

PROJETO DE GRADUAÇÃO

REOLOGIA DE LÍQUIDOS VISCOELÁSTICOS E TERMOSENSÍVEIS EM CISALHAMENTO

Por,

Igor Dal Osto Pereira

Brasília, 6 de julho de 2017

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

PROJETO DE GRADUAÇÃO

REOLOGIA DE LÍQUIDOS VISCOELÁSTICOS E TERMOSENSÍVEIS EM CISALHAMENTO

Por,

Igor Dal Osto Pereira

Relatório submetido como requisito parcial para obtenção
do grau de Engenheiro Mecânico

Banca Examinadora

Prof. Francisco Ricardo da Cunha _____

Prof. Taygoara Felamingo de Oliveira _____

Prof. Adriano Possebon Rosa _____

Brasília 6 de julho de 2017

Pereira, Igor Dal Osto
DIG24r Reologia de líquidos viscoelásticos e
termossensíveis em cisalhamento / Igor Dal Osto
Pereira; orientador Francisco Ricardo da Cunha. - -
Brasília, 2017.
151 p.

Monografia (Graduação - Engenharia Mecânica) - -
Universidade de Brasília, 2017.

1. Reologia. 2. Soluções poliméricas.
3. viscoelasticidade linear 4. Termossensibilidade. I.
Cunha, Francisco Ricardo da, orient. II. Título

*Este trabalho é dedicado aos meus maiores incentivadores:
meu pai, Carlos, minha mãe, Marilei, e meu irmão, Fábio.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelo dom da minha vida e pelas capacidades que Ele me permitiu desenvolver durante a árdua caminhada que hoje se traduz nas páginas deste projeto de graduação. A Ele também agradeço pela amizade de todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus avós paternos, Aracy e Otávio (*in memorian*), e maternos, Amabile e Alvarindo (*in memorian*), por me mostrarem que a educação vai muito além do ensino formal.

Aos meus pais, Carlos e Marilei, agradeço por todo o esforço que sempre fizeram para dar uma formação moral sólida e a melhor educação que podiam a mim e ao meu irmão. Agradeço-lhes por nunca desanimarem em face às inúmeras dificuldades que a vida lhes apresentava e pelo carinho e dedicação que sempre me dedicaram. Ao meu pai, agradeço pela fortaleza que sempre representou para nossa família, sendo continuamente a voz da razão e da temperança mesmo nos momentos mais difíceis. À minha mãe, agradeço por todo cuidado e amor que generosamente me dedica. Ao meu irmão, Fábio, agradeço pelos concelhos e por sempre ter estado ao meu lado nos bons e maus momentos.

Agradeço ao Prof. Francisco Ricardo da Cunha por sua generosidade em me orientar, de forma sempre solícita e atenciosa, durante os projetos de iniciação científica e neste projeto de graduação. Agradeço pelos seus ensinamentos, não só no nível acadêmico, que fortaleceram e consolidaram o meu conhecimento, mas também no nível pessoal ao mostrar-me a importância da ética, da seriedade e do trabalho duro em todas as nuances da vida acadêmica. Por fim, agradeço por sua amizade e por ter acreditado em mim durante todo este processo.

Agradeço a todos os professores da Universidade de Brasília, em especial aos do Departamento de Engenharia mecânica pelo tempo e disponibilidade em compartilhar comigo seus conhecimentos nas mais variadas áreas. Agradeço também aos técnicos e funcionários sem os quais a realização do curso não seria possível.

Agradeço ao Grupo de Mecânica dos Fluidos de Escoamentos Complexos (VORTEX) por toda a infraestrutura que proporciona para um efetivo desenvolvimento das mais diversas linhas de pesquisa. Agradeço aos membros do grupo pela amizade e pelo apoio que sempre me dedicaram. Ao professor e amigo Adriano Possebon, por suas sempre

pertinentes discussões sobre temas relevantes a este trabalho. Ao amigo Filipe Henrique, agradeço por todas as discussões sobre temas acadêmicos, que muito me ajudaram na realização deste trabalho e também pelas de cunho pessoal, que foram de grande auxílio na superação de várias dificuldades pelo caminho, além disso, agradeço também pelo grande arcabouço de piadas que, apesar da qualidade duvidosa, sempre tornaram a convivência no grupo muito mais aprazível.

Ao amigo Gesse Roure, agradeço por toda a ajuda na compreensão dos intrincados tópicos teóricos que envolvem a mecânica dos fluidos e, também, pelo companheirismo e pelas melhores dicas de pizzas que já recebi. Ao amigo Yuri Sinzato agradeço por toda a ajuda na discussão de temas teóricos e os relativos à análise experimental, assim como, por suas dicas de como manter a calma nas situações que inspiram muita correria.

Ao amigo Álvaro Moreira, agradeço pelas discussões críticas de temas do meu trabalho e pelas longas conversas sobre temas de espiritualidade, que muito bem me fizeram no decorrer de minha pesquisa. À amiga Camila Vieira agradeço pela amizade sincera e pelo apoio durante toda a feitura deste trabalho.

Agradeço aos amigos do curso de engenharia mecânica, em especial aos da 'Diretoria' que tornaram a jornada da graduação consideravelmente mais tranquila e bem humorada.

Agradeço a Mariana Rocha Tomaz por seu apoio tanto em momentos de calma quanto de tempestade e, também, por todo o carinho e compreensão que constantemente me dedica.

Agradeço, também à CAPES e ao CNPq pela oportunidade de ter realizado um intercâmbio de graduação sanduíche na Universidade do Porto - Portugal no âmbito do programa Ciência sem Fronteiras, o qual me possibilitou um grande aprendizado profissional, além de um efetivo crescimento e amadurecimento pessoal.

Finalmente, agradeço à Universidade de Brasília, à faculdade de Tecnologia e ao Departamento de Engenharia Mecânica por terem me permitido utilizar suas instalações de maneira pública e gratuita a fim de concluir minha aprendizagem profissional

“Estamos na situação de uma criancinha que entra em uma imensa biblioteca, repleta de livros em muitas línguas. A criança sabe que alguém deve ter escrito aqueles livros, mas não sabe como. Não compreende as línguas em que foram escritos. Tem uma pálida suspeita de que a disposição dos livros obedece a uma ordem misteriosa, mas não sabe qual ela é”.

(Albert Einstein)

*“Não vos amoldeis às estruturas deste mundo, mas transformai-vos pela renovação da mente, a fim de distinguir qual é a vontade de Deus: o que é bom, o que Lhe é agradável, o que é perfeito.
(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)”*

Resumo

Neste projeto de graduação, o comportamento reológico de duas soluções poliméricas aquosas é caracterizado experimentalmente através do uso de um reômetro de discos paralelos. As soluções utilizadas variam no tipo de soluto, uma constituindo-se de Poloxamer 407 e a outra de poliacrilamida aniônica (PAMA), ambas em diferentes frações volumétricas. As amostras das duas soluções poliméricas são testadas de acordo com três metodologias. A primeira refere-se aos ensaios em regime de cisalhamento permanente, no qual examina-se o comportamento da viscosidade aparente dos fluidos em função do tempo, da taxa de cisalhamento, da temperatura e da fração volumétrica de partículas do fluido complexo, verificando assim, a aderência da descrição de tais fluidos aos modelos de fluido newtoniano generalizado.

A segunda metodologia refere-se a testes com cisalhamento oscilatório, em regime de viscoelasticidade linear, no qual obtiveram-se os módulos viscoelásticos dos fluidos em função da frequência para uma condição de pequenas deformações. É realizado também uma comparação do comportamento dos fluidos ensaiados com o modelo teórico de Maxwell para um fluido viscoelástico com um espectro de tempos de relaxação.

Utilizando-se a segunda metodologia, mas, realizando-a com base em uma variação de temperatura, estuda-se a dependência das funções viscométricas em função desta propriedade. A temperatura é variada na faixa de 4 a $50^{\circ}C$ para as amostras de Poloxamer 407 e de 20 a $50^{\circ}C$ para as de PAMA, a fim de se obterem as características de termosensibilidade do Poloxamer 407 e verificar o comportamento do tipo Arrhenius previsto para a PAMA.

A terceira metodologia diz respeito aos ensaios experimentais com escoamentos do tipo transiente em regime de impulso de deformação (*step-strain*). A partir desta análise experimental obtiveram-se, para as amostras de diferentes frações volumétricas de poliacrilamida aniônica, suas funções relaxação de tensão e, com base nelas, o cálculo de seus tempos de relaxação.

Palavras-chaves: Reologia, soluções poliméricas, Poliacrilamida Aniônica, Poloxamer 407, cisalhamento transiente, viscoelasticidade linear, modelo de Maxwell, módulos viscoelásticos, função relaxação de tensão.

Abstract

In the first stage of this undergraduation project, the rheological behavior of two aqueous polymer solutions are experimentally characterized using a parallel disk rheometer. The solutions used in this work vary in the type of solute, one consisting of Poloxamer 407 and the other of anionic polyacrylamide (PAMA), both in different volumetric fractions. The samples from the two polymeric solutions are tested through three methodologies.

The first one refers to the tests in permanent shear regime, in which the behavior of the apparent viscosity of the fluids as a function of time, shear rate, temperature and volumetric fraction of its constituents can be examined, thus verifying the adherence of the description of such fluids to the Generalized Newtonian Fluid Model.

The second methodology refers to tests with oscillatory shear, in a regime of linear viscoelasticity, in which the viscoelastic modules of the fluids as a function of the frequency are obtained for a condition of small deformations. A comparison of the behavior of the tested fluids with the theoretical Maxwell model is also performed for a viscoelastic fluid with a spectrum of relaxation times.

Using the second methodology, but performing it under a temperature variation, the dependence of the viscometric functions in function of this property is studied, in the range of 4 to 50°C for the Poloxamer samples and of 20 to 50°C for the PAMA ones, in order to obtain the thermosensitivity characteristics of the Poloxamer 407 and verify the Arrhenius type behavior predicted for PAMA.

The third methodology refers to the experimental studies with step-strain transient flows, with which are obtained, for the samples of different volumetric fractions of anionic polyacrylamide, their stress relaxation functions, which make the calculation of their times of relaxation possible.

Key-words: Rheology, polymer solutions, Anionic Polyacrylamide, Poloxamer 407, transient shear, linear viscoelasticity, Maxwell model, viscoelastic modules, stress relaxation function.

Lista de Figuras

| | | |
|----------|---|----|
| Figura 1 | – Representação esquemática de um experimento de cisalhamento simples de um fluido entre placas paralelas. Em que A é uma placa móvel, que se move com velocidade U , por ação da força F , e d é o espaçamento entre as placas. Adaptado de Barnes, Hutton e Walters (1989) | 4 |
| Figura 2 | – O resultado da aplicação de uma tensão (σ) um bloco de sólido ho-okeano, o qual se deforma de uma configuração ABCD para outra A'B'C'D'. Adaptado de (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989) | 5 |
| Figura 3 | – Corpo contínuo (\mathcal{B}), com representação de uma partícula fluida (\mathcal{B}) e de suas escalas típicas, respectivamente, a escala integral (L) e a escala local do contínuo (l). | 9 |
| Figura 4 | – Representação esquemática do movimento de um corpo contínuo (\mathcal{B}), com representação das diferentes configurações (\mathcal{C}) obtidas ao longo do processo: \mathcal{C}_0 no tempo inicial ($t = 0$), \mathcal{C}_τ em um instante de tempo intermediário ($t = \tau$) e \mathcal{C}_t o instante atual (t). | 14 |
| Figura 5 | – Resultado típico para o comportamento da viscosidade $\eta(\dot{\gamma})$ para um líquido polimérico pseudoplástico, mostrando as três regiões de interesse: o platô caracterizado pela viscosidade efetiva η_0 , a de lei de potência e o platô da viscosidade de taxa de cisalhamento infinito η_∞ | 22 |
| Figura 6 | – Representação esquemática de um cisalhamento simples oscilatório de pequena amplitude. | 24 |
| Figura 7 | – (a) Degrau de deformação, (b) Taxa de cisalhamento aplicada (função impulso). | 27 |
| Figura 8 | – Comparação das propriedades viscosas $\eta(\dot{\gamma})$ e $\eta'(\omega)$ e elásticas $N_1(\dot{\gamma})/2$ e $G'(\omega)$ para diferentes soluções de poliestireno em 1-cloronaftaleno. Também é mostrada a magnitude da viscosidade complexa η^* que deve ser igual a η de acordo com a regra de Cox-Merz. (a) Poliestireno linear 0,15 g/ml, (b) Poliestireno ramificado 0,45 g/ml e (c) Poliestireno Styron 0,42g/ml. (YASUDA; ARMSTRONG; COHEN, 1981). | 30 |
| Figura 9 | – Representação esquemática dos três comportamentos possíveis para um fluido lei de potência. | 33 |

| | |
|--|----|
| Figura 10 – Representação esquemática do modelo de Cross, na qual definiu-se $\eta_0 = 1000 \text{ cP}$, $\eta_\infty = 5 \text{ cP}$, $m = 0,95$ e $C = 250$ | 34 |
| Figura 11 – Representação esquemática de um elemento de Maxwell. | 37 |
| Figura 12 – Representação esquemática de um fluido complexo formado por N elementos de Maxwell. | 39 |
| Figura 13 – Representação esquemática de um reômetro de discos paralelos, em que R é o raio máximo dos discos e H seu espaçamento. | 46 |
| Figura 14 – A derivada na equação (5.26) é obtida a partir das informações de torque e velocidade angular para qualquer fluido. Adaptado de (MORRISON, 2001). | 50 |
| Figura 15 – Reômetro Anton Paar - modelo Physica MCR 301. | 52 |
| Figura 16 – Diagrama esquemático representativo da obtenção de dados a partir do reômetro de discos paralelos MCR 301. | 53 |
| Figura 17 – A. Banho térmico Lauda (com controle digital da temperatura) - B. Sistema de tratamento do ar comprimido, composto por filtros e desumidificadores. (1) - Pré-filtro com manômetro, (2) - filtro de partículas, (3) - Desumidificador, (4) - filtro de óleo. | 54 |
| Figura 18 – Interface do programa <i>Rheoplus</i> durante uma coleta de dados dos módulos viscoelásticos em um ensaio em regime de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude. | 56 |
| Figura 19 – Representação simbólica de macromoléculas lineares e ramificadas: (a) - linear, (b) - ramificada. Adaptada de (BIRD; ARMSTRONG; HAS-SAGER, 1987) | 58 |
| Figura 20 – Unidades repetidoras do copolímero poloxamer 407. A unidade central é formada por um monômero hidrofóbico de polioxipropileno (PPO) e as unidades adjacentes são formadas por monômeros hidrofílicos idênticos de polioxietileno (PEO). Figura adaptada de Santander-Ortega et al. (2006). | 59 |
| Figura 21 – Alteração estrutural, em função da temperatura, para uma solução aquosa de <i>Poloxamer 407</i> , adaptado de (DUMORTIER et al., 2006). | 60 |

| | |
|---|----|
| Figura 22 – Módulo viscoso em função da temperatura adimensionalizada em um regime viscoelástico, com barras de erro ($\eta_0 = 1.002 \times 10^{-3} Pa.s$ e $T_0 = 25^\circ C$). As diferentes estruturas de micelas inseridas na figura representam uma interpretação qualitativa da ligação entre a reologia e a microestrutura do polímero à medida que a temperatura aumenta. Este rápido crescimento de η' está estreitamente conectado com a transição estrutural que se observa quando $T \approx T_{gel}$. Na inserção é mostrado o comportamento do módulo viscoso adimensional como uma função da temperatura adimensionalizada para uma gama de temperaturas inferiores a T_{sol} , com barras de erro. Os dados experimentais mostrados na inserção deste gráfico foram ajustados pela fórmula de Arrhenius (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989). | 61 |
| Figura 23 – Comportamento macroscópico de uma amostra de Poloxamer 407 com fração volumétrica de 18% para as temperaturas de (a) - $50^\circ C$, (b) - $35^\circ C$ e (c) - $15^\circ C$ | 63 |
| Figura 24 – Monômeros da poli(acrilamida aniônica (copolímero), adaptado de Roa-Espinosa (2010). | 64 |
| Figura 25 – Macromolécula gerada computacionalmente a partir do modelo <i>Dumbell</i> | 65 |
| Figura 26 – Estado de equilíbrio (A) e de não-equilíbrio (B) de uma macromolécula randômica (C) de PAMA. Adaptado de (CUNHA; ANDREOTTI, 2007). | 66 |
| Figura 27 – Aspecto macroscópico das soluções aquosas de poli(acrilamida aniônica com as seguintes frações volumétricas: (a) - 0,05, (b) - 0,01 e (c) - 0,005 e (d) - 0,001. | 68 |
| Figura 28 – Determinação do espaçamento ideal entre os discos do reômetro <i>gap</i> para a solução aquosa de poloxamer 407 com a maior fração volumétrica ($\phi = 20\%$) à temperatura de $25^\circ C$, com barras de erro experimentais. A taxa de cisalhamento utilizada foi de $\dot{\gamma} = 50s^{-1}$ | 75 |
| Figura 29 – (a) módulo elástico \tilde{G}' e (b) módulo dissipativo \tilde{G}'' adimensionais, em função da temperatura adimensional \tilde{T} para diferentes frações volumétricas ϕ das soluções aquosa de Poloxamer 407 , sendo elas: Δ - $\phi = 14\%$, \square - $\phi = 16\%$, ∇ - $\phi = 18\%$ e \bigcirc - $\phi = 20\%$ | 78 |
| Figura 30 – (a) módulo elástico \tilde{G}' e (b) módulo dissipativo \tilde{G}'' adimensionais, em função da temperatura adimensional \tilde{T} para diferentes frações volumétricas ϕ das soluções aquosa de Poloxamer 407 com adição de SDS (surfactante) e <i>Clobetazol</i> (fármaco), sendo elas: Δ - $\phi = 14\%$, \square - $\phi = 16\%$, ∇ - $\phi = 18\%$ e \bigcirc - $\phi = 20\%$ | 80 |

