resultados obtidos dos testes oscilatórios com os não-oscilatórios, onde o segundo fosse utilizado como entrada em equações desenvolvidas para o primeiro. Assim, o comportamento microestrutural de destruição e construção da estrutura de um material seria simulado em uma equação que levasse em conta uma deformação oscilatória, tendo como saída resultados da oscilação que pudessem ser comparados com os resultados experimentais dos testes de QL-LAOS realizados nesse trabalho. Seria possível então um ajuste fino desse método numérico e o entendimento da relação quando confrontando uma abordagem oscilatória com uma não-oscilatória.

REFERÊNCIAS

- [1] Barnes, H.A., “Thixotropy – A Review”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 70: 1-33, 1997.
- [2] Lambourne, R., Strievens, T.A. “Paint and surface coatings: Theory and Practice. 2^o edition, ”Woodhead Publishing Ltd, Abingdon, 1987.
- [3] Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters, K., “An Introduction to Rheology”, Elsevier, Vol. 3, 1993.
- [4] Mendes, P.R.S., Dutra, E.S.S., “A Viscosity Function for Viscoplastic Liquids”, *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*, Vol.12, 2004.
- [5] Barnes, H.A., Walters, K., “The Yield Stress Myth?”, *Rheologica Acta* 24: 323-326, 1985.
- [6] Barnes, H.A., “The Yield Stress—A Review or ‘Panta Roi’—Everything Flows?”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 81: 133-178, 1999.
- [7] Bingham, E.C. “An investigation of the laws of plastic flows.” *Bulletin of the Bureau of Standards*, v.13, p.309-353, 1916.
- [8] Herschel, W.H., Bulkley, R. “Konsistenzmessungen von gummi-benzollosungen.” *Kolloid-Zeitschrift*, Springer Nature, v.39, n. 4, p.291-300, 1926.
- [9] Papanastasiou, T. C. “Flows of Materials with Yield”. *Journal Of Rheology*, [s.l.], v. 31, n. 5, p.385-404, jul. 1987. Society of Rheology.
- [10] Thompson, R.L., Alicke, A.A., Mendes, P.R.S. “Model-based material functions for SAOS and LAOS analyses.” *Journal Of Non-newtonian Fluid Mechanics*, [s.l.], v. 215, p.19-30, jan. 2015. Elsevier BV.
- [11] Hyun, K., Wilhelm, M., Klein, C.O., Cho, K.S., Nam, J.G., Ahn, K.H., Lee, S.J., Ewoldt, R.H., Mckinley, G.H. “A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS)”. *Progress In Polymer Science*, [s.l.], v. 36, n. 12, p.1697-1753, dez. 2011. Elsevier BV.
- [12] Melito, H.S., Daubert, C.R., Foegeding, E.A. “Validation of a large amplitude oscillatory shear protocol”. *Journal Of Food Engineering*, [s.l.], v. 113, n. 1, p.124-135, nov. 2012. Elsevier BV.

- [13] Mendes, P.R.S., Thompson, R.L., Alicke, A.A., Leite, R.T. "The quasilinear large-amplitude viscoelastic regime and its significance in the rheological characterization of soft matter." *Journal Of Rheology*, [s.l.], v. 58, n. 2, p.537-561, mar. 2014. Society of Rheology.
- [14] Cho, K.S., Hyun, K., Ahn, K.H., Lee, S.J. "A geometrical interpretation of large amplitude oscillatory shear response." *Journal Of Rheology*, [s.l.], v. 49, n. 3, p.747-758, maio 2005. Society of Rheology.
- [15] Dealy, J.M., Petersen, J.F., Tee, T.T. "A concentric-cylinder rheometer for polymer melts." *Rheol Acta*, [s.l.], v. 12, n. 4, p.550-558, dez. 1973. Springer Nature.
- [16] Krieger, I.M., Niu, T.F. "A rheometer for oscillatory studies of nonlinear fluids." *Rheol Acta*, [s.l.], v. 12, n. 4, p.567-571, dez. 1973. Springer Nature.
- [17] Giacomin, A.J., Dealy, J.M. "Large-Amplitude Oscillatory Shear." *Techniques In Rheological Measurement*, [s.l.], p.99-121, 1993. Springer Netherlands.
- [18] Wilhelm, M. "Fourier-transform rheology". *Macromol. Mater. Eng.* 287 (2002) 83–105.
- [19] Ewoldt, R.H., Hosoi, A.E., McKinley, G.H. "New measures for characterizing nonlinear viscoelasticity in large amplitude oscillatory shear". *J. Rheol.* 52 (2008) 1427–1458.
- [20] Wilhelm, M., Maring, D., Spiess, H. W. "Fourier-transform rheology," *Rheol. Acta* 37(4), 399–405, 1998.
- [21] Guo, Y., Yu, W., Xu, Y., Zhou, C., "Correlations between local flow mechanism and macroscopic rheology in concentrated suspensions under oscillatory shear," *Soft Matter* 7, 2433–2443 (2011).
- [22] Fernandes, R.R. "Relação entre o limite de viscolsticidade linear e o limite de escoamento de um material elastoviscoplastico.", *Disertação de mestrado*, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.
- [23] Mendoza, C., Pietsch, T., Gutmann, J.S., Jehnichen, D., Gindy, N., Fahmi, A. "Block copolymers with gold nanoparticles: correlation between structural characteristics and mechanical properties." *Macromolecules* 42 (4), 1203–1211, 2009.