- Figura 31 – (a) Temperatura de micelização adimensional em função da fração volumétrica de polímero, com barras de erro experimental. Dados ajustados a curvas do tipo $T/T_0 = A\phi^B$. Parâmetros obtidos: (–) $A = 0,04$, $B = -1,46$ e (– –) $A = 0,12$, $B = -1,02$. (b) Temperatura de gelificação adimensional em função da fração volumétrica de polímero. ■ - Amostras isoladas ○ - amostras com aditivos. ($T_0 = 25^\circ C$) 81
- Figura 32 – Viscosidade relativa η/η_w em função da temperatura relativa T/T_0 para diferentes frações volumétricas de *Poloxamer 407*. Note que $T_0 = 25^\circ C$ e η é definido como $\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(T, \omega)$. (a) - Solução isolada e (b) - solução com fármaco (*Clobetazol*) e surfactante (*SDS*), nas seguintes concentrações: Δ - $\phi = 14\%$, \square - $\phi = 16\%$, ∇ - $\phi = 18\%$ e \bigcirc - $\phi = 20\%$. Pontos experimentais com barras de erro. (–) Curvas ajustadas pela equação de Arrhenius (5.37), com as constantes determinadas dispostas na tabela 5. 83
- Figura 33 – Módulo elástico de cisalhamento adimensional à temperatura de $6^\circ C$ em função da fração volumétrica de polímero ($\eta_w = 1,002 \times 10^{-3} Pa.s$ e $\omega_0 = 5,6 s^{-1}$), com barras de erro experimental. Dados ajustados a curvas do tipo $G_0 = a\phi^b$. Os seguintes parâmetros foram obtidos: curva contínua - $a = 806,9$; $b = 1,8$ e curva tracejada - $a = 212,3$ e $b = 1,2$. (○) Soluções poliméricas com aditivos (■) - soluções poliméricas na ausência de aditivos. 84
- Figura 34 – Viscosidade efetiva à temperatura de $6^\circ C$ em função da fração volumétrica de polímero, com barras de erro experimental. Dados ajustados a curvas do tipo $\eta_0/\eta_w = 1 + A\phi + B\phi^2$. Os seguintes parâmetros foram obtidos: Curva contínua - $A = -34,5$; $B = 1031,5$ e curva tracejada - $A = -11,6$ e $B = 1060,6$. (○) Soluções poliméricas com aditivos (■) - soluções poliméricas na ausência de aditivos. 85
- Figura 35 – Viscosidade relativa em função da taxa de cisalhamento adimensional para a solução aquosa de *Poloxamer 407* com $\phi = 20\%$, na presença de surfactante e fármaco, a uma temperatura fixa de $6^\circ C$, com barras de erro. ($\eta_w = 1.002 \times 10^{-3} Pa.s$ e $\dot{\gamma}_0 = 4.05 s^{-1}$). (–) Curva resultante do ajuste dos dados experimentais por uma reta do tipo $\eta/\eta_0 = c$, com $c = 37,9$ 86
- Figura 36 – Viscosidade relativa em função da taxa de cisalhamento adimensional para a solução aquosa de *Poloxamer 407* com $\phi = 20\%$, na presença de surfactante e fármaco, a uma temperatura fixa de $36^\circ C$, com barras de erro. ($\eta_w = 1.002 \times 10^{-3} Pa.s$ e $\dot{\gamma}_0 = 4.05 s^{-1}$). A curva foi ajustada de acordo com o modelo da lei de potência adimensional, equação (4.5), obtendo-se as seguintes constantes: $m = 88541,9$ e $n = 0.072$ 87

| | |
|---|-----|
| Figura 37 – Viscosidade relativa $\tilde{\eta}$ em função da taxa de cisalhamento adimensional $\tilde{\gamma}$ para diferentes concentrações volumétricas ϕ de PAMA, com barras de erro. Note que as variáveis adimensionais são definidas da seguinte forma: $\tilde{\eta} = \eta/\eta_0$ e $De = \tilde{\gamma} = \dot{\gamma}\alpha_p$, em que $\eta_0 = 1,002 \times 10^{-3} Pa.s$ é a viscosidade dinâmica da água a $20^\circ C$ e α_p o tempo de relaxação principal da amostra. | 93 |
| Figura 38 – Determinação do espaçamento ideal entre os discos do reômetro (ϵ) para as soluções de poliacrilamida aniônica (PAMA) com fração volumétrica de 0,01, submetidas a uma frequência angular fixa de $50 Hz$. $0,005 \leq \gamma \leq 1$ | 95 |
| Figura 39 – Determinação do espaçamento ideal entre os discos do reômetro (ϵ) para as soluções de poliacrilamida aniônica (PAMA) com fração volumétrica de 0,01, submetidas a uma frequência angular fixa de $50 Hz$. $0,005 \leq \gamma \leq 0,15$ | 96 |
| Figura 40 – $\tilde{G}'(\tilde{\omega})$ -módulo elástico adimensional e $\tilde{G}''(\tilde{\omega})$ - módulo dissipativo adimensional em função da frequência adimensional $\tilde{\omega}$, para a fração volumétrica de (a) $\phi = 0,05$, (b) $\phi = 0,01$, (c) $\phi = 0,005$ e (d) $\phi = 400$ ppm, com barras de erro experimental. | 101 |
| Figura 41 – Frequência de excitação crítica em função da fração volumétrica de polímero. A curva sólida é um ajuste dos dados experimentais a uma lei de potência do tipo $\omega_c = a\phi^b$, com $a = 0,012$ e $b = -0,888$ | 104 |
| Figura 42 – Viscosidade relativa em função da fração volumétrica de polímero, com barras de erro experimental. linha tracejada ajustada pelo modelo da viscosidade de Einstein (EINSTEIN, 1905), $\mu/\eta_w = 1 + 1,53 \times 10^5 \phi$. Curva sólida ajustada pelo modelo de viscosidade de Batchelor-Green (BATCHELOR; GREEN, 1972), segundo uma série Virial em ϕ , $\mu/\eta_w = 1 + 1,53 \times 10^5 \phi + 1,63 \times 10^8 \phi^2$ | 105 |
| Figura 43 – Função relaxação de tensão adimensional $\tilde{\Phi}(\tilde{s})$ em função do tempo adimensional $\tilde{s} = (t - t_0)/\alpha_p$ e espectro de relaxação para soluções aquosas com diferentes frações volumétricas de PAMA. | 111 |
| Figura 44 – $\Delta - \tilde{\eta}''(\tilde{\omega})$ calculado a partir de $\bigcirc - \tilde{\eta}'(\tilde{\omega})$ obtido experimentalmente para as amostras das soluções aquosas de PAMA nas frações volumétricas de (a) - $\phi = 0,05$ e (b) - $\phi = 0,01$, com barras de erro. Cálculos realizados a partir da seguinte relação K-K: $\tilde{\eta}''(\tilde{\omega}) = \frac{2\tilde{\omega}}{\pi} \int_0^\infty \frac{\tilde{\eta}'(\tilde{x}) - \tilde{\eta}'(\tilde{\omega})}{\tilde{x}^2 - \tilde{\omega}^2} d\tilde{x}$ | 113 |
| Figura 45 – (a) - $\tilde{\eta}'(\tilde{\omega})$ e (b) - $\tilde{\eta}''(\tilde{\omega})$ calculados, respectivamente, através das transformadas de Fourier cosseno e seno da função relaxação de tensão adimensional $\tilde{\Phi}(\tilde{s})$ | 115 |
| Figura 46 – Viscosidade relativa (η/η_0) em função do número de Deborah De para para diferentes frações volumétricas de polímero, com barras de erro experimental | 119 |

Figura 47 – Primeira diferença de tensões normais \widetilde{N}_1 em função do número de Deborah De para (a) $\phi = 0,05$, (b) $\phi = 0,01$ e (c) $\phi = 400$ ppm, com barras de erro experimental. As curvas sólidas representam um ajuste dos dados experimentais por um polinômio do segundo grau, $\widetilde{N}_1(De) = k(De)^2$. Os valores da constante k são (a) $k = 2,81 \times 10^6$, (b) $5,17 \times 10^3$ (c) $k = 1,50 \times 10^4$. Nas inserções é mostrado a dependência de \widetilde{N}_1 de De^2 , com barras de erro. As linhas sólidas representam ajustes dos dados experimentais obtidos por regressão linear, $\widetilde{N}_1(De^2) = c(De^2)$. As constantes c são (a) $c = 2.81 \times 10^6$, (b) $5,17 \times 10^3$ (c) $c = 1.50 \times 10^4$. 122

Figura 48 – Viscosidade relativa em função da temperatura adimensional para a solução com $\phi = 0,01$, com barras de erro experimental ($T_0 = 25^\circ C$). A curva sólida é obtida através do ajuste da fórmula de Arrhenius (5.37) aos dados experimentais. As seguintes constantes foram obtidas: $c_1 = 7,96$, $c_2 = -3,97$ e $b = -0,04$ 123

Lista de Tabelas

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 – Composição das soluções aquosas de <i>Poloxamer 407</i> analisadas. Os valores correspondem a frações volumétricas dos solutos. | 64 |
| Tabela 2 – Composição as soluções de PAMA analisadas. | 67 |
| Tabela 3 – Espaçamento ótimo entre as placas do reômetro para cada solução aquosa de de <i>Poloxamer 407</i> analisada à temperatura de $25^{\circ}C$ | 76 |
| Tabela 4 – Temperaturas de micelização T_{sol} e de gelificação T_{gel} para as diferentes amostras analisadas. | 76 |
| Tabela 5 – Constantes da fórmula de Arrhenius para as curvas de diferentes frações volumétricas de Poloxamer nas soluções isoladas e com adição de fármaco (Clobetazol) e surfactante (SDS). | 82 |
| Tabela 6 – Espaçamento ótimo dos discos do reômetro para cada solução aquosa de Poliacrilamida aniônica PAMA. | 90 |
| Tabela 7 – Parâmetros de ajuste dos dados experimentais, obtidos no cisalhamento permanente isotérmico, através da equação (7.3) para o modelo de fluido newtoniano generalizado de Cross em sua forma adimensional. | 94 |
| Tabela 8 – Deformações angulares selecionadas para garantir-se que os ensaios em cisalhamento oscilatório das amostras de PAMA ocorram em regime de viscoelasticidade linear. | 96 |
| Tabela 9 – Parâmetros obtidos na modelagem das soluções aquosas de PAMA como fluidos de Maxwell com um espectro de tempos de relaxação em regime de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude. | 103 |
| Tabela 10 – Viscosidade relativa - $\tilde{\eta}$ em função da fração volumétrica de polímero para a condição de frequência tendendo a zero. Note que $\tilde{\eta} = \mu/\eta_w$, em que η_w é a viscosidade da água a $20^{\circ}C$, $1,002 \times 10^{-3} Pa.s$ | 105 |
| Tabela 11 – Parâmetros obtidos na modelagem das soluções aquosas de PAMA como fluidos de Maxwell com memória complexa através do ensaio de <i>Step-strain</i> . Note que a amplitude de tensão adimensional é dada por $A_j = (\eta_j \alpha_p)/(\eta_w \alpha_j)$ e o j-ésimo tempo de relaxação adimensional por $\tilde{\alpha}_j = \alpha_j/\alpha_p$ | 108 |

Lista de abreviaturas e siglas

| | |
|------|--|
| SAOS | Cisalhamento oscilatório de pequena amplitude ¹ |
| FNG | Fluido newtoniano generalizado |
| PAMA | Poliacrilamida Aniônica |
| K-K | Relações de Kramers-Kronig |

¹ *Nomenclatura internacional: Small Amplitude Oscillatory Shear*

Símbolos

Símbolos Latinos

| | |
|-----------------|---|
| \mathcal{B} | Corpo contínuo |
| \mathbf{D} | Tensor taxa de deformação |
| L | Escala característica macroscópica |
| l | Escala característica do contínuo |
| \mathcal{F} | Funcional |
| m | Massa |
| $G''(\omega)$ | Módulo dissipativo |
| $G'(\omega)$ | Módulo elástico |
| G_0 | Módulo elástico de cisalhamento |
| \mathcal{P} | Partícula material |
| N_1 | Primeira diferença de tensões normais |
| \mathbf{X} | Rótulo da partícula (posição inicial lagrangeana) |
| N_2 | Segunda diferença de tensões normais |
| T_{sol} | Temperatura de micelização |
| T_{gel} | Temperatura de gelificação |
| t | Tempo (presente) |
| $\mathbf{Q}(t)$ | Tensor ortogonal |
| $\mathbf{F}(t)$ | Tensor gradiente de deformação |
| \mathbf{x} | Vetor posição |
| V | Volume de um corpo contínuo |

Símbolos Gregos

| | |
|-------------------------------------|---|
| A_j | Amplitude de tensão |
| γ | Deformação angular |
| $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$ | Delta de Dirac |
| λ | Escala molecular |
| ϵ | Espaçamento entre os discos do reômetro |

| | |
|-----------------------|---|
| ω | Frequência angular |
| ϕ | Fração volumétrica de polímero |
| $\Phi(s)$ | Função relaxação de tensão |
| ρ | Massa específica |
| $\eta''(\omega)$ | Módulo de armazenamento |
| $\eta'(\omega)$ | Módulo viscoso |
| $\dot{\gamma}$ | Taxa de cisalhamento |
| α_{esc} | Tempo característico do escoamento |
| α | Tempo de relaxação |
| α_j | Tempo de relaxação do j-ésimo elemento de Maxwell |
| α_p | Tempo de relaxação principal |
| \mathbf{I} | Tensor identidade |
| Σ | Tensor das tensões |
| $\boldsymbol{\sigma}$ | Parte deviatória do tensor das tensões |
| ξ | Posição inicial |
| P | Pressão mecânica |
| μ | Viscosidade efetiva |
| η_0 | Viscosidade efetiva |
| η_w | Viscosidade da água a 25°C |
| \mathbf{u} | Velocidade |
| δV | Volume de uma partícula material contínua |
| $\delta v'$ | Volume da menor partícula material contínua |

Operadores matemáticos

| | |
|--------------------------|--------------------------------|
| \log | Logaritmo (base 10) |
| dS | Elemento diferencial de área |
| dV | Elemento diferencial de volume |
| ∇ | Operador diferencial Nabla |
| $D(*)/Dt$ | Operador derivada material |
| $d(*)/dt$ | Operador derivada ordinária |
| $\partial(*)/\partial t$ | Operador derivada parcial |
| \int_V | Integral de volume |
| \int_s | Integral de superfície |

Grupos Adimensionais

| | |
|-------|-------------------|
| D_e | Número de Deborah |
| K_n | Número de Knudsen |

Sumário

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 | Motivação | 1 |
| 1.2 | Revisão bibliográfica | 3 |
| 1.3 | Objetivos | 6 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 8 |
| 2.1 | Hipótese do contínuo | 8 |
| 2.2 | Equações governantes | 10 |
| 2.2.1 | Balanço de massa - A equação da continuidade | 10 |
| 2.2.2 | Balanço de quantidade de movimento | 11 |
| 2.3 | Formalismo constitutivo para um material simples | 12 |
| 2.4 | Equação constitutiva geral para um fluido simples | 17 |
| 3 | TIPOS DE ESCOAMENTOS REOLÓGICOS E FUNÇÕES MATERIAIS | 20 |
| 3.1 | O tensor das tensões | 20 |
| 3.2 | Cisalhamento simples permanente | 21 |
| 3.3 | Cisalhamento oscilatório de pequena amplitude | 23 |
| 3.4 | Impulso de deformação | 26 |
| 3.5 | A regra de Cox-Merz | 28 |
| 4 | MODELOS CONSTITUTIVOS | 31 |
| 4.1 | Fluido newtoniano generalizado (FNG) | 31 |
| 4.1.1 | Modelo da lei de potência | 32 |
| 4.1.2 | Modelo de Cross | 33 |
| 4.1.3 | Modelo de Bingham | 34 |
| 4.2 | Modelos constitutivos viscoelástico-lineares | 35 |
| 4.2.1 | Viscoelasticidade linear - significado e consequências | 35 |
| 4.2.2 | Modelo de Maxwell - Formulação geral | 36 |
| 4.2.3 | Modelo de Maxwell generalizado | 39 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 4.2.4 | Determinação dos módulos viscoelásticos | 40 |
| 4.2.5 | Relação entre a função relaxação de tensão e os módulos viscoelásticos . . . | 42 |
| 4.2.6 | As relações de Kramers-Kronig | 43 |
| 4.2.7 | Determinação do tempo de relaxação a partir da função relaxação de tensão | 43 |
| | 5 REOLOGIA EXPERIMENTAL | 45 |
| 5.1 | Reometria | 45 |
| 5.1.1 | Obtenção da viscosidade aparente de um fluido qualquer, em um reômetro de discos paralelos, com base em dados experimentais | 46 |
| 5.2 | Aparato experimental | 52 |
| 5.3 | Fluidos ensaiados | 57 |
| 5.3.1 | Solução aquosa de <i>Poloxamer 407</i> | 59 |
| 5.3.2 | Solução aquosa de poliacrilamida aniônica (PAMA) | 64 |
| 5.4 | Metodologia experimental | 68 |
| 5.4.1 | Determinação do espaçamento ideal entre os discos do reômetro (<i>gap</i>) . . . | 68 |
| 5.4.2 | Cisalhamento permanente | 69 |
| 5.4.3 | Cisalhamento oscilatório de pequena deformação isotérmico | 70 |
| 5.4.4 | Cisalhamento oscilatório de pequena deformação em regime de taxa de aquecimento constante (teste de gelificação) | 71 |
| 5.4.5 | Impulso de deformação (<i>Step-Strain</i>) | 72 |
| | 6 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DAS SOLUÇÕES AQUO- | |
| | SAS DE POLOXAMER 407 | 74 |
| 6.1 | Otimização do espaçamento entre os discos do reômetro | 75 |
| 6.2 | Teste de Gelificação | 76 |
| 6.2.1 | Dependência do módulo elástico de cisalhamento e da viscosidade relativa da fração volumétrica de polímero em baixas temperaturas | 84 |
| 6.3 | Cisalhamento permanente isotérmico | 85 |
| 6.4 | Um estudo de caso | 87 |
| | 7 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DAS SOLUÇÕES AQUO- | |
| | SAS DE POLIACRILAMIDA ANIÔNICA (PAMA) | 89 |
| 7.1 | Otimização do espaçamento entre os discos do reômetro | 90 |
| 7.2 | Cisalhamento permanente isotérmico | 91 |
| 7.3 | Cisalhamento oscilatório de pequena amplitude isotérmico | 95 |
| 7.3.1 | Determinação do regime de viscoelasticidade linear | 95 |
| 7.3.2 | Módulos viscoelásticos em função da frequência de excitação do sistema . . | 97 |
| 7.3.3 | Dependência da viscosidade relativa $\tilde{\eta}$ em relação à fração volumétrica de polímero ϕ em solução | 104 |
| 7.4 | Impulso de deformação isotérmico | 107 |
| 7.4.1 | Função relaxação de tensão | 107 |
| 7.5 | Estratégias de verificação da condição de viscoelasticidade linear . . | 112 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 7.6 | Comparações entre os resultados obtidos pelo cisalhamento simples permanente e o oscilatório através da regra de Cox-Merz | 116 |
| 7.7 | Primeira diferença de tensões normais N_1 no limite de pequenos De | 120 |
| 7.8 | Varição da viscosidade relativa $\eta(\dot{\gamma})$ em função da temperatura (T) | 123 |
| 8 | COSIDERAÇÕES FINAIS | 124 |
| 8.1 | Conclusões | 124 |
| 8.2 | Sugestões para trabalhos futuros | 126 |
| | REFERÊNCIAS | 127 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A reologia é um ramo das ciências naturais responsável pelo estudo da deformação e do escoamento da matéria. A princípio, tem-se a impressão de que esta definição está mal posta, dado que o termo matéria é muito geral, no entanto, este termo torna-se apropriado, na medida em que esta área do conhecimento estuda o comportamento das mais diversas substâncias quando em escoamento. [Barnes, Hutton e Walters \(1989\)](#) salientam que, já no primeiro congresso da Sociedade Americana de Reologia, realizado em 1929, artigos acadêmicos sobre as propriedades e o comportamento dos mais diferentes materiais, como o asfalto, os lubrificantes, as tintas, os plásticos e as borrachas, foram recebidos. Trata-se, portanto, de uma área muito interdisciplinar, envolvendo conceitos de diversas outros campos, como a mecânica dos meios contínuos, a química e a hidrodinâmica.

De acordo com [Malkin \(1994\)](#), esta área da ciência se desenvolveu originalmente em função da observação de comportamentos "estranhos" ou "anormais" que materiais muito conhecidos apresentam. Estes comportamentos suscitavam muitas questões à comunidade científica da época, das quais alguns exemplos são:

- Tinta é evidentemente um líquido, já que esta pode ser vazada a partir de um reservatório, no entanto, por que esta permanece na vertical em uma parede sem escoar, como outros líquidos?
- Argila comporta-se como um sólido, mas ela pode ser modelada e assume o formato de qualquer reservatório em que é posta, como fazem os fluidos. Se a argila é um sólido, por que esta se comporta como um líquido?
- Componentes produzidos a partir de materiais poliméricos apresentam-se sólidos e rígidos, que é um comportamento também apreciado nos obtidos a partir de metais. Entretanto, eles apresentam uma diferença crucial: quando uma força é aplicada ao componente metálico este irá assumir um novo formato e mantê-lo por um longo tempo, não sendo este o caso dos produzidos a partir de polímeros, os quais também assumem um novo formato durante a aplicação da força mas continuam a mudar de

configuração quando esta é retirada. Se este material é um sólido, por que continua a alterar continuamente sua configuração?

A característica principal, comum a todos estes exemplos, é fato de que estes materiais reais não apresentam um comportamento definido, ou seja eles exibem uma superposição complicada de propriedades tanto de sólidos como de líquidos. Isto implica, primeiramente, que a classificação comum dos materiais em sólidos e líquidos é insuficiente. Surge, então, o conceito de materiais viscoelásticos como sendo aqueles que apresentam características tanto dissipativas, relacionadas ao comportamento dos líquidos viscosos (newtonianos), e elásticas, relacionada aos sólidos elásticos (hookeanos).

Neste contexto, [Barnes, Hutton e Walters \(1989\)](#) afirmam que todos os materiais podem ser considerados viscoelásticos, dependendo da escala de tempo característica em que o processo de deformação associado à aplicação de uma dada tensão, se desenvolve. A escala de tempo é, portanto, de extrema importância em reologia e, em função disto, a ela é associado um número adimensional, proposto pelo professor [Reiner \(1964\)](#), o número de Deborah (D_e), em uma referência clara ao quinto capítulo do livro de Juízes do antigo testamento, em que Deborah diz que: "até as montanhas fluem diante do Senhor". A premissa de tal afirmação reside na tese de que tudo flui se o tempo de observação for suficientemente longo, inclusive as montanhas.

O número de Deborah D_e é definido como a razão entre um tempo característico do material α e um tempo característico do processo de deformação que está sendo observado α_{esp} . O tempo α é infinito para sólidos elásticos hookeanos e zero para fluidos newtonianos viscosos. De acordo com [Barnes, Hutton e Walters \(1989\)](#), para a água líquida, α é tipicamente 10^{-12} s, enquanto que para óleos lubrificantes escoando no pequeno espaço de contato entre dois dentes de um par de engrenagens, α é da ordem de 10^{-6} s, já para o escoamento de polímeros derretidos, em processamento de plásticos α é da ordem de alguns segundos. Para números de Deborah intermediários observa-se o comportamento viscoelástico, dado que, neste caso, há uma compatibilidade entre as escalas típicas de tempo, tornando possível a observação do fenômeno.

O objetivo central da reologia é, portanto, a caracterização das propriedades mecânicas dos mais diversos materiais em escoamento. A fim de propor modelos matemáticos que visam a descrição da relação entre forças e deformações (mudanças de configuração) para um dado material contínuo. A estes modelos dá-se o nome de equações constitutivas, as quais são utilizadas para completar e informar à equação do movimento (balanço de forças) as características dinâmicas do material que se pretende estudar.

Em função do grande número de aplicações dos materiais complexos é cada vez mais necessário a obtenção de modelos reológicos capazes de descrever seu comportamento, [Malkin \(1994\)](#) ressalta a grande importância dos métodos experimentais neste contexto, dado que eles são essenciais para a medição e a caracterização quantitativa das propriedades de materiais reais. Ao ramo da reologia que se destina ao desenvolvimento

e estudo de métodos experimentais, dá-se o nome de reologia experimental.

Uma aplicação muito importante da reologia experimental é a caracterização das propriedades mecânicas de soluções poliméricas aquosas. Tais materiais apresentam uma grande variedade de comportamentos reológicos, dependendo das características do polímero que está em solução. Estes líquidos são utilizados em diversas aplicações de interesse industrial, das quais algumas de grande importância são:

- Redução de arrasto em escoamentos internos turbulentos (CUNHA; ANDREOTTI, 2007; LIBERATORE; POLLAUFG; MCHUGH, 2003);
- Floculação de impurezas em sistemas de tratamento de água e esgotamento sanitário industrial (CADOTTE et al., 2007; BOLTO; GREGORY, 2007);
- Fabricação de géis utilizados como veículos de administração de fármacos em formulações farmacêuticas (EDSMAN; CARLFORS; PETERSSON, 1998; DUMORTIER et al., 2006);
- Fabricação de substratos para a análise de eletroforese em exames de DNA (CHRAMBACH; RODBARD, 1971; SURIANO et al., 2014);
- Componente essencial de aditivos floculantes utilizados em recuperação terciária de petróleo, que visam o aumento do rendimento global dos processos (ZHANG et al., 2016; JUNG et al., 2013; HASHMI et al., 2013).

Motivado pelos fatores supracitados e também por interesses de caráter fenomenológico, serão estudadas, neste projeto de graduação, as propriedades reológicas de duas suspensões poliméricas aquosas: uma de Poloxamer 407, muito utilizada na fabricação de géis transportadores de fármacos dermatológicos, e outra de poli(acrilamida aniônica) (PAMA), muito empregada na floculação de rejeitos industriais em unidades de tratamento de água e também para a redução de arrasto em escoamentos internos turbulentos.

Ambos os solutos são polímeros de alto peso molecular e conferem às suas soluções aquosas propriedades viscoelásticas, as quais pretende-se obter experimentalmente, através do ensaio de amostras dos respectivos fluidos em regime de cisalhamento permanente e transiente.

1.2 Revisão bibliográfica

O estudo do comportamento de materiais submetidos a cargas externas remonta o trabalho de Robert Hooke, "*True Theory of Elasticity*" (1678), no qual é proposto que "o poder de qualquer mola está na mesma proporção que a tensão a ela aplicada", ou seja, Hooke propõe que, para sólidos elásticos, a relação entre a tensão e a deformação é linear, formando a premissa básica da teoria clássica da elasticidade.

Na edição de 1995 da obra original de 1687, "*Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica*", de Isaac Newton, é apresentada uma abordagem para o comportamento dos líquidos, baseada em hipóteses associadas com o experimento de cisalhamento simples, figura (1). É proposto que "a resistência que surge da falta de escorregamento entre partes do líquido. mantendo-se outras variáveis constantes, é proporcional à velocidade com que as partes do líquido são separadas umas das outras". Esta "falta de escorregamento" é o que hoje se denomina de viscosidade, ou fricção interna.

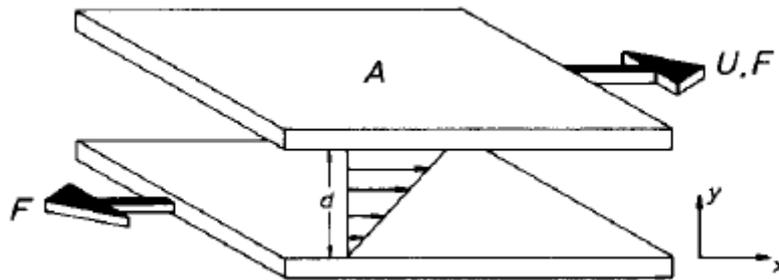


Figura 1 – Representação esquemática de um experimento de cisalhamento simples de um fluido entre placas paralelas. Em que A é uma placa móvel, que se move com velocidade U , por ação da força F , e d é o espaçamento entre as placas. Adaptado de [Barnes, Hutton e Walters \(1989\)](#)

A força por unidade de área requerida para manter o movimento da placa superior ($\sigma = F/A$), é proporcional ao gradiente de velocidade U/d , também denominado taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), logo, a lei da viscosidade de Newton pode ser entendida da seguinte forma:

$$\sigma = \eta \frac{U}{d} = \eta \dot{\gamma}, \quad (1.1)$$

na qual η é denominado coeficiente de viscosidade, o qual a apresenta a unidade $Pa.s$ no sistema internacional. De acordo com [Barnes, Hutton e Walters \(1989\)](#), a lei da viscosidade de Newton aplica-se muito bem a líquidos comuns de grande importância, como a água e a glicerina, que apresentam, aproximadamente 1 mPa.s e 1 Pa.s de viscosidade, respectivamente (observe que a glicerina é, portanto, mil vezes mais viscosa que água).

No entanto, embora as ideias de Newton tenham sido apresentadas em 1687, foi somente no século XIX que Navier e Stokes ([BATCHELOR, 2000](#)), independentemente, desenvolveram uma teoria consistente para o caso tridimensional do que hoje se denomina fluido newtoniano. A equação governante do movimento destes fluidos foi, então, denominada equação de Navier-Stokes.

Para o cisalhamento simples apresentado na figura (1), a tensão de cisalhamento σ resulta no escoamento do material, o qual, no caso de um fluido newtoniano, persiste enquanto a tensão continuar a ser aplicada. No entanto, se o material entre as placas for um sólido hookeano, a mesma tensão aplicada à placa superior, resulta em uma deformação

instantânea, como mostrado na figura (2). Uma vez tendo-se atingido o estado deformado, o movimento cessa e a deformação se mantém até que a tensão seja retirada.

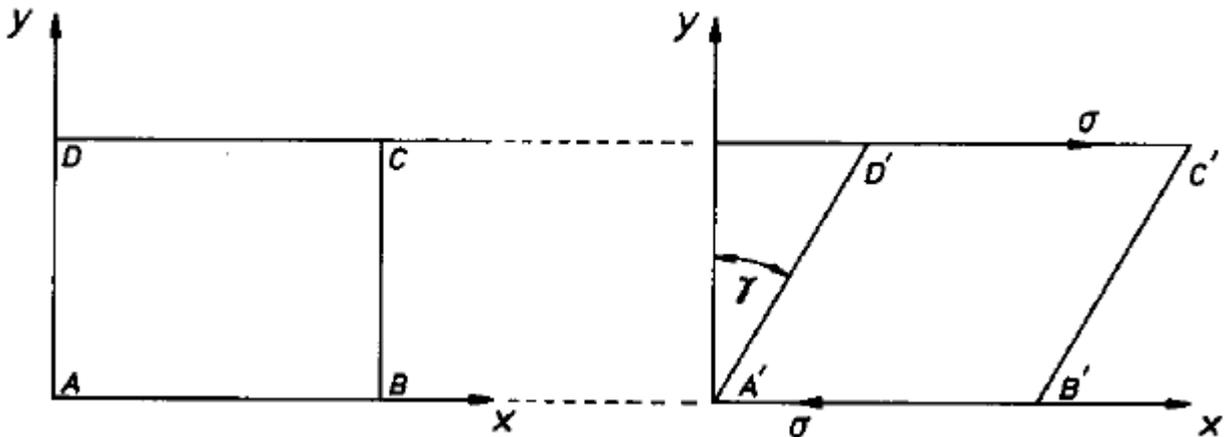


Figura 2 – O resultado da aplicação de uma tensão (σ) um bloco de sólido hookeano, o qual se deforma de uma configuração ABCD para outra A'B'C'D'. Adaptado de (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989)

O ângulo γ é denominado deformação angular e, pela lei de Hooke, tem-se que:

$$\sigma = G\gamma, \quad (1.2)$$

em que G é o módulo de elasticidade (Young).

De acordo com Barnes, Hutton e Walters (1989), por muitos anos, pensou-se que a lei Hooke para sólidos elásticos e a de Newton para fluidos viscosos eram gerais, o que era corroborado pelo fato de que a maioria dos materiais de interesse comum, como a água e os metais ferrosos se adequavam perfeitamente a estes modelos. No entanto, em 1835, Wilhelm Weber realizou experimentos com fios de seda e descobriu que estes não eram perfeitamente elásticos. De acordo com este autor, um carregamento longitudinal produzia uma imediata extensão, seguida por um aumento gradual da elongação do fio com o tempo, no entanto, ao retirar-se a carga, observava-se uma imediata contração, seguida por uma gradual diminuição da elongação até que o comprimento inicial do fio fosse atingido. Este é um caso em que o material apresenta um comportamento aparentemente sólido, mas que não pode ser modelado pela lei de Hooke, já que há elementos característicos de escoamento no padrão de deformação, os quais estão ligados ao o comportamento de líquidos. Estes materiais são chamados, na atualidade, de viscoelásticos.

No tocante a fluidos viscoelásticos, o primeiro grande avanço foi dado por James Clerk Maxwell, em seu artigo de 1867, intitulado "*On the dynamical theory of gases*", no qual o autor propõe um modelo matemático para a descrição de fluidos que apresentam características elásticas. Neste trabalho, o autor supõe que a estrutura interna destes materiais se comporta como um conjunto de molas e amortecedores em série, sendo que as molas representam a elasticidade e o amortecedor, a dissipação.

Barnes, Hutton e Walters (1989) afirmam que, durante muito tempo, a reologia foi tratada com desinteresse pela comunidade científica, voltando a apresentar avanços consideráveis somente a partir da Segunda Guerra Mundial, período marcado por muitos estudos sobre os fluidos utilizados em lança-chamas, que são viscoelásticos. Além disso, o surgimento das indústrias de fabricação de fibras sintéticas, de processamento de plásticos e de fabricação de diversos outros materiais complexos, como os líquidos detergentes, os óleos multigrav (lubrificação) e os adesivos de contato, impulsionaram sobremaneira seu desenvolvimento. Atualmente, esta área da ciência mostra-se muito relacionada a pesquisas da área farmacêutica, da indústria alimentícia e, também, da biorreologia, que trabalha em constante troca de conhecimentos com a indústria de materiais biotecnológicos e com a moderna pesquisa médica.

1.3 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é o estudo experimental das propriedades reológicas de fluidos complexos, mais especificamente, soluções poliméricas aquosas, quando submetidos tanto a cisalhamentos permanentes como transientes. A análise será majoritariamente experimental, através da utilização de um reômetro de placas paralelas, no qual é possível a implementação de diversos tipos de cisalhamentos sobre o material em análise, associado a um controle preciso da temperatura. Além disso, este trabalho apresenta os seguintes objetivos específicos:

1. Realizar uma revisão bibliográfica sobre a teoria de viscoelasticidade no contexto de líquidos com memória;
2. Ensaiar, no reômetro de discos paralelos MCR 301, dois fluido elásticos, tanto em cisalhamento permanente como oscilatório, realizando também experimentos de “step strain”, para determinar o comportamento pseudoplástico do fluido, *i.e.*, as constantes de modelos de fluidos generalizados, os módulos viscoso e elástico, a função relaxação de tensões e a diferença de tensões normais em baixas frequências
3. Verificar o regime de viscoelasticidade linear pelo princípio causa-efeito de Kramers-Kronig e da regra de Cox-Merz para viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento;
4. Verificar o comportamento da função relaxação de tensões usando um modelo de fluido de Maxwell com espectro de tempos de relaxação e, conseqüentemente, o ajuste dos módulos viscosos e elásticos;
5. Aplicar a transformada de Fourier seno e a transformada cosseno aos módulos $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, determinando a função relaxação de tensões (FRT) e os tempos de rela-

xação do fluido viscoelástico, além de obter os coeficientes de Fourier de segunda ordem;

6. Realizar uma análise de Fourier para condição de viscoelasticidade linear (deformação angular¹ « 1). Verificar a distribuição de diferentes modos de tensão do fluido (coeficientes de Fourier);

¹ Nomenclatura internacional: *strain*

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentadas, com base na hipótese do contínuo, as equações de balanço que modelam o escoamento de qualquer material contínuo. Isto é feito no intuito de salientar a importância do tensor das tensões, ou seja, da descrição da relação entre as forças e as deformações em um dado material, para o fechamento da equação do movimento.

Na introdução foi salientado o papel da reologia no contexto da proposição de equações constitutivas para o tensor das tensões, no entanto, estas não podem ser propostas ao acaso, muito pelo contrário, existe um conjunto de regras e postulados aos quais tais expressões devem se adequar para que sejam consideradas representativas do comportamento de um material real. A este conjunto de princípios dá-se o nome de formalismo constitutivo e aos materiais que a eles obedecem, a denominação de materiais simples. Este formalismo será descrito em detalhes neste capítulo.

2.1 Hipótese do contínuo

Os materiais apresentam uma estrutura descontínua a nível molecular, dado que sua massa está concentrada no núcleo dos átomos que constituem suas moléculas. Em função disso, verifica-se que esta propriedade não é uniformemente distribuída em todo o volume que o material ocupa, mesmo em líquidos e sólidos, nos quais a distância entre as moléculas é reduzida em comparação aos gases. De acordo com Batchelor (2000), outras propriedades do fluido, como a composição e a velocidade, apresentam uma distribuição fortemente não linear quando o fluido é analisado a partir de uma escala suficientemente pequena, que permita a análise do comportamento de moléculas individuais.

No entanto, a mecânica dos fluidos apresenta um enfoque no comportamento da matéria em uma escala macroscópica, a qual caracteriza-se por apresentar uma escala típica de comprimento (L) muito maior em comparação à escala molecular (λ), caracterizada pela distância entre as moléculas que compõem o material.

Entre a escala macroscópica e a molecular, está a escala local do contínuo (l), definida a partir de um volume suficientemente pequeno do material, para que este seja considerado "local" em relação à escala macroscópica, e grande o suficiente para conter

um número suficiente de moléculas. Isto permite que o comportamento do material possa ser analisado assumindo-se, por hipótese, uma distribuição perfeitamente contínua de sua estrutura microscópica e, por conseguinte, de suas propriedades físicas, como, por exemplo, sua massa. As escalas supracitadas estão dispostas na figura (3), que representa, esquematicamente, uma partícula fluida \mathcal{P} em um corpo contínuo \mathcal{B} .

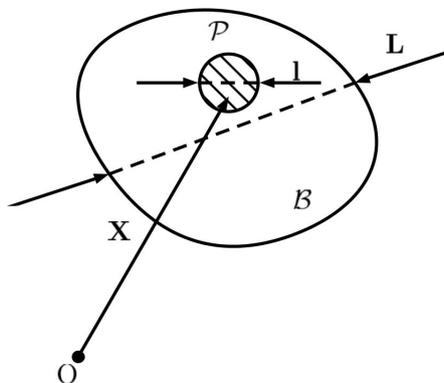


Figura 3 – Corpo contínuo (\mathcal{B}), com representação de uma partícula fluida (\mathcal{P}) e de suas escalas típicas, respectivamente, a escala integral (L) e a escala local do contínuo (l).