- [24] Mendoza, C., Gindy, N., Wilhelm, M., Fahmi, A. "Linear and nonlinear viscoelastic rheology of hybrid nanostructured materials from block copolymers with gold nanoparticles." *Rheologica Acta* 50 (3), 257–275, 2011.
- [25] Höfl, S., Kremer, F., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Kahle, S. "Effect of large amplitude oscillatory shear (LAOS) on the dielectric response of 1,4-cispolyisoprene." *Polymer* 47 (20), 7282–7288, 2006.
- [26] Vittorias, I., Parkinson, M., Klimke, K., Debbaut, B., Wilhelm, M. "Detection and quantification of industrial polyethylene branching topologies via Fourier transform rheology, NMR and simulation using the Pom–pom model." *Rheologica Acta* 46 (3), 321–340, 2006.
- [27] Daniel, C., Hamley, I.W., Wilhelm, M., Mingvanish, W. "Non-linear rheology of a face-centered cubic phase in a diblock copolymer gel." *Rheologica Acta* 40 (1), 39–48, 2001.
- [28] Mendes, P.R.S., Thompson, R.L. "A unified approach to model elasto-viscoplastic thixotropic yield-stress materials and apparent yield-stress fluids." *Rheol Acta*, [s.l.], v. 52, n. 7, p.673-694, 23 abr. 2013. Springer Nature.
- [29] Freundlich, H. "Thixotropie", Hermann, Paris, 1935.
- [30] Bauer, W.H., Collins, E.A.. "Rheology Theory and Applications", F.R. Eirich, ed, Academic Press, New York, 4: 423 ,1967.
- [31] Dullaert, K., Mewis, J. "A model system for thixotropy studies." *Rheologica Acta*, [s.l.], v. 45, n. 1, p.23-32, 2 jul. 2005. Springer Nature.
- [32] Mewis,J., Wagner, N.J. "Thixotropy." *Advances In Colloid And Interface Science*. [s.l.], v. 147-148, p.214-227, mar. 2009. Elsevier BV.
- [33] Moore, F. "The rheology of ceramic slips and bodies." *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 58 (1959) 470–492.
- [34] Mendes, P.R.S., Thompson, R.L. "A critical overview of elasto-viscoplastic thixotropic modeling." *Journal Of Non-newtonian Fluid Mechanics*, v.187–188, p. 8–15, 2012.

- [35] Yziquel, F., Carreeau, P.J., Moan, M., Tanguy, P.A. "Rheological modeling of concentrated colloidal suspensions." *Journal Of Non-newtonian Fluid Mechanics*, v.86, p. 133-155, 1999. Elsevier BV.
- [36] Mujumdar, A., Beris, A.N., Metzner, A.B. "Transient phenomena in thixotropic systems." *Journal Of Non-newtonian Fluid Mechanics*, v.102, p. 157-178, 2002. Elsevier BV.
- [37] Dullaert, K., Mewis, J. "A structural kinetics model for thixotropy." *Journal Of Non-newtonian Fluid Mechanics*, v. 139, p. 21-30, jun. 2006. Elsevier BV.
- [38] Mendes, P.R.S. "Modeling the thixotropic behavior of structured fluids." *Journal Of Non-newtonian Fluid Mechanics*, v.164, p. 66-75, 2009. Elsevier BV.
- [39] Mendes, P.R.S. "Thixotropic elasto-viscoplastic model for structured fluids". *Softer Matter*, 2011, 7, 2471.
- [40] Mendes, P.R.S., Abedi, B., Thompson, R.L. "Constructing a thixotropic model from rheological experiments." *Journal Of Non-newtonian Fluid Mechanics*, v. 261, p.1-8, 2018.
- [41] "Astm d4377 - Standard test method for water in crude oils by potentiometric karl fischer titration," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.
- [42] Tarcha, B., Forte, B. P., Soares, E., Thompson, R. "Critical quantities on the yielding process of waxy crude oils," *Rheologica Acta*, vol. 54, no. 6, pp. 479–499, 2015.
- [43] Vargas, G.G. *Análise da tensão limite de escoamento em emulsões A/O de petróleo parafínico*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, 2017.
- [44] Piau, J. M. "Carbopol gels: Elastoviscoplastic and slippery glasses made of individual swollen sponges: Meso- and macroscopic properties, constitutive equations and scaling laws." *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 144, n. 1, p. 1–29, 2007.
- [45] Roberts, G. P.; Barnes, H. A. "New measurements of the flow-curves for carbopol dispersions without slip artefacts." *Rheologica Acta*, Springer Nature, v. 40, n. 5, p. 499–503, sep 2001.