Batchelor (2000) salienta que, na escala do contínuo, as propriedades medidas são, efetivamente, médias volumétricas dos efeitos das moléculas no volume sensível (definido pela escala local do contínuo). Com isso, observa-se que as flutuações das propriedades no nível molecular não afetam a referida média, a qual permanece constante. Todavia, com o aumento do parâmetro de escala, chega-se à escala integral, na qual a distribuição espacial da propriedade em estudo passa a ser importante.

A hipótese do contínuo implica a possibilidade de se associar um significado definido à noção de valor pontual (local) das mais variadas propriedades de um material, como a massa específica, a velocidade e a temperatura, e que, em geral os valores destas quantidades são funções contínuas da posição no material e do tempo. No caso da massa específica, esta pode ser definida da seguinte forma, a partir da hipótese do contínuo:

$$\rho = \lim_{\delta V' \rightarrow \delta V} \frac{1}{\delta V} \int_{\delta V} \sum_i m_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) dV, \quad (2.1)$$

na qual $\delta V'$ é o volume de um ponto material, ou seja, a propriedade é obtida como uma média volumétrica nas vizinhanças do referido ponto. Com base nisso, é possível estabelecer equações governantes para o movimento da partícula material que são independentes de suas partículas constituintes.

A partir das definições da escala local do contínuo (l) e da escala molecular (λ) é definido o número de Knudsen (Kn), da seguinte forma:

$$Kn = \frac{\lambda}{l} \quad (2.2)$$

Este parâmetro adimensional é de grande importância para determinar-se a aplicabilidade da hipótese do contínuo. Caso o número de Knudsen seja próximo ou maior que um, o caminho médio livre de uma molécula é comparável a escala de comprimento do problema, portanto, a consideração de continuidade da mecânica dos fluidos não é mais uma boa aproximação, devendo-se utilizar a mecânica estatística. Para o caso em que $0,01 < K_n < 0,1$ tem-se uma condição de interface, na qual a validade da hipótese do contínuo deve ser avaliada, já para valores de $K_n < 0,01$ a hipótese é estritamente válida.

2.2 Equações governantes

Fluidos são substâncias que se deformam continuamente (escoam) quando sujeitas a tensões tangenciais. O escoamento de fluidos é governado por um conjunto de equações de balanço, sendo elas: a equação da continuidade, a equação de balanço de quantidade de movimento, a equação de balanço de quantidade de movimento angular e a equação da energia. Considerando situações mais simples, pode-se considerar somente a equação da continuidade e da quantidade de movimento.

2.2.1 Balanço de massa - A equação da continuidade

A massa específica de um dado material é definida pontualmente da seguinte forma:

$$\rho = \lim_{\delta V \rightarrow \delta V'} \frac{\delta m}{\delta V}, \quad (2.3)$$

em que $\delta V'$ e δm são, respectivamente, o volume e a massa da menor partícula material (\mathcal{P}), pertencente a um corpo material \mathcal{B} , de volume V e massa m . Considerando que \mathcal{B} atende à hipótese do contínuo, tem-se que a massa total do corpo é dada por:

$$m = \int_V \rho dV. \quad (2.4)$$

Do princípio de conservação da massa, sabe-se que em determinado volume de controle, o efeito líquido de entrada, saída e geração de massa são nulos, o que matematicamente é expresso da seguinte forma:

$$\frac{Dm}{Dt} = 0, \quad (2.5)$$

em que $\frac{D}{Dt}$ é o operador derivada material, o qual é definido com base em um observador que se desloca junto com a partícula material, sendo expresso da maneira que se segue,

$$\frac{D(*)}{Dt} = \frac{\partial(*)}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla(*), \quad (2.6)$$

na qual $(*)$ é uma propriedade qualquer do fluido e \mathbf{u} , o campo de velocidades do escoamento.

Substituindo a equação (2.4) em (2.5), obtém-se que:

$$\frac{D}{Dt} \int_V \rho dV = 0. \quad (2.7)$$

Aplicando o Teorema do Transporte de Reynolds (ARIS, 2012), tem-se:

$$\frac{D}{Dt} \int_V \rho dV = \int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_S \rho \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}} dS = 0, \quad (2.8)$$

em que \mathbf{u} é o campo de velocidades, S é a superfície de controle e $\hat{\mathbf{n}}$ o vetor unitário normal a esta superfície (direcionado para fora). A partir do teorema de Gauss (ARIS, 2012), pode-se escrever que:

$$\int_S \rho \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}} = \int_V \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) dV, \quad (2.9)$$

substituindo este resultado na equação (2.8), obtém-se que:

$$\frac{D}{Dt} \int_V \rho dV = \int_V \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) \right) dV = 0. \quad (2.10)$$

Dado que esta equação é válida em todo o volume do corpo \mathcal{B} , aplica-se o teorema da localização (ARIS, 2012), resultando em:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0. \quad (2.11)$$

Desenvolvendo a equação (2.11), tem-se:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \nabla \cdot \mathbf{u} + \mathbf{u} \cdot \nabla \rho = 0. \quad (2.12)$$

Rearranjando os termos da equação (2.12), pode-se escrever que:

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (2.13)$$

a qual é denominada equação da continuidade. A equação (2.13) representa, matematicamente, o princípio físico da conservação da massa para um elemento de material contínuo.

2.2.2 Balanço de quantidade de movimento

A quantidade de movimento (\mathbf{P}), também denominada momento linear do corpo contínuo \mathcal{B} , é dada por:

$$\mathbf{P} = \int_V \rho \mathbf{u} dV. \quad (2.14)$$

Da segunda lei de Newton, sabe-se que a variação do momento linear é igual ao somatório das forças externas que agem sobre o corpo contínuo, logo, obtém-se que:

$$\frac{D\mathbf{P}}{Dt} = \mathbf{f}, \quad (2.15)$$

em que \mathbf{f} é a resultante das forças externas, a qual pode ser dividida em dois tipos: as forças de campo e de superfície, podendo ser escrita da seguinte forma:

$$\mathbf{f} = \int_V \rho \mathbf{b} dV + \int_S \mathbf{t} dS, \quad (2.16)$$

em que \mathbf{b} é uma força por unidade de volume e \mathbf{t} o vetor de tensões, que a partir do teorema de Cauchy (BATCHELOR, 2000), é dado por:

$$\mathbf{t} = \hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\Sigma}, \quad (2.17)$$

na qual $\boldsymbol{\Sigma}$ é o tensor das tensões. Substituindo este resultado na equação (2.16), tem-se que:

$$\mathbf{f} = \int_V \rho \mathbf{b} dV + \int_S \hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\Sigma} dS, \quad (2.18)$$

a qual pode ser reescrita, através da aplicação do teorema da divergência (ARIS, 2012), resultando em:

$$\mathbf{f} = \int_V (\rho \mathbf{b} + \nabla \cdot \boldsymbol{\Sigma}) dS. \quad (2.19)$$

Aplicando o teorema da localização (ARIS, 2012) e tendo em vista a equação (2.15), pode-se escrever que:

$$\frac{D(\rho \mathbf{u})}{Dt} = \rho \mathbf{b} + \nabla \cdot \boldsymbol{\Sigma}, \quad (2.20)$$

na qual, \mathbf{b} é o vetor aceleração da gravidade. O tensor das tensões ($\boldsymbol{\Sigma}$) determina a distribuição de tensões no meio contínuo, o qual apresenta a seguinte forma:

$$\boldsymbol{\Sigma} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}, \quad (2.21)$$

em que p é a pressão mecânica e \mathbf{I} é o tensor identidade, os quais, em conjunto formam a parte isotrópica do tensor das tensões, já $\boldsymbol{\sigma}$ é a parte deviatórica de traço nulo do mesmo, estando associada às tensões cisalhamento que se desenvolvem sobre o material.

As equações (2.13) e (2.20) governam o escoamento de qualquer meio contínuo homogêneo, entretanto, estas não são capazes de descrever a resposta do material. Para isso é necessário que se conheça a relação entre a tensão e a deformação especificamente para o material que se esteja analisando, o que é feito através da proposição de equações constitutivas para $\boldsymbol{\sigma}$, permitindo a obtenção, por conseguinte, do tensor das tensões $\boldsymbol{\Sigma}$. As equações constitutivas são determinadas geralmente a partir de observações experimentais, ou mesmo, através da proposição de hipóteses. No entanto, tais expressões devem se adequar a um conjunto de princípios fundamentais, que serão abordados na próxima seção.

2.3 Formalismo constitutivo para um material simples

Na seção anterior, verificou-se a necessidade de se estabelecer uma equação constitutiva para a parte deviatórica do tensor das tensões ($\boldsymbol{\sigma}$) a fim de completar o conjunto

de equações do movimento, que, associadas à equação do balanço de massa levam à solução do problema de fechamento e, portanto, à caracterização completa do problema. As equações constitutivas têm por finalidade modelar a relação entre a tensão e a deformação em função da constituição do material, ou seja, sob um ponto de vista informal, pode-se dizer que elas informam à equação de balanço de quantidade de movimento sobre as características do material.

De acordo com [Yamaguchi \(2008\)](#), a construção de equações constitutivas para materiais complexos segue basicamente três diferentes abordagens: a primeira busca desenvolver a equação constitutiva a partir da generalização de uma equação reológica unidimensional simples, levando em conta os princípios da mecânica do contínuo em associação com análises experimentais. A segunda abordagem é derivada unicamente dos conceitos gerais da mecânica dos meios contínuos, apresentando um viés mais fenomenológico. A terceira é pautada na dinâmica molecular em combinação com o conceito do contínuo, levando em conta a estrutura molecular do fluido, sendo muito utilizada na modelagem de fluidos poliméricos (ver [Bird et al. \(1987\)](#)).

No entanto, independentemente da abordagem utilizada na construção de determinada equação constitutiva, de acordo com [Truesdell e Noll \(2004\)](#), existe um conjunto de princípios fundamentais aos quais estas devem se adequar, sendo eles:

- Princípio da causalidade;
- Princípio da ação local;
- Princípio da invariância de coordenadas;
- *Fading Memory*;
- Princípio da ausência de um estado de referência; e
- Princípio da indiferença material (objetividade)

Materiais cuja descrição se adéqua a tais condições são denominados fluidos simples. Abaixo são descritos em detalhes os referidos princípios.

Princípio da causalidade

O princípio da causalidade, também denominado de princípio do determinismo, ou da causa e efeito, postula que o tensor das tensões ($\boldsymbol{\sigma}$) depende da história recente do movimento, ou seja do campo de velocidades ou deformação. Sob um ponto de vista mais geral, diz-se que uma equação constitutiva relaciona a tensão do material no tempo t com o presente e com experiências prévias de deformações sofridas por este, logo:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \mathfrak{F}(\text{História do material}), \quad (2.22)$$

na qual,

$$\sigma$$

é o tensor das tensões e \mathfrak{F} um funcional que envolve derivadas e integrais do campo de velocidade com respeito ao tempo e espaço, além de conter coeficientes que podem ser associados a propriedades físicas do material (SALAS, 2006).

Princípio da ação local

O princípio da ação local postula que somente as partículas vizinhas (pequena vizinhança) deverão ser envolvidas para a determinação da tensão em um ponto, *i.e.*, este princípio é consistente com a ideia de forças de curto alcance entre partículas ou moléculas do material.

Considere uma descrição lagrangiana do movimento, em que o corpo material (\mathcal{B}), numa posição inicial ξ em $t = 0$ move-se para a posição $\mathbf{X}(\xi, \tau)$ no tempo τ e, em seguida para a posição $\mathbf{x}(\xi, t)$ no instante t . Uma interpretação esquemática do referido movimento (mapa) é apresentado na figura (4).

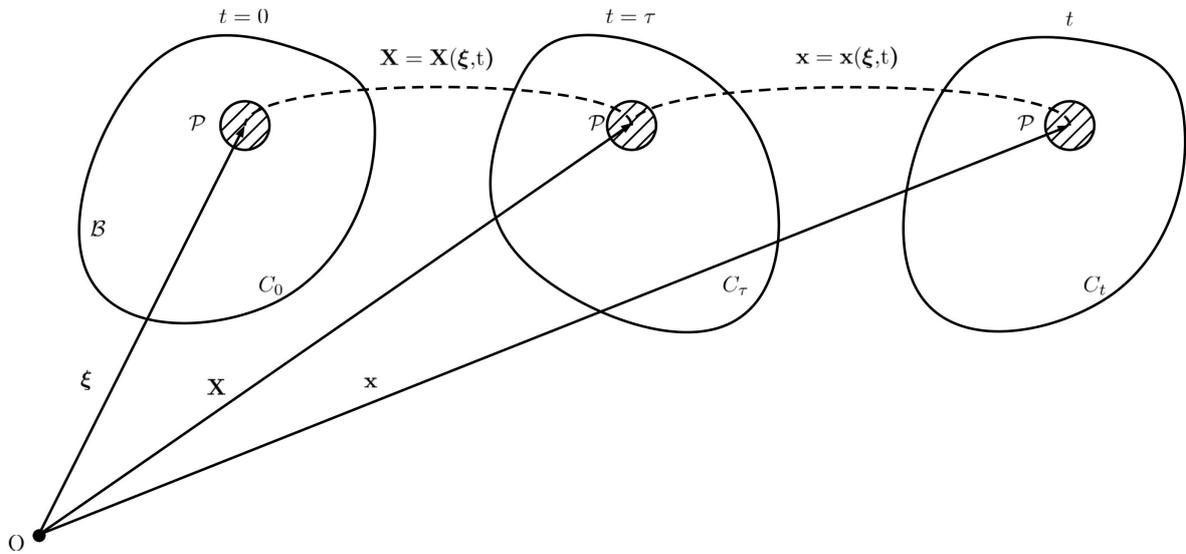


Figura 4 – Representação esquemática do movimento de um corpo contínuo (\mathcal{B}), com representação das diferentes configurações (\mathcal{C}) obtidas ao longo do processo: \mathcal{C}_0 no tempo inicial ($t = 0$), \mathcal{C}_τ em um instante de tempo intermediário ($t = \tau$) e \mathcal{C}_t o instante atual (t).

Realizando uma análise nas vizinhanças de um ponto, no instante τ , tem-se, por uma expansão em série de Taylor que:

$$\mathbf{X}(\xi + d\xi) = \mathbf{X}(\xi) + \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \xi} d\xi + O(|d\xi|^2), \quad (2.23)$$

logo,

$$d\mathbf{X} = \mathbf{X}(\boldsymbol{\xi} + d\boldsymbol{\xi}) - \mathbf{X}(\boldsymbol{\xi}) = \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \boldsymbol{\xi}} d\boldsymbol{\xi} + O(|d\boldsymbol{\xi}|^2), \quad (2.24)$$

analogamente, tem-se que:

$$d\mathbf{x} = \mathbf{x}(\boldsymbol{\xi} + d\boldsymbol{\xi}) - \mathbf{x}(\boldsymbol{\xi}) = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} d\boldsymbol{\xi} + O(|d\boldsymbol{\xi}|^2). \quad (2.25)$$

Esta análise é baseada na hipótese do contínuo, tem-se, portanto, que a escala de $|d\mathbf{X}|$ deve ser muito maior que a escala molecular (λ) e muito inferior à escala macroscópica (L). Os termos de segunda ordem, em função de serem infinitésimos de segunda ordem, podem ser desprezados. Com base nisto, tem-se que:

$$d\mathbf{X} = \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \boldsymbol{\xi}} d\boldsymbol{\xi} \quad \text{em } t = \tau, \quad (2.26)$$

e

$$d\mathbf{x} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} d\boldsymbol{\xi} \quad \text{em } t. \quad (2.27)$$

Define-se o tensor gradiente de deformação ou tensor deformação da seguinte forma:

$$\mathbf{F}(t) = \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \boldsymbol{\xi}} \quad (2.28)$$

portanto, tem-se que o tensor das tensões pode ser escrito em termos do funcional \mathfrak{F} , da seguinte forma:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \mathfrak{F}\{\mathbf{F}(\tau)\}_{0 \leq \tau \leq t}. \quad (2.29)$$

A equação(2.29) mostra que o tensor das tensões é um funcional do tensor gradiente de deformação, que, como foi demonstrado é influenciado apenas pelas vizianças próximas da partícula material (\mathcal{P}).

Princípio da invariância de coordenadas

Uma equação constitutiva deve ser sempre válida, independentemente do sistema de coordenadas em que o vetor posição, velocidade ou o tensor de tensões é descrito, *i.e.*, o funcional \mathfrak{F} deve ser mantido, não importando se $\boldsymbol{\sigma}$ e $\nabla \mathbf{u}$ são descritos em coordenadas cartesianas, esféricas, cilíndricas, ou mesmo, em sistemas de coordenadas curvilíneos. Fisicamente, este princípio implica que novas equações constitutivas não devem surgir como consequência de uma mudança de coordenadas.

Fading Memory

O princípio de *Fading memory* postula, de acordo com [Truesdell e Noll \(2004\)](#), que deformações que ocorreram em um passado distante devem apresentar menor influência na determinação da tensão no presente do que aquelas que ocorreram em um passado recente, ou seja, a estrutura instantânea do campo de tensões é relacionada mais intensamente com eventos (deformações) mais recentes.

Geralmente, na literatura, define-se um instante de tempo (t') no passado do histórico de deformação do material e um no presente (t), logo, com base neste princípio, diz-se que o efeito das deformações sobre o tensor das tensões ($\boldsymbol{\sigma}$) é maior para $t \sim t'$ do que para $t' \ll t$.

Princípio da ausência de um estado de referência

Este princípio postula que não existe um estado natural de equilíbrio (ou preferencial) do material, em contraste com o comportamento de materiais sólidos.

Princípio da indiferença material quanto ao referencial - Princípio da objetividade

O princípio da indiferença material, de acordo com [Truesdell e Noll \(2004\)](#), postula que se uma equação constitutiva é satisfeita por um dado processo, caracterizado por um movimento (sucessivas mudanças de configuração) e um tensor simétrico, denotados respectivamente por:

$$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{x}(X, t), \quad \boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}(X, t), \quad (2.30)$$

em que X é o rótulo de uma dada partícula material e t o tempo, então esta deve, também, ser satisfeita por um processo equivalente $\{\boldsymbol{x}^*, \boldsymbol{\sigma}^*\}$, em que o movimento e o tensor das tensões são dados por:

$$\boldsymbol{x}^* = \boldsymbol{x}^*(X, t^*) = \boldsymbol{c}(t) + \boldsymbol{Q}(t)\boldsymbol{x}(X, t), \quad (2.31)$$

$$\boldsymbol{\sigma}^* = \boldsymbol{\sigma}^*(X, t^*) = \boldsymbol{\sigma}(t) + \boldsymbol{Q}(t)\boldsymbol{\sigma}(X, t)\boldsymbol{Q}(t)^T, \quad (2.32)$$

$$t' = t - a, \quad (2.33)$$

na qual, $\boldsymbol{c}(t)$ é uma função de ponto arbitrária, associada a uma translação de corpo rígido, $\boldsymbol{Q}(t)$ um tensor ortogonal dependente do tempo, que está ligado a uma rotação de corpo rígido e a , uma constante arbitrária.

A fundamentação física deste princípio reside no fato de que o material deve ser independente do referencial. Isto é, o campo instantâneo de tensões (resposta do material) deve ser independente do movimento do observador ou do referencial. Em outras palavras, a resposta mecânica de um material deve ser invariante em relação a um movimento de

corpo rígido arbitrário. Este princípio é matematicamente expresso pela equação (2.32), denominada, na literatura, por transformação homogênea de Truesdell e Noll (2004).

As quantidades que se transformam de acordo com as transformações lineares homogêneas mostradas em (2.32) e (2.33) são ditas objetivas, e, portanto, como consequência direta do princípio da indiferença material, as equações constitutivas devem apresentar somente quantidades objetivas, em função disso, este princípio também é denominado, princípio da objetividade.

2.4 Equação constitutiva geral para um fluido simples

Um fluido simples, como foi definido na seção (2.3), é uma material cuja equação constitutiva adéqua-se à todos os princípios do formalismo constitutivo. Esta classe de fluidos é de grande importância, pois a maioria dos fluidos complexos apresentam seus modelos constitutivos baseados no conceito de fluido simples.

Outro aspecto importante é o fato de que, para estes fluidos, o tensor das tensões ($\boldsymbol{\sigma}$) é descrito como um funcional do tensor gradiente de deformação ($\mathbf{F}(\tau)$) relativo e da história de deformação, fatos estes que são consequências diretas, respectivamente, do princípio da ação local e do princípio da causalidade. Com base nisso, tem-se que o tensor das tensões pode ser representado formalmente da seguinte forma:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathfrak{F} \left\{ \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \boldsymbol{\xi}}; 0 \leq \tau \leq t \right\}, \quad (2.34)$$

aplicando-se a regra da cadeia ao termo $\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \boldsymbol{\xi}}$, tem-se:

$$\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \boldsymbol{\xi}} = \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} = \mathbf{F} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}}, \quad (2.35)$$

o qual substituído na equação (2.34), resulta em:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathfrak{F} \left\{ \mathbf{F} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} ; 0 \leq \tau \leq t \right\}, \quad (2.36)$$

No entanto, é necessário que se verifique a objetividade da equação (2.36), pois, tratando-se de um fluido simples, sua equação constitutiva deve atender ao princípio da indiferença material do referencial. Para isso, considere o tensor gradiente de deformação (\mathbf{F}) descrito em dois sistemas e referência:

$$\mathbf{F}(\tau) = \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}}(\tau) \quad (2.37)$$

e

$$\mathbf{F}'(t') = \frac{\partial \mathbf{X}'}{\partial \mathbf{x}'}(t'). \quad (2.38)$$

Aplicando a regra da cadeia à equação (2.38), obtém-se que:

$$\mathbf{F}'(t) = \frac{\partial \mathbf{X}'}{\partial \mathbf{x}'} = \frac{\partial \mathbf{X}'}{\partial \mathbf{X}} \cdot \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}'}, \quad (2.39)$$

no entanto, a partir da aplicação da transformação homogênea, equação (2.32), aos vetores \mathbf{X} e \mathbf{x} , mostra-se que:

$$\mathbf{x}' = \mathbf{Q}(t) \cdot \mathbf{x} + \mathbf{c}(t), \quad \mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t), \quad (2.40)$$

e,

$$\mathbf{X}' = \mathbf{Q}(t') \cdot \mathbf{X}(t') + \mathbf{c}(t'), \quad \mathbf{X} = \mathbf{X}(\mathbf{x}, t), \quad (2.41)$$

o que permite que se realize uma análise em separado dos termos da equação (2.39):

$$\frac{\partial \mathbf{X}'}{\partial \mathbf{X}} = \mathbf{Q}(t') \cdot \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{X}} = \mathbf{Q}(t') \cdot \mathbf{I} = \mathbf{Q}(t'), \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}'} = \mathbf{Q}^T(t), \quad (2.43)$$

com estes resultados, associado à definição do tensor gradiente de deformação, tem-se que a equação (2.39) assume a seguinte forma:

$$\mathbf{F}'(t') = \frac{\partial \mathbf{X}'}{\partial \mathbf{x}'} = \mathbf{Q}(t') \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{Q}^T(t), \quad (2.44)$$

A equação (2.44) não obedece ao princípio da objetividade, pois:

$$\mathbf{Q}(t') \cdot \mathbf{F}(t') \cdot \mathbf{Q}^T(t) \neq \mathbf{Q}(t') \cdot \mathbf{F}(t') \cdot \mathbf{Q}^T(t'), \quad (2.45)$$

no entanto, sabe-se que a equação (2.44) é válida para qualquer instante de tempo $0 \leq \tau \leq t$, portanto, para $t' = \tau$, tem-se que:

$$\mathbf{F}'(\tau) = \frac{\partial \mathbf{X}'}{\partial \mathbf{x}'} = \mathbf{Q}(\tau) \cdot \mathbf{F}(\tau) \cdot \mathbf{Q}^T(t), \quad (2.46)$$

O tensor das tensões no sistema transformado $\{\mathbf{x}'\}$, é portanto

$$\boldsymbol{\sigma}'(t) = \mathfrak{F} \left\{ \mathbf{F}'(\tau) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}'}{\partial \boldsymbol{\xi}'} ; 0 \leq \tau \leq t \right\}, \quad (2.47)$$

com $\mathbf{F}'(\tau)$ dado pela equação (2.46). O termo $\frac{\partial \mathbf{x}'}{\partial \boldsymbol{\xi}'}$, é calculado da seguinte forma:

$$\frac{\partial \mathbf{x}'}{\partial \boldsymbol{\xi}'} = \mathbf{Q}(t) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} \cdot \mathbf{Q}^t(0), \quad (2.48)$$

mas,

$$\mathbf{Q}^T(0) = \mathbf{I}, \quad (2.49)$$

logo,

$$\frac{\partial \mathbf{x}'}{\partial \boldsymbol{\xi}'} = \mathbf{Q}(t) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}}, \quad (2.50)$$

e, portanto,

$$\boldsymbol{\sigma}'(t) = \mathfrak{F} \left\{ \mathbf{Q}(\tau) \cdot \mathbf{F}(\tau) \cdot \mathbf{Q}^T(t) \cdot \mathbf{Q}(t) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} ; 0 \leq \tau \leq t \right\}, \quad (2.51)$$

o que é equivalente a

$$\mathbf{Q}(t) \cdot \boldsymbol{\sigma}(t) \cdot \mathbf{Q}^T(t) = \mathfrak{F} \left\{ \mathbf{Q}(\tau) \cdot \mathbf{F}(\tau) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} ; 0 \leq \tau \leq t \right\}. \quad (2.52)$$

Utilizando o teorema da decomposição polar, decompõe-se o tensor gradiente de deformação $\mathbf{F}(\tau)$, da seguinte forma:

$$\mathbf{F}(\tau) = \mathbf{R}(\tau) \cdot \mathbf{U}(\tau), \quad (2.53)$$

em que $\mathbf{R}(\tau)$ é um tensor ortogonal que representa uma rotação de corpo rígido e $\mathbf{U}(\tau)$ é um tensor positivo definido representando um estiramento. Substituindo o resultado (2.53) na equação (2.52) e fazendo $\mathbf{Q}(\tau) = \mathbf{R}^T(\tau)$, obtém-se que:

$$\mathbf{Q}(t) \cdot \boldsymbol{\sigma}(t) \cdot \mathbf{Q}^T(t) = \mathfrak{F} \left\{ \mathbf{R}^T(\tau) \cdot \mathbf{R}(\tau) \cdot \mathbf{U}(\tau) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} ; 0 \leq \tau \leq t \right\}, \quad (2.54)$$

e, portanto:

$$\mathbf{Q}(t) \cdot \boldsymbol{\sigma}(t) \cdot \mathbf{Q}^T(t) = \mathfrak{F} \left\{ \mathbf{U}(\tau) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} ; 0 \leq \tau \leq t \right\}, \quad (2.55)$$

Este resultado mostra que $\boldsymbol{\sigma}(t)$ tem uma dependência funcional exclusivamente do tensor estiramento $\mathbf{U}(t)$. Além disso, sabe-se do princípio da ausência de um estado de referência, que fluidos simples não apresentam um estado de referência natural, assim o termo $\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}}$ não deve aparecer, em função disto:

$$\mathbf{Q}(t) \cdot \boldsymbol{\sigma}(t) \cdot \mathbf{Q}^T(t) = \boldsymbol{\sigma}'(t) = \mathfrak{F} \{ \mathbf{U}(\tau) ; -\infty \leq \tau \leq t \}, \quad (2.56)$$

Pelo princípio da indiferença material, tem-se que a forma do funcional \mathfrak{F} não deve se alterar em função de mudanças no sistema de referência, logo, este deve satisfazer:

$$\mathbf{Q}(t) \cdot \mathfrak{F} \{ \mathbf{U}(\tau) \} \cdot \mathbf{Q}^T(t) = \mathfrak{F} \{ \mathbf{Q}(t) \cdot \mathbf{U}(\tau) \cdot \mathbf{Q}^T(t) \}, \quad (2.57)$$

o que é facilmente demonstrado e, por sua vez, assegura a objetividade da relação entre $\boldsymbol{\sigma}(t)$ e o funcional \mathfrak{F} .

3 TIPOS DE ESCOAMENTOS REOLÓGICOS E FUNÇÕES MATERIAIS

A descrição do comportamento de fluidos poliméricos em escoamento difere fortemente do previsto pela lei da viscosidade de Newton. Um fluido newtoniano incompressível, em temperatura constante, é completamente caracterizado por somente duas constantes materiais: a massa específica ρ e a viscosidade μ . Portanto, tendo-se medido estas quantidades, as equações governantes para a distribuição de tensão e de velocidade no fluido estão fixadas para qualquer tipo de escoamento (BIRD; ARMSTRONG; HASSAGER, 1987).

A situação torna-se consideravelmente mais complicada quando trata-se da descrição experimental de fluidos não-newtonianos incompressíveis, dado que tais materiais não apresentam necessariamente uma viscosidade constante e, além disso, exibem tensões normais e efeitos elásticos como a relaxação após a aplicação de uma dada tensão.

Conquanto diferentes tipos de experimentos aplicados a fluidos newtonianos levam à obtenção de uma única constante material (viscosidade), os mesmos aplicados a um líquido polimérico levam a um conjunto de funções materiais, que dependem da taxa de cisalhamento, da frequência, do tempo, além de outros parâmetros. De acordo com Bird, Armstrong e Hassager (1987), estas funções tem por objetivo promover a classificação dos diversos tipos de fluidos não-newtonianos, além de serem essenciais para a determinação de constantes de equações constitutivas específicas para estas classes de fluidos.

3.1 O tensor das tensões

Fluidos newtonianos em cisalhamento simples apresentam somente σ_{xy} diferente de zero. No entanto, para fluidos não-newtonianos, na ausência de qualquer equação constitutiva, deve-se considerar que as seis componentes do tensor das tensões são diferentes de zero.

De acordo com Bird, Armstrong e Hassager (1987), para escoamentos viscométri-

cos de líquidos incompressíveis, é possível mostrar que no máximo três combinações de componentes do tensor das tensões podem ser medidas. Com base nisso, a forma mais geral que se pode assumir para o tensor das tensões é:

$$\Sigma = -pI + \sigma = \begin{pmatrix} -p + \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{xy} & -p + \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & -p + \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Uma vez que para fluidos incompressíveis não é possível separar a contribuição da pressão e das tensões normais na medição de forças normais sobre superfícies, as únicas quantidades de interesse experimental são a tensão de cisalhamento e duas diferenças de tensões normais, definidos como:

- Tensão de cisalhamento: σ_{yx} ;
- Primeira diferença de tensões normais: $N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$;
- Segunda diferença de tensões normais: $N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz}$.

Neste capítulo serão discutidas as funções materiais que advém de três tipos de escoamentos viscométricos de fluidos não-newtonianos: o cisalhamento simples permanente, o cisalhamento oscilatório de pequena amplitude e o impulso de deformação.

3.2 Cisalhamento simples permanente

O cisalhamento simples permanente é um escoamento viscométrico utilizado para avaliar a dependência das funções viscométricas em relação à taxa de cisalhamento. Este tipo de escoamento é muito utilizado na caracterização do comportamento reológico a partir de modelos constitutivos que consideram o fluido complexo como um sistema sem memória, os quais são denominados genericamente de fluidos newtonianos generalizados. Além disso, é importante salientar que as funções viscométricas obtidas experimentalmente através de instrumentos de medição baseados neste escoamento são de fundamental importância para aplicações em engenharia.

Visto que o tensor das tensões é função apenas do campo de escoamento, pode-se dizer que as tensões, em regime permanente, em um escoamento do tipo cisalhamento simples permanente são funções apenas da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ (BIRD; ARMSTRONG; HASSAGER, 1987).

A viscosidade η , também denominada de viscosidade dependente da taxa de cisalhamento, é definida de maneira análoga a fluidos newtonianos:

$$\sigma_{xy} = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{yx}. \quad (3.2)$$

Seguindo a mesma lógica definem-se os coeficientes de tensões normais Ψ_1 e Ψ_2 da seguinte forma:

$$N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy} = \Psi_1(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{yx}^2 \quad (3.3)$$

$$N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz} = \Psi_2(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{yx}^2 \quad (3.4)$$

As funções Ψ_1 e Ψ_2 são conhecidas como o primeiro e o segundo coeficientes de tensão normal, respectivamente. Ao conjunto das funções materiais η , Ψ_1 e Ψ_2 dá-se o nome de funções viscométricas.

Bird, Armstrong e Hassager (1987) afirmam que a viscosidade η é a função viscométrica mais conhecida experimentalmente. De acordo com tais autores, uma maneira usual de estudá-la é através da plotagem da função $\eta(\dot{\gamma})$ para uma temperatura fixa. Neste tipo de curva, definem-se três regiões de comportamento reológico. Em baixas taxas de cisalhamento, a tensão é proporcional a $\dot{\gamma}$ e a viscosidade aproxima-se de um valor constante η_0 , denominado viscosidade efetiva ¹.

Para altos valores de taxa de cisalhamento, a viscosidade da maioria dos polímeros decresce com o aumento de $\dot{\gamma}$, geralmente de acordo com uma lei de potência. Este efeito é denominado pseudoplasticidade. Burow et al. (1964) salientam que quase a totalidade dos fluidos macromoleculares apresentam comportamento pseudoplástico, no entanto, alguns líquidos apresentam um aumento de η em função de $\dot{\gamma}$, aos quais dá-se o nome de dilatantes. Bird, Armstrong e Hassager (1987) afirmam que para muitas aplicações de engenharia, a viscosidade é a mais importante propriedade dos fluidos poliméricos.

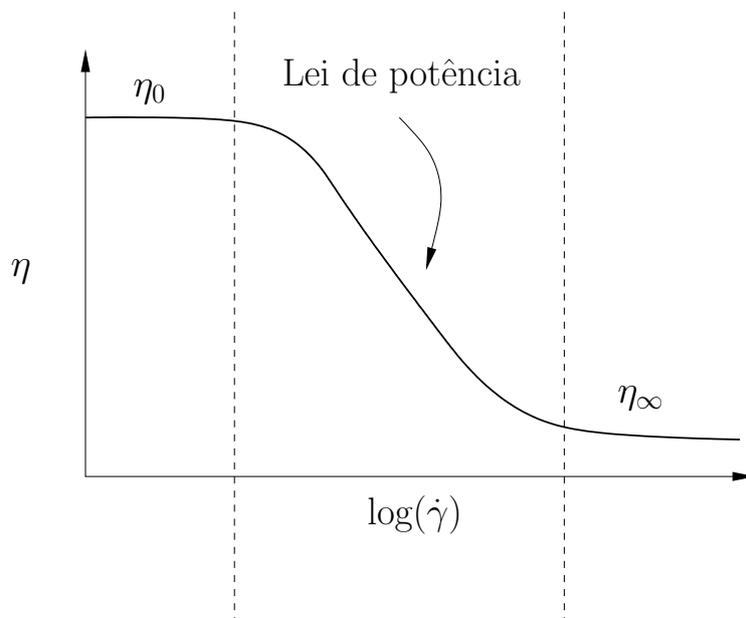


Figura 5 – Resultado típico para o comportamento da viscosidade $\eta(\dot{\gamma})$ para um líquido polimérico pseudoplástico, mostrando as três regiões de interesse: o platô caracterizado pela viscosidade efetiva η_0 , a de lei de potência e o platô da viscosidade de taxa de cisalhamento infinito η_∞ .

¹ Nomenclatura internacional: *zero-shear-rate viscosity*.

Em regime de taxas de cisalhamento muito elevadas, a viscosidade pode apresentar-se novamente independente da taxa de cisalhamento, tornando-se constante e aproximando-se de η_∞ , denominada viscosidade de taxa de cisalhamento infinito². Em suspensões muito concentradas, a determinação experimental de η_∞ torna-se complicada, uma vez que a degradação das cadeias poliméricas, em função da alta taxa de cisalhamento, torna-se muito expressiva. Tais funções viscométricas estão dispostas na figura (5).

Bird, Armstrong e Hassager (1987) afirmam, com base em vários estudos experimentais, que Ψ_1 é uma quantidade geralmente positiva. Além disso, esta função material apresenta uma grande região de decréscimo do tipo lei de potência, na qual esta função pode ser reduzida por um fator de até 10^6 . A taxa de decréscimo de Ψ_1 em relação a $\dot{\gamma}$ é, na maioria das vezes superior àquela observada para a η em função de $\dot{\gamma}$. Em baixas taxas de cisalhamento, a primeira diferença de tensões normais N_1 é proporcional a $\dot{\gamma}^2$, com isso, analisando a equação (3.3), observa-se que Ψ_1 tende a uma constante $\Psi_{1,0}$, o primeiro coeficiente de tensão normal na ausência de cisalhamento, quando $\dot{\gamma}$ tende a zero (SALAS; OLIVEIRA; CUNHA, 2006).

O segundo coeficiente de tensão normal Ψ_2 é bem menos explorado experimentalmente do que Ψ_1 , dado que sua medição implica em instrumentos específicos e de elevada complexidade (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989). Para a grande maioria dos líquidos poliméricos, seu valor é negativo e, além disso, seu valor absoluto é geralmente 10% menor que o verificado para Ψ_1 .

De acordo com Bird, Armstrong e Hassager (1987), o valor positivo $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ e o negativo $\sigma_{yy} - \sigma_{zz}$ podem ser vagamente interpretados como uma compressão extra na direção y . Conseqüentemente, a fim de manter o escoamento permanente entre duas placas paralelas, uma força normal deve ser aplicada às placas a fim de prevenir sua separação, no caso do fluido ser polimérico.

3.3 Cisalhamento oscilatório de pequena amplitude

As propriedades viscoelásticas dos fluidos não newtonianos com memória podem ser determinadas através de experimentos em regime de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude, avaliando-se a resposta viscoelástica do fluido dada uma excitação externa conhecida.