- [46] Kim, J.-Y., Song, J.-Y., Lee, E.-J., Park, S.-K. "Rheological properties and microstructures of carbopol gel network system". *Colloid and Polymer Science*, v. 281, n. 7, p. 614–623, jul. 2003.
- [47] Islam, M. T., Hornedo, N.R., Ciotti, S., Ackermann, C., "Rheological characterization of topical carbomer gels neutralized to different ph." *Pharmaceutical Research*, v. 21, n. 7, p. 1192–1199, 2004.
- [48] Dalla, L.F.R., Soares, E.J., Siqueira, R.N. "Start-up of waxy crude oils in pipelines", *Journal Of Non-newtonian Fluid Mechanics*, v. 263, p. 61-68, 2019.
- [49] Chang, C., Boger, D. V., Nguyen, Q. D. "The yielding of waxy crude oils," *Industrial& engineering chemistry research*, vol. 37, no. 4, pp. 1551–1559, 1998.
- [50] Cheng, D.C-H. "Yield stress: a time-dependent property and how to measure it". Report No. LR 540 (MH), Warren Spring Laboratory, Department of Industry, UK,1985.
- [51] Coussot, P., Nguyen, Q.D., Huynh, H.T., Bonn, D. "Avalanche Behavior in Yield Stress Fluids.", *Physical Review Letters* 88, 175501–1(4), 2002.
- [52] Thompson, R.L., Sica, L.U.R., Mendes, P.R.S. "The yield stress tensor", *Journal Of Non-newtonian Fluid Mechanics*, v.261, p. 211-219, 2018. Elsevier BV.
- [53] Coussot, P. "Yield stress fluid flows: A review of experimental data", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 211: 31-49, 2014.
- [54] Wei, Y., Solomon, M.J., Larson, R.G. "A multimode structural kinetics constitutive equation for the transient rheology of thixotropic elasto-viscoplastic fluids." *Journal of Rheology* v. 62, p. 321, 2018.
- [55] Armstrong, M.J., Beris, A.N., Rogers, S.A., Wagner, N. "Dynamic shear rheology of a thixotropic suspension: Comparison of an improved structure-based model with large amplitude oscillatory shear experiments.", *Journal of Rheology*, 2016.
- [56] Fernandes, R.R., Andrade, D.E.V., Franco, A.T., Negrão, C.O.R. "The yielding and the linear-to-nonlinear viscoelastic transition of an elastoviscoplastic material." *Journal Of Rheology*, v. 61, 893, 2017.
- [57] Moller,P., Fall, A., Chikkadi,V., Derks,D., Bonn,D. "Na attempt to categoriz yield stress fluid behaviour." *Philos Transact A math Phys Eng Sci*, v.367, n.1909, p. 5139, 2009.

- [58] Pierre, A., Lanos, C., Etellé, P., Perrot, A. "Rheological properties of calcium sulfate suspensions.", *Cement and Concrete Research*, v. 76, p. 70-81, 2015.
- [59] Pipkin, A. C. "Lectures on Viscoelastic Theory", Springer-Verlag, New York, 1972.
- [60] Duvarci, O.C., Yazar, G., Kokini, J.L. "The SAOS, MAOS and LAOS behavior of a concentrated suspension of tomato paste and its prediction using the Bird Carreau (SAOS) and Giesekus models (MAOS-LAOS)." *Journal of Food Engineering*, v. 208 p. 77 – 88, 2017.
- [61] Ewoldt, R.H., Winter, P., Maxey, J., McKinley, G.H."Large amplitude oscillatory shear of pseudoplastic and elastoviscoplastic materials." *Rheol Acta*, v. 49, p. 191-212, 2010.