O sistema é assumido oscilando com uma dada frequência ω e, considerando-se um regime de pequenas deformações, e, portanto, linear, assume-se que a tensão de cisalhamento oscila com a mesma frequência do sistema, mas não necessariamente em fase. Considere, portanto um cisalhamento simples oscilatório, como mostrado na figura

² Nomenclatura internacional: *infinity-shear-rate viscosity*.

(6), a velocidade é dada pela equação,

$$u_x = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) y, \quad (3.5)$$

na qual $\dot{\gamma}_0$ é a amplitude da taxa de cisalhamento, que é um valor real e positivo.

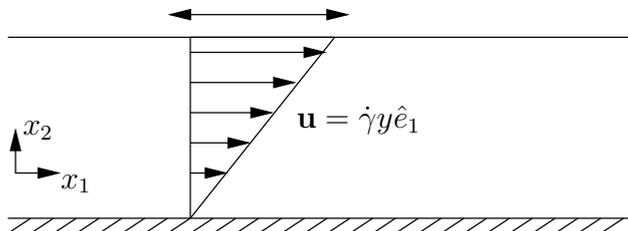


Figura 6 – Representação esquemática de um cisalhamento simples oscilatório de pequena amplitude.

Considera-se a aplicação de uma excitação ao sistema, na forma de uma deformação em cisalhamento oscilatório,

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t), \quad (3.6)$$

na qual, γ_0 é a amplitude de deformação ($\gamma_0 \ll 1$). Derivando a equação (3.6) em relação ao tempo, obtemos a taxa de cisalhamento,

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \omega \gamma_0 \cos(\omega t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t), \quad (3.7)$$

em que a amplitude da taxa de cisalhamento é definida como $\dot{\gamma}_0 = \omega \gamma_0$.

A resposta da excitação imposta ao sistema será representada através de uma tensão de cisalhamento σ , que será escrita em termos da amplitude de deformação γ_0 e da própria deformação $\gamma(t)$ ou, ainda, em termos da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}(t)$. Além disso, considera-se também a fase, que não é necessariamente igual a da excitação, dessa forma, em termos da amplitude de deformação γ_0 , temos:

$$\sigma(t) = A(\omega) \gamma_0 \text{sen}(\omega t + \alpha), \quad (3.8)$$

e, em termos da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}(t)$, temos:

$$\sigma(t) = B(\omega) \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t - \beta), \quad (3.9)$$

nas quais, $0 \leq \alpha \leq \pi/2$, $0 \leq \beta \leq \pi/2$ e $\beta = \frac{\pi}{2} - \alpha$.

É conveniente reescrever (3.8) e (3.9) em termos de somas de senos e cossenos para explicitar as componentes da tensão em fase e fora de fase com a excitação. Com base nisso, tem-se:

$$\sigma(t) = G'(\omega) \gamma_0 \text{sen}(\omega t) + G''(\omega) \gamma_0 \cos(\omega t), \quad (3.10)$$

ou,

$$\sigma(t) = \eta'(\omega) \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) + \eta''(\omega) \dot{\gamma}_0 \text{sen}(\omega t), \quad (3.11)$$

nas quais, G', G'', η', η'' são funções viscoelásticas do material.

É interessante notar que para um sólido elástico perfeito, tem-se que $G''(\omega) = 0$ e $\sigma = G'\gamma(t)$, em que $G'(\omega)$ é conhecido como módulo elástico de cisalhamento e, para um fluido newtoniano, tem-se que $\eta''(\omega) = 0$ e $\sigma(t) = \eta'(\omega)\dot{\gamma}(t)$, em que $\eta'(\omega)$ é denominada viscosidade de cisalhamento dinâmica.

Expandindo as equações (3.8) e (3.9), obtém-se:

$$\begin{aligned}\sigma(t) = & A(\omega)\gamma_0\cos(\alpha)\sin(\omega t) + \\ & A(\omega)\gamma_0\sin(\alpha)\cos(\omega t),\end{aligned}\quad (3.12)$$

ou,

$$\begin{aligned}\sigma(t) = & B(\omega)\dot{\gamma}_0\cos(\beta)\cos(\omega t) + \\ & B(\omega)\dot{\gamma}_0\sin(\beta)\sin(\omega t).\end{aligned}\quad (3.13)$$

Comparando as equações (3.12) e (3.13), respectivamente, com (3.8) e (3.9), percebe-se que as componentes em fase com $\gamma(t)$ e $\dot{\gamma}(t)$ são, nesta ordem, $G'(\omega) = A(\omega)\cos(\alpha)$ e $\eta'(\omega) = B(\omega)\cos(\beta)$. Além disso, as componentes fora de fase são $G''(\omega) = A(\omega)\sin(\alpha)$ e $\eta''(\omega) = B(\omega)\sin(\beta)$. É imediato, portanto, que:

$$A(\omega) = \sqrt{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2}, \quad (3.14)$$

$$\tan(\alpha) = \left(\frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \right), \quad (3.15)$$

e,

$$B(\omega) = \sqrt{\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2}, \quad (3.16)$$

$$\tan(\beta) = \left(\frac{\eta''(\omega)}{\eta'(\omega)} \right), \quad (3.17)$$

Os parâmetros viscoelásticos apresentam as seguintes interpretações físicas: G' é designado módulo de armazenamento³, dado que está associado ao carácter elástico do fluido, ou seja com a energia armazenada durante a deformação; G'' é designado por módulo de perda⁴ e está associado ao carácter viscoso do fluido e, portanto, à dissipação de energia durante o escoamento, η' é designada viscosidade dinâmica, a qual relaciona-se a efeitos dissipativos, e η'' que representa a parte imaginária da viscosidade complexa, estando associada a efeitos elásticos. Outro parâmetro importante do sistema é a $\tan(\alpha)$, dado que este é uma medida da capacidade de amortecimento do sistema.

Outra forma de abordar este problema é através do uso de variáveis complexas, no qual a excitação imposta ao sistema oscilando com uma frequência ω , é descrita da seguinte forma:

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}. \quad (3.18)$$

³ Na nomenclatura reológica internacional, é denominado *Storage modulus*.

⁴ Na nomenclatura reológica internacional, é denominado *Loss modulus*

A taxa de cisalhamento é, então, obtida derivando-se a equação (3.18) em relação ao tempo, obtendo-se:

$$\dot{\gamma}(t) = i\omega\gamma_0 e^{i\omega t}, \quad (3.19)$$

a partir da qual define-se a amplitude da taxa de cisalhamento como $\dot{\gamma}_0 = i\omega\gamma_0$. A tensão, obtida como resposta à excitação explicitada na equação (3.19) é dada da seguinte forma:

$$\sigma(t) = \tilde{\sigma} e^{i(\omega t + \phi)}, \quad (3.20)$$

que é análoga a,

$$\sigma(t) = \sigma' e^{i\omega t}, \quad (3.21)$$

em que $\sigma' = \tilde{\sigma} e^{i\phi}$ é uma amplitude complexa. Como foi feito anteriormente nesta seção, definimos a tensão de cisalhamento em função da deformação $\gamma_0(t)$ ou da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}(t)$, como se segue:

$$\sigma^*(t) = G^*(\omega)\gamma(t) = \gamma_0 G^*(\omega) e^{i\omega t}, \quad (3.22)$$

ou

$$\sigma^*(t) = \eta^*(\omega)\dot{\gamma}(t) = \eta^*(\omega)\dot{\gamma}_0 e^{i\omega t} = \eta^*(\omega)i\omega\gamma_0 e^{i\omega t}. \quad (3.23)$$

Comparando as equações (3.22) e (3.23), tem-se que:

$$G^*(\omega) = i\omega\eta^*(\omega), \quad (3.24)$$

mas, dado que:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega), \quad (3.25)$$

e

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega), \quad (3.26)$$

obtem-se, substituindo as equações (3.25) e (3.26) na equação (3.24) que:

$$G'(\omega) - iG''(\omega) = \omega\eta''(\omega) - i\omega\eta'(\omega), \quad (3.27)$$

ou seja, os módulos viscoelásticos estão relacionados da seguinte forma,

$$G'(\omega) = \omega\eta''(\omega), \quad (3.28)$$

e

$$G''(\omega) = i\omega\eta'(\omega). \quad (3.29)$$

3.4 Impulso de deformação

O impulso de deformação é um escoamento viscométrico utilizado na caracterização dos efeitos de memória de um dado fluido complexo, visto que permite a obtenção de sua função relaxação de tensão Φ e, a partir desta, do tempo de relaxação principal τ .

Um fluido elástico e, portanto, com memória, está em repouso em uma região entre duas placas paralelas para todos os instantes $t < t_0$ em que t_0 é um dado instante de referência. Em $t = t_0$, a placa superior é instantaneamente movida na direção x , ou seja, o fluido sente uma deformação γ_0 , como mostrado na figura (7a).

A excitação do sistema, dada pela taxa de cisalhamento aplicada $\dot{\gamma}$ em um período de tempo pequeno $t_0 - (t_0 - \epsilon)$, pode ser entendida como uma função do tipo impulso, sendo, matematicamente expressa por:

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{\gamma_0}{t_0 - (t_0 - \epsilon)} = \frac{\gamma_0}{\epsilon}, \quad (3.30)$$

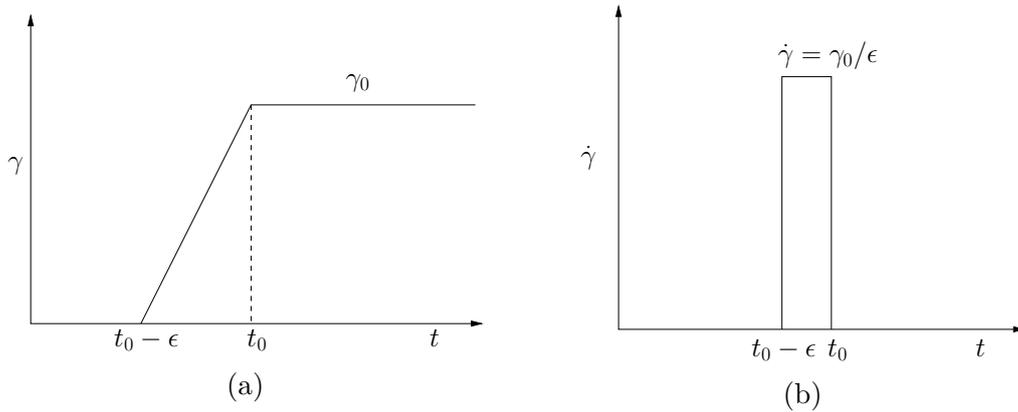


Figura 7 – (a) Degrau de deformação, (b) Taxa de cisalhamento aplicada (função impulso).

Seja obter a expressão para o tensor das tensões $\sigma(t)$, em regime de viscoelasticidade linear, para o caso do impulso de deformação:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{t_0-\epsilon} \Phi(t-t')\dot{\gamma}(t')dt' + \int_{t_0-\epsilon}^{t_0} \Phi(t-t')\dot{\gamma}(t')dt' + \int_{t_0-t}^{t_0-\epsilon} \Phi(t-t')\dot{\gamma}(t')dt', \quad (3.31)$$

no entanto:

$$t' \in [t < t_0 - \epsilon] \longrightarrow \dot{\gamma}(t') = 0 \longrightarrow \int_{-\infty}^{t_0-\epsilon} \Phi(t-t')\dot{\gamma}(t')dt' = 0, \quad (3.32)$$

e

$$t' \in [t > t_0] \longrightarrow \dot{\gamma}(t') = 0 \longrightarrow \int_{-\infty}^{t_0-\epsilon} \Phi(t-t')\dot{\gamma}(t')dt' = 0, \quad (3.33)$$

logo, a integral resume-se a:

$$\sigma(t) = \int_{t_0-\epsilon}^{t_0} \Phi(t-t')\dot{\gamma}(t')dt', \quad (3.34)$$

à qual, associando-se o resultado obtido na equação (3.30), retira-se que:

$$\sigma(t) = \frac{\gamma_0}{\epsilon} \int_{t_0-\epsilon}^{t_0} \Phi(t-t')dt'. \quad (3.35)$$

Tomando o limite quando $\epsilon \rightarrow 0$ e aplicando o teorema de L'Hôpital, obtém-se:

$$\sigma(t) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \gamma_0 \left[\frac{\frac{d}{d\epsilon} \int_{t_0-\epsilon}^{t_0} \Phi(t-t')dt'}{\frac{d}{d\epsilon} \epsilon} \right], \quad (3.36)$$

com base nisto, tem-se que o tensor das tensões para o caso de um fluido viscoelástico submetido a um *step-strain* é dado por:

$$\sigma(t) = \gamma_0 \Phi(t - t_0) \quad (3.37)$$

A equação (3.37) corrobora o fato de que um fluido viscoelástico, em função de suas características elásticas não é instantâneo, já que a tensão responde com um atraso em relação à deformação aplicada. Além disso, ela permite que se obtenha experimentalmente a função relaxação de tensão $\Phi(t - t')$ de um determinado fluido complexo, bastando, para isso, que se aplique uma deformação ao material em um intervalo de tempo pequeno e se compute a variação da tensão $\sigma(t)$ em função de um dado intervalo de tempo, aplicando-se, em seguida, a equação (3.37) aos dados experimentais.

A função relaxação de tensão $\Phi(t - t')$ é de extrema importância, pois, a partir dela são obtidas muitas informações importantes do fluido, como seu tempo de relaxação e seus módulos elásticos e viscosos.

3.5 A regra de Cox-Merz

Uma maneira de se relacionar o módulo viscoso $\eta'(\omega)$ e a viscosidade do fluido (η) é através da regra de Cox-Merz (COX; MERZ, 1959; BIRD; ARMSTRONG; HASSAGER, 1987), a qual tem origem empírica e prediz que a viscosidade aparente do fluidos η é igual à magnitude da viscosidade complexa $|\eta^*(\omega)|$ para valores correspondentes de frequência ω e taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$,

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|_{(\omega=\dot{\gamma})} = \eta'(\omega) \left[1 + \left(\frac{\eta''(\omega)}{\eta'(\omega)} \right)^{0,5} \right]_{(\omega=\dot{\gamma})}^2. \quad (3.38)$$

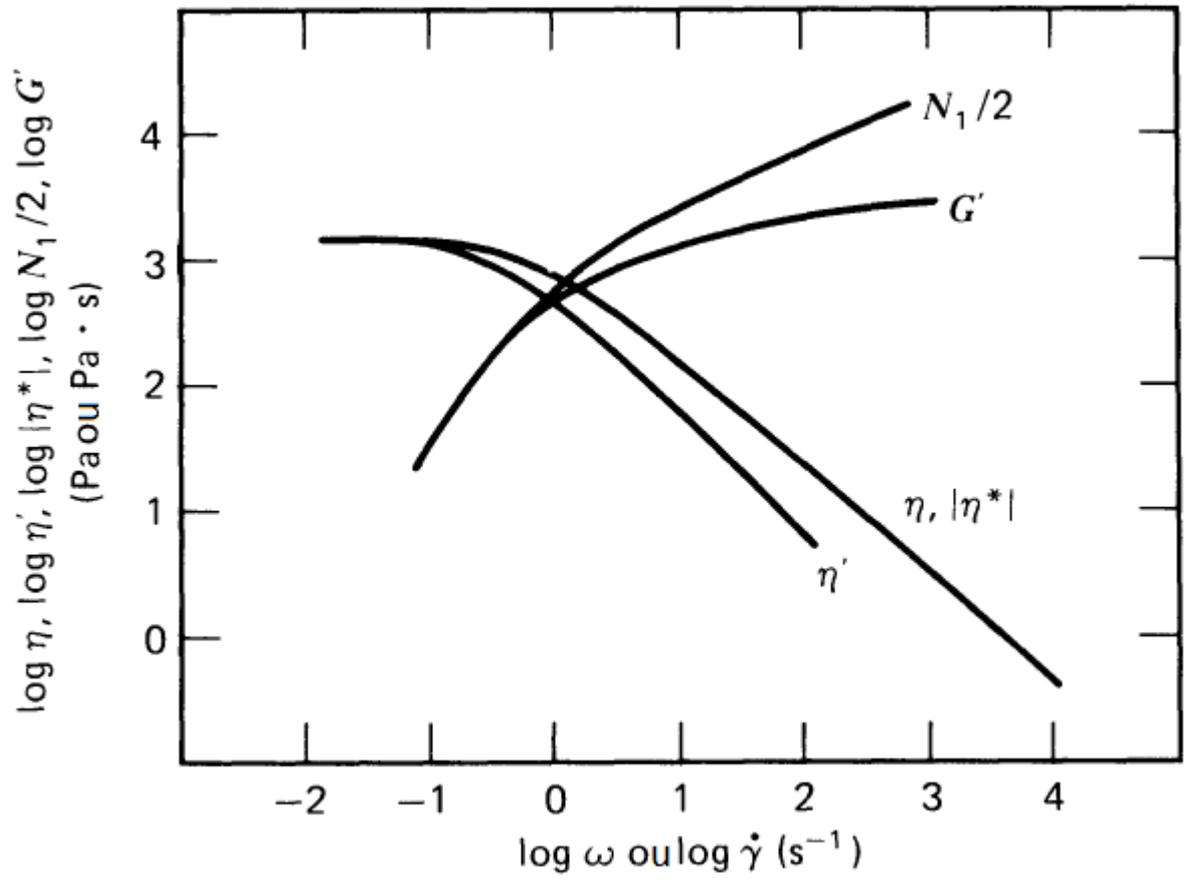
No entanto, esta regra mostra-se adequada somente no regime de viscoelasticidade linear.

É fácil mostrar a partir das equações (4.47) e (4.48) que no limite em que ω tende a zero, ou seja, quando o sistema entra em regime permanente, a regra de Cox-Merz resume-se ao fato de que $\eta'(\omega)$ tende à viscosidade dinâmica $\eta_0 = \mu$, como mostrado na equação (3.39).

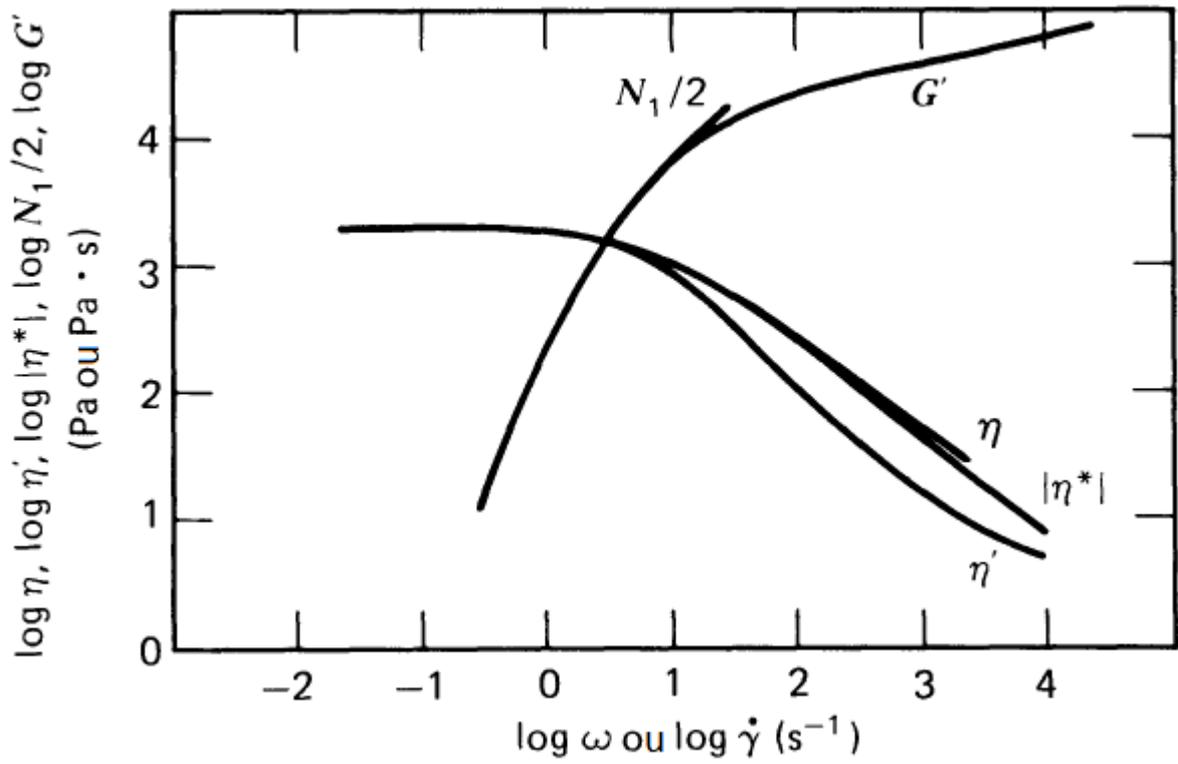
$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \eta_0 = \mu \quad (3.39)$$

A regra de Cox-Merz também se aplica às propriedades elásticas das soluções poliméricas. Neste caso, ela relaciona o módulo elástico $G'(\omega)$, obtido do cisalhamento oscilatório de pequena amplitude, e a primeira diferença de tensões normais N_1 , auferido do ensaios em regime de cisalhamento permanente, da seguinte forma:

$$G'(\omega) = \frac{N_1(\dot{\gamma})}{2} \quad (3.40)$$



(a)



(b)

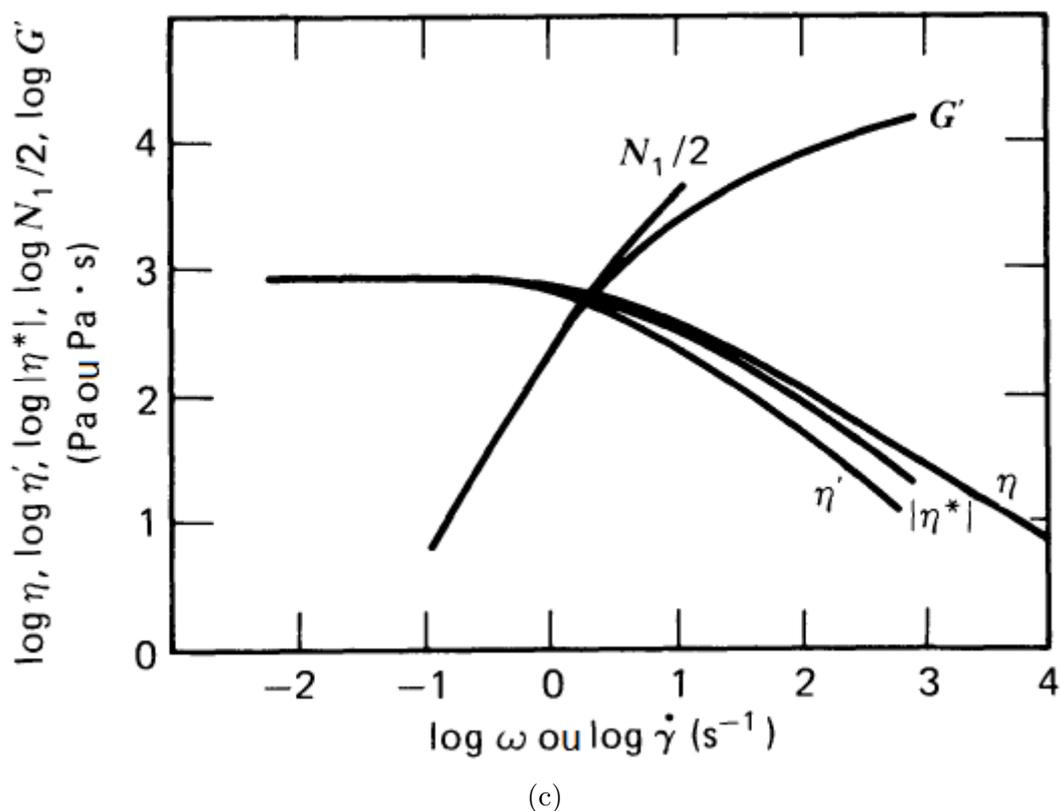


Figura 8 – Comparação das propriedades viscosas $\eta(\dot{\gamma})$ e $\eta'(\omega)$ e elásticas $N_1(\dot{\gamma})/2$ e $G'(\omega)$ para diferentes soluções de poliestireno em 1-cloronaftaleno. Também é mostrada a magnitude da viscosidade complexa η^* que deve ser igual a η de acordo com a regra de Cox-Merz. (a) Poliestireno linear 0,15 g/ml, (b) Poliestireno ramificado 0,45 g/ml e (c) Poliestireno Styron 0,42g/ml. (YASUDA; ARMSTRONG; COHEN, 1981).

Afim de exemplificar a aplicação da regra de Cox-Merz, são mostrados na figura (8) três gráficos de propriedades viscosas e elásticas para três tipos distintos de soluções poliméricas (YASUDA; ARMSTRONG; COHEN, 1981).

A regra de Cox-Merz apresenta bons resultados quando aplicada aos gráficos da figura (8), o que é ratificado pelo fato de haver uma excelente concordância entre η e $|\eta^*|$. No entanto, a igualdade entre $N_1/2$ e G' mostra-se mais sensível à frequência de excitação. Em baixas frequências (ou taxas de cisalhamento), tal igualdade verifica-se para todas as amostras. No entanto, conforme a frequência é aumentada, $N_1/2$ passa a divergir de G' em uma frequência bem menor para a solução correspondente ao gráfico (8a) do que as respectivas para os gráficos (8b) e (8c).

4 MODELOS CONSTITUTIVOS

Neste capítulo, inicia-se a discussão da modelagem constitutiva de fluidos não newtonianos sob a ótica da mecânica dos meios contínuos, a fim de detalhar modelos constitutivos importantes que serão utilizados no decorrer deste trabalho, discutindo a aplicabilidade e as limitações de suas equações constitutivas.

Primeiramente, abordam-se os fluidos newtonianos generalizados, também denominados fluidos não-newtonianos viscosos, que são modelos que se baseiam no fato da viscosidade, para fluidos não newtonianos, não ser constante em função da taxa de cisalhamento. Com base nisso, modelos muito úteis para a modelagem desta relação são propostos na literatura, os quais desenvolvidos a partir de observações empíricas do comportamento dos mais diversos fluidos, geralmente realizadas em experimentos de cisalhamento simples permanente. No entanto, uma característica determinante destes modelos, é o fato de não captarem com clareza as características decorrentes das propriedades elásticas de muitas classes de fluidos não newtonianos, como os efeitos de memória.

Em seguida, serão tratados os modelos viscoelástico-lineares, que visam a proposição de equações constitutivas capazes de modelar o comportamento de fluidos viscoelásticos, ou seja, de materiais que apresentam, ao mesmo tempo, características de elásticas, associadas ao comportamento típico de sólidos, e dissipativas, típicas de fluidos. Estes modelos serão demonstrados a partir da abordagem de pequenas deformações, o que, por sua vez, permitirá a linearização do problema. Além disso, analogias com outros sistemas físicos como os sistemas massa-mola-amortecedor serão discutidos para a obtenção das equações constitutivas, a fim de capturar os módulos elásticos e dissipativos, além da função relaxação de tensão, a partir da qual, é possível determinarem-se o espectro de tempos de relaxação para os fluidos mais complexos. Também será apresentado o modelo geral, proposto por [Oldroyd \(1956\)](#), para as equações constitutivas em regime de viscoelasticidade-linear.

4.1 Fluido newtoniano generalizado (FNG)

A equação constitutiva para fluidos newtonianos generalizados (FNG), de acordo com [Morrison \(2001\)](#), foi desenvolvida com base na equação constitutiva para fluidos

newtonianos incompressíveis, que é dada por:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mu \dot{\boldsymbol{\gamma}}, \quad (4.1)$$

na qual,

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \sqrt{2\mathbf{D} : \mathbf{D}}. \quad (4.2)$$

Nestas equações, $\boldsymbol{\sigma}$ é o tensor das tensões, $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ é o tensor taxa de cisalhamento e \mathbf{D} é o tensor taxa de deformação, definido como a parte simétrica do tensor gradiente de velocidade ($\nabla \mathbf{u}$). No entanto, a equação (4.1) prevê uma viscosidade constante e independente da taxa de cisalhamento ($\dot{\boldsymbol{\gamma}}$), o que deve ser mudado para atender à descrição de materiais para os quais a viscosidade não é constante, e, portanto, adequa-se a equação (4.1) da seguinte forma:

$$\boldsymbol{\sigma} = \eta(\dot{\boldsymbol{\gamma}}) \dot{\boldsymbol{\gamma}}, \quad (4.3)$$

na qual, $\eta(\dot{\boldsymbol{\gamma}})$ é uma função escalar e $\dot{\boldsymbol{\gamma}} = |\dot{\boldsymbol{\gamma}}|$. À função material $\eta(\dot{\boldsymbol{\gamma}})$ dá-se o nome de viscosidade aparente, em função de sua variação com a taxa de cisalhamento, contudo, esta relaciona-se com a viscosidade efetiva do fluido μ , da seguinte forma:

$$\lim_{\dot{\boldsymbol{\gamma}} \rightarrow 0} \eta(\dot{\boldsymbol{\gamma}}) = \mu. \quad (4.4)$$

4.1.1 Modelo da lei de potência

Um dos modelos de fluido não newtoniano viscoso mais conhecido na literatura, é o modelo da lei de potência¹, também denominado modelo de Ostwald-De Waele (BIRD; ARMSTRONG; HASSAGER, 1987). Este modelo descreve a viscosidade como uma função proporcional a alguma potência da taxa de cisalhamento ($\dot{\boldsymbol{\gamma}}$), sendo matematicamente expressa por:

$$\eta(\dot{\boldsymbol{\gamma}}) = m \dot{\boldsymbol{\gamma}}^{n-1}, \quad (4.5)$$

a qual apresenta dois parâmetros que devem ser ajustados aos dados experimentais, um é o expoente de $(n - 1)$ de $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$, que representa a inclinação da reta obtida pela representação da equação (4.5) em um gráfico *log-log*. O outro parâmetro é o índice de consistência, m , cujo logaritmo indica a intersecção com o eixo das ordenadas do gráfico $\log(\eta)$ vs $\log(\dot{\boldsymbol{\gamma}})$, além disso, m está relacionada diretamente com a magnitude da viscosidade do fluido.

O modelo da lei de potência pode ser usado na descrição de um fluido newtoniano, neste caso, $m = \mu$ e $n = 1$. Para $n > 1$, o gráfico de $\log(\eta)$ vs $\log(\dot{\boldsymbol{\gamma}})$ é uma reta crescente e o material é dito dilatante², já que apresenta a propriedade de sua viscosidade aparente aumentar com a intensificação da taxa de cisalhamento aplicada. Já para $n < 1$, o gráfico de $\log(\eta)$ vs $\log(\dot{\boldsymbol{\gamma}})$ é uma reta decrescente e o comportamento do fluido é dito pseudoplástico³, apresentando uma diminuição da viscosidade aparente em função do aumento da taxa de cisalhamento. Estes comportamentos são mostrados na figura (9).

¹ Na literatura internacional de reologia, define-se fluido *Power law*.

² Denominação internacional: fluido *Shear-thickening*.

³ Denominação internacional: fluido *Shear-thinning*.

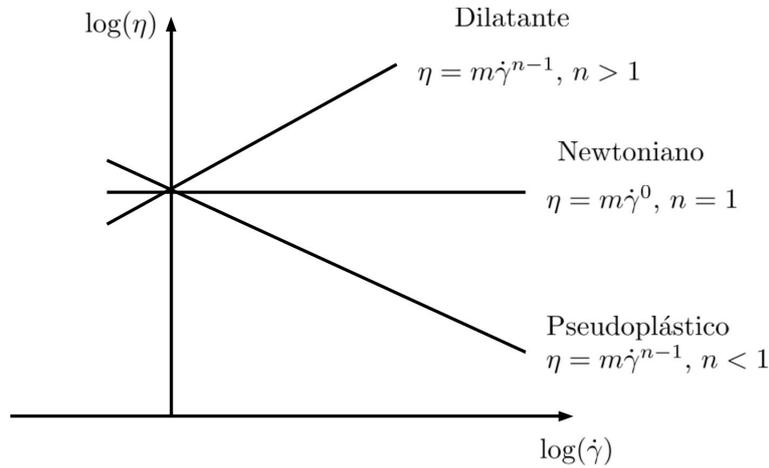


Figura 9 – Representação esquemática dos três comportamentos possíveis para um fluido lei de potência.

De acordo com Morrison (2001), este modelo apresenta uma boa adequação à modelagem de fluidos não newtonianos submetidos a regimes de média a alta taxa de cisalhamento, como, por exemplo, os processos de extrusão de polímeros. Além disso, este modelo permite cálculos simplificados e uma boa modelagem na predição das medidas de vazão em função da queda de pressão em várias aplicações industriais. No entanto, este apresenta algumas limitações, como o fato de não capturar o platô newtoniano em pequenas taxas de cisalhamento (η_0). Outra desvantagem está no fato deste modelo ser puramente experimental e, portanto, sua descrição de um determinado material é específica, ou seja, não é possível prever o comportamento de um material com alta massa molecular a partir do modelo obtido pelo ajuste por uma lei de potência de um material similar, porém com massa molecular inferior. Pode-se acrescentar, ainda, que este modelo não apresenta nenhuma constante temporal entre seus parâmetros, mostrando-se incapaz de capturar qualquer tempo de relaxação do material, *i.e.*, não é capaz de prever o quão rapidamente o fluido irá relaxar depois de finalizado o escoamento.

4.1.2 Modelo de Cross

Este modelo foi proposto por Cross (1965) como uma excelente alternativa para a modelagem do comportamento reológico de fluidos pseudoplásticos, tipicamente, emulsões, soluções poliméricas e polímeros fundidos. A equação constitutiva para a relação entre a viscosidade aparente e a taxa de cisalhamento, proposta por este modelo, é dada por:

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = (C\dot{\gamma})^m, \quad (4.6)$$

em que η_0 é a viscosidade na ausência de cisalhamento⁴, η_∞ é a viscosidade de cisalhamento infinito⁵, C é a constante de Cross, que apresenta unidade de tempo, associada

⁴ Nomenclatura internacional: *zero shear viscosity*.

⁵ Nomenclatura internacional: *infinity shear viscosity*.

ao tempo característico de relaxação do fluido. A constante $1/C$ indica uma taxa de cisalhamento crítica $\dot{\gamma}_0$, relacionada ao início do comportamento pseudoplástico, e m uma constante adimensional que indica o grau de dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento na região pseudoplástica. O expoente $m = 0$ indica um comportamento newtoniano, além disso, quanto mais próximo da unidade for o valor de m , maior é o decaimento da viscosidade com a taxa de cisalhamento.

Sua grande vantagem está no fato de se adequar ao perfil completo de variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento discutido na seção (5.4.2). Barnes, Hutton e Walters (1989) salientam que o segundo platô de viscosidade constante não deve ser dito newtoniano, já que nesta faixa, devido a possíveis anisotropias de sua microestrutura, o fluido pode apresentar diferenças de tensões normais, configurando-se como um fluido de Boger. A figura (10) apresenta uma curva típica obtida a partir do modelo de Cross.

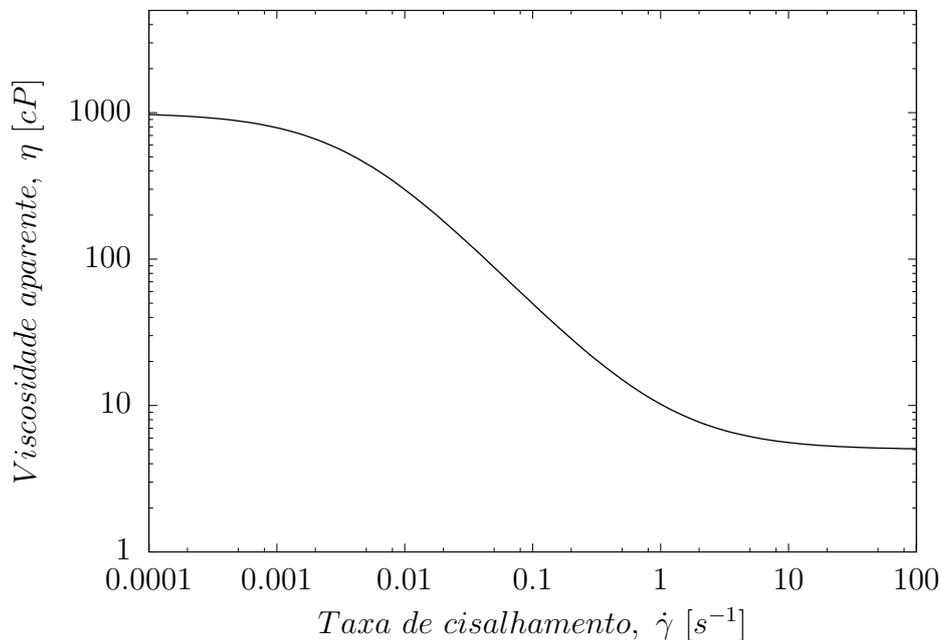


Figura 10 – Representação esquemática do modelo de Cross, na qual definiu-se $\eta_0 = 1000$ cP, $\eta_\infty = 5$ cP, $m = 0,95$ e $C = 250$.

4.1.3 Modelo de Bingham

Este modelo descreve materiais ou fluidos que necessitam de uma tensão crítica σ_0 para começar a escoar, aos quais dá-se o nome de plásticos de Bingham. A equação proposta para a relação entre a viscosidade aparente e a taxa de cisalhamento, por este modelo, é dada por:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \begin{cases} \mu_0 + \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}}, & \text{se } |\sigma| > \sigma_0 \\ \infty, & \text{se } |\sigma| \leq |\sigma_0|, \end{cases} \quad (4.7)$$

ou seja, trata-se de um modelo com dois parâmetros: σ_0 , um parâmetro sempre positivo, que determina a mínima tensão necessária para que o material comece a escoar e μ_0 , que

indica a viscosidade do fluido em altas taxas de cisalhamento.

4.2 Modelos constitutivos viscoelástico-lineares

A palavra viscoelasticidade remete à existência simultânea de características viscosas e elásticas em um material. De acordo com [Barnes, Hutton e Walters \(1989\)](#), é razoável assumir que todos materiais são viscoelásticos, *i.e.* em todos eles, ambas as propriedades, viscosas e elásticas, coexistem. Isto se deve ao fato de que a resposta de uma dada amostra de material em um dado experimento depende da relação entre a escala de tempo do observador e a escala de tempo característica do material (tempo que dado material leva para responder a um dado estímulo externo). Por exemplo, se um experimento for relativamente lento, a amostra se apresentará mais viscosa do que elástica, no entanto, se o experimento for relativamente rápido, o efeito será contrário e, portanto, a amostra apresentará um comportamento mais elástico do que viscoso. Todavia, se a escala do experimento tiver uma ordem de grandeza compatível com a escala de tempo natural do material, uma resposta viscoelástica é observada.

A descrição supracitada leva à definição de um número adimensional de grande importância, o número de Deborah (De), definido como a razão entre uma escala de tempo característica do material (α), cuja origem está intimamente relacionada a sua microestrutura, e uma escala de tempo característica do escoamento (α_{esc}), de origem macroscópica, ou seja:

$$De = \frac{\alpha}{\alpha_{esc}}. \quad (4.8)$$

Neste contexto, percebe-se que um sólido hookeano apresenta $De = \infty$, dado que seu tempo de relaxação característico é, teoricamente, infinito, por outro lado, fluidos newtonianos apresentam $De = 0$, já que seu tempo característico é muito pequeno quando comparado a escalas comuns de experimento. Depreende-se, também, que os materiais viscoelásticos apresentam $De \approx 1$, já que ambas as escalas de tempo apresentam a mesma ordem de grandeza.

4.2.1 Viscoelasticidade linear - significado e consequências

A viscoelasticidade linear é uma descrição da resposta viscoelástica ($De \approx 1$) de fluidos não newtonianos, cuja principal característica é ser um regime de pequenas deformações, tendo sido, de acordo com [Barnes, Hutton e Walters \(1989\)](#), o primeiro estudo para a descrição transiente de fluidos não newtonianos, em que a resposta elástica do fluido torna-se importante. Neste tipo de abordagem, a resposta do fluido, *i.e.*, a tensão, em qualquer tempo, é diretamente proporcional à deformação ou à taxa de deformação.

Em função da linearidade, as equações diferenciais que governam o fenômeno são lineares e os coeficientes das derivadas temporais são constantes, *i.e.* são independentes da deformação e da tensão. Não obstante a isso, de acordo com [Barnes, Hutton e Walters \(1989\)](#), a principal consequência da linearidade está no fato de se poder aplicar princípio da superposição de efeitos ao sistema, fato este explorado na proposição, feita por [Oldroyd \(1956\)](#) de uma equação geral para o regime de viscoelasticidade linear, sendo esta:

$$\left(1 + \alpha_1 \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \alpha_n \frac{\partial^n}{\partial t^n}\right) \boldsymbol{\sigma}(t) = \left(\beta_0 + \beta_1 \frac{\partial}{\partial t} + \beta_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \beta_m \frac{\partial^m}{\partial t^m}\right) \boldsymbol{\gamma}(t) \quad (4.9)$$

em que, α_n e β_m são parâmetros materiais, que podem ser medidos experimentalmente e $\boldsymbol{\sigma}(t)$ e $\boldsymbol{\gamma}(t)$ são respectivamente o tensor das tensões e o tensor de deformação.

[Bird, Armstrong e Hassager \(1987\)](#) afirmam que existem muitas razões para se determinar a resposta viscoelástica-linear dos fluidos, primeiramente, ela permite a compreensão dos efeitos da estrutura molecular do material no comportamento deste quando em escoamento. Além disso, os parâmetros e as funções materiais medidas experimentalmente, em escoamentos no regime de pequenas deformações, têm se mostrado muito úteis no controle de qualidade de processos industriais. Outra razão importante é o fato de que uma boa base em viscoelasticidade linear é de suma importância para o entendimento de modelos viscoelásticos não-lineares.

4.2.2 Modelo de Maxwell - Formulação geral

Maxwell foi o pioneiro na proposição de um modelo constitutivo que descrevesse as características de materiais viscoelásticos. De acordo com [Bird, Armstrong e Hassager \(1987\)](#), Maxwell desenvolveu a teoria da elasticidade, em função de acreditar que gases pudessem apresentar um comportamento viscoelástico.

A fim de obter a equação constitutiva do modelo de Maxwell em uma abordagem bidimensional, [Barnes, Hutton e Walters \(1989\)](#) propõem um sistema composto por uma mola, cuja constante elástica é G , e um amortecedor, com constante de amortecimento μ , ligados em série e submetidos a excitações periódicas de pequena amplitude, nas quais a mola sofre continuamente um deslocamento γ e o amortecedor observa uma taxa de amortecimento $\dot{\gamma}$. Este sistema é conhecido como elemento de Maxwell e está representado na figura (11).

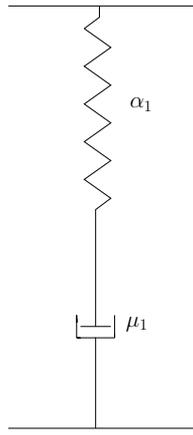


Figura 11 – Representação esquemática de um elemento de Maxwell.

Para a mola hookeana, tem-se que:

$$\sigma_E = G\gamma_E, \quad (4.10)$$

e, portanto, derivando a equação (4.10), obtém-se que:

$$\dot{\sigma}_E = G\dot{\gamma}_E, \quad (4.11)$$

já para o amortecedor, tem-se que:

$$\sigma_V = \mu\dot{\gamma}_V. \quad (4.12)$$

Dado que o sistema é composto pelos elementos em série, a mola e o amortecedor sofrerão a mesma tensão e a taxa de amortecimento total será a soma da taxa de amortecimento de ambos os componentes, ou seja:

$$\sigma_E = \sigma_v = \sigma \quad e \quad \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_E + \dot{\gamma}_V, \quad (4.13)$$

logo, substituindo os resultados obtidos das equações (4.11) e (4.12) na equação (4.13), obtém-se que:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}_E}{G} + \frac{\sigma_V}{\mu} = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\mu}, \quad (4.14)$$

reorganizando os termos da equação (4.14), chega-se à formulação unidimensional diferencial do modelo de Maxwell, dada pela seguinte equação diferencial ordinária:

$$\sigma + \frac{\mu}{G} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \mu\dot{\gamma}. \quad (4.15)$$

Nesta analogia, os efeitos viscosos e, portanto as características dissipativas, relacionadas ao comportamento de líquido do material viscoelástico, são representados pelo amortecedor e as características elásticas, ligadas ao comportamento de sólido, são representadas pela mola.

Uma formulação geral do modelo de Maxwell, em notação tensorial, é obtida observando-se que este modelo constitutivo é baseado nos preceitos de viscoelasticidade

linear, e, portanto, sua equação constitutiva deve atender à forma geral de Oldroyd, equação (4.9), discutida na seção anterior. Mantendo-se diferentes de zero somente os termos α_1 e β_1 na equação (4.9) e igualando β_1 à viscosidade η , obtém-se a seguinte equação diferencial:

$$\boldsymbol{\sigma} + \alpha_1 \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial t} = \eta \frac{\partial \boldsymbol{\gamma}}{\partial t} \quad (4.16)$$

em que $\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \partial \boldsymbol{\gamma} / \partial t = 2\mathbf{D}$, no qual \mathbf{D} é o tensor taxa de deformação e $\alpha_1 = \eta/G$ é uma constante de tempo material, mais especificamente é denominada tempo de relaxação; nesta expressão G é o módulo elástico. Com estas alterações, a equação (4.16) torna-se:

$$\boldsymbol{\sigma} + \alpha_1 \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial t} = 2\eta \mathbf{D}. \quad (4.17)$$

A solução da equação diferencial ordinária (4.17) é obtida pelo método do fator integrante (*F.I.*). Fazendo *F.I.* = $e^{(t/\alpha_1)}$ e multiplicando ambos os lados da equação (4.17) por este fator, obtém-se:

$$e^{(t/\alpha_1)} \frac{d\boldsymbol{\sigma}}{dt} + \frac{1}{\alpha_1} e^{(t/\alpha_1)} \boldsymbol{\sigma} = \frac{2\eta}{\alpha_1} \mathbf{D}(t) e^{(t/\alpha_1)}, \quad (4.18)$$

e, portanto:

$$\frac{d}{dt} \left(\boldsymbol{\sigma} e^{(t/\alpha_1)} \right) = \frac{2\eta}{\alpha_1} \mathbf{D}(t) e^{(t/\alpha_1)}, \quad (4.19)$$

integrando a equação (4.19), obtém-se a equação constitutiva do tensor das tensões para o fluido de Maxwell, a qual é expressa por:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \frac{2\eta}{\alpha_1} \int_{-\infty}^t e^{-(t-t')/\alpha_1} \mathbf{D}(t') dt' \quad (4.20)$$

a partir da qual, define-se a função relaxação de tensão da seguinte forma:

$$\Phi(t - t') = \frac{2\eta}{\alpha_1} e^{-(t-t')/\alpha_1} \quad (4.21)$$

em que $\Phi(t - t')$ é uma função positiva dependente da natureza do fluido, que decresce monotonicamente para zero quando $t - t' \rightarrow 0$. Com base nisso, pode escrever o tensor das tensões para um fluido de Maxwell, da seguinte forma:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \int_{-\infty}^t \Phi(t - t') \mathbf{D}(t') dt' \quad (4.22)$$

Ou seja, de acordo com (SALAS, 2006), para um fluido incompressível viscoelástico sujeito a pequenos gradientes de deslocamento ou taxas de deformação arbitrárias, a expressão para o tensor das tensões total $\boldsymbol{\Sigma}$, é dada por:

$$\boldsymbol{\Sigma}(t) = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}(t), \quad (4.23)$$

em que $-p\mathbf{I}$ é a parte isotrópica do tensor das tensões e $\boldsymbol{\sigma}(t)$ sua parte deviatórica, que neste caso é dada pela equação (4.22).

A equação (4.22) é interpretada sob a ótica do princípio da causalidade, o qual afirma que a tensão depende da história do carregamento, *i.e.*, a tensão no tempo presente

(t) depende da taxa de deformação ou história de deformação em tempos anteriores (t'). Neste contexto, a exponencial mostrada na equação (4.21), que representa matematicamente a função relaxação de tensão, pode ser entendida como um fator multiplicativo da referida equação, que assume valores maiores para tempos mais próximos do tempo presente e menores para tempos mais afastados, indicando, portanto, que a tensão é mais suscetível à história mais recente de deformação. Em função disto, diz-se que fluidos de Maxwell apresentam memória, já que seu estado atual depende de estados passados e, além disso, sua memória decresce rapidamente para eventos que tenham ocorrido em instantes de tempo mais afastados do presente, mostrando que este modelo se adéqua ao princípio de *fading memory*.

4.2.3 Modelo de Maxwell generalizado

Foi explicitado anteriormente que o fluido de Maxwell apresenta memória e que uma boa medida deste parâmetro é o tempo de relaxação α_1 . Agora considere um material complexo composto por N elementos de Maxwell, como mostrado na figura.

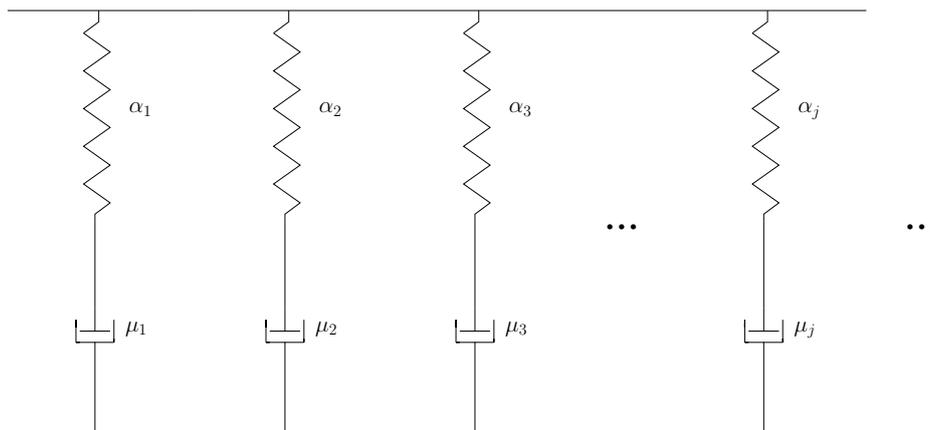


Figura 12 – Representação esquemática de um fluido complexo formado por N elementos de Maxwell.

A forma bidimensional do modelo de Maxwell é obtida pela integração da equação (4.16), através da técnica do fator integrante, cujo procedimento é análogo ao abordado para a solução geral abordada na seção (4.15). Resolvendo a referida equação diferencial ordinária, temos que:

$$\sigma(t) = \frac{\eta}{\alpha_1} \int_{-\infty}^t e^{-(t-t')/\alpha_1} \dot{\gamma}(t') dt'. \quad (4.24)$$

Tendo em vista o princípio da superposição de efeitos, que é um dos fundamentos da teoria de viscoelasticidade linear, pode-se afirmar que a tensão total sentida pelo material formado pelos N elementos de Maxwell, é dado pela soma da tensão para cada elemento, ou seja:

$$\sigma(t) = \sum_{j=1}^N \frac{\eta_j}{\alpha_j} \int_{-\infty}^t e^{-(t-t')/\alpha_j} \dot{\gamma}(t') dt', \quad (4.25)$$

a qual, em termos da função relaxação de tensão pode ser escrita da seguinte forma:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \sum_{j=1}^N \Phi_j(t-t') \dot{\gamma}(t') dt', \quad (4.26)$$

esta equação nos mostra que, em um regime viscoelástico linear a relaxação de uma dada tensão aplicada a um material complexo se desenvolve como um efeito combinado de relaxação dos N elementos de Maxwell que o compõem, ou seja existem N tempos de relaxação que caracterizam a escala típica de um fluido complexo neste regime de escoamento. Pode-se, portanto, escrever a função relaxação de tensão considerando os N elementos de Maxwell da seguinte maneira:

$$\Phi(s) = \sum_{j=1}^N \Phi_j(s) = \sum_{j=1}^N \frac{\eta_j}{\alpha_j} e^{-s/\alpha_j}, \quad (4.27)$$

em que $s = t - t'$.

4.2.4 Determinação dos módulos viscoelásticos

Considere um fluido de Maxwell submetido a um cisalhamento oscilatório de pequena amplitude, nestas condições, da equação (4.24), tem-se que:

$$\sigma(t) = \frac{\eta_1}{\alpha_1} \int_{-\infty}^t e^{-(t-t')/\alpha_1} \dot{\gamma}(t') dt', \quad (4.28)$$

na qual, η_1 é a viscosidade do fluido para uma condição de frequência nula (equilíbrio) e α_1 seu tempo de relaxação característico. Em função das características do cisalhamento oscilatório de pequena amplitude define-se que:

$$\sigma(t) = \dot{\gamma}(t) \eta^*(\omega), \quad (4.29)$$

Além disso, a deformação angular é dada por:

$$\gamma(t') = \gamma_0 e^{i\omega t'}, \quad (4.30)$$

ou seja, a taxa de cisalhamento, definida derivando-se a equação (4.30), tem a seguinte forma:

$$\dot{\gamma}(t') = i\omega \gamma_0 e^{i\omega t'}, \quad (4.31)$$

a qual, substituída na equação (4.28), resulta em:

$$\sigma(t) = \frac{\eta_1}{\alpha_1} \int_{-\infty}^t e^{-(t-t')/\alpha_1} i\omega \gamma_0 e^{i\omega t'} dt'. \quad (4.32)$$

Faz-se então a substituição de variáveis $s = t - t'$ na equação (4.32), resultando em $ds = -dt'$, e invertendo os limites de integração, tem-se:

$$\sigma(t) = \frac{\eta_1}{\alpha_1} \int_0^{\infty} e^{-s/\alpha_1} i\omega \gamma_0 e^{i\omega(t-s)} ds, \quad (4.33)$$

Removendo termos constantes da integral,

$$\sigma(t) = \frac{\eta_1}{\alpha_1} i\omega \gamma_0 e^{i\omega t} \int_0^\infty e^{-s/\alpha_1} e^{-i\omega s} ds, \quad (4.34)$$

e usando a equação (4.31), reescreve-se (4.34) da seguinte forma:

$$\sigma(t) = \frac{\eta_1}{\alpha_1} \dot{\gamma}(t) \int_0^\infty e^{-s/\alpha_1} e^{-i\omega s} ds, \quad (4.35)$$

na qual, somando os expoentes das exponenciais no integrando de (4.35), fatorando s e rearranjando, obtemos:

$$\sigma(t) = \frac{\eta_1}{\alpha_1} \dot{\gamma}(t) \int_0^\infty e^{[-s(1+i\omega\alpha_1)/\alpha_1]} ds. \quad (4.36)$$

Integrando (4.36),

$$\sigma(t) = \frac{\eta_1}{\alpha_1} \dot{\gamma}(t) \left[\frac{-\alpha_1}{(1+i\omega\alpha_1)} e^{[-s(1+i\omega\alpha_1)/\alpha_1]} \right] \Bigg|_{s=0}^{s \rightarrow \infty}, \quad (4.37)$$

e levando em conta a equação (4.37), tem-se que:

$$\sigma(t) = \frac{\eta_1}{(1+i\omega\alpha_1)} \dot{\gamma}(t), \quad (4.38)$$

além disso, utilizando a definição dada pela equação (4.29), obtém-se:

$$\eta^* = \frac{\eta_1}{(1+i\omega\alpha_1)}. \quad (4.39)$$

Multiplicando e dividindo a equação (4.39) pelo conjugado do denominador, obtém-se:

$$\eta^* = \frac{\eta_1 - i\omega\alpha_1\eta_1}{(1 + \omega^2\alpha_1^2)}, \quad (4.40)$$

e, portanto, observando que:

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega), \quad (4.41)$$

mostra-se, facilmente, que:

$$\eta'(\omega) = \frac{\eta_1}{(1 + \omega^2\alpha_1^2)} \quad (4.42)$$

e

$$\eta''(\omega) = \frac{\eta_1\alpha_1\omega}{(1 + \omega^2\alpha_1^2)}. \quad (4.43)$$

Por fim, usando a definição $G^* = i\omega\eta^*$, tem-se

$$G^*(\omega) = \frac{i\omega\eta_1}{(1 + i\omega\alpha_1)}, \quad (4.44)$$

a partir da qual, por um processo análogo ao realizado para a equação (4.40), obtém-se que:

$$G'(\omega) = \omega\eta''(\omega) = \frac{\eta_1\alpha_1\omega^2}{(1 + \omega^2\alpha_1^2)}, \quad (4.45)$$

e

$$G''(\omega) = \omega\eta'(\omega) = \frac{\eta_1\omega}{(1 + \omega^2\alpha_1^2)} \quad (4.46)$$

Admitindo agora um fluido composto por N elementos de Maxwell, como discutido na seção (4.2.3), mostra-se pelo princípio da superposição, que:

$$\eta'(\omega) = \sum_j^N \frac{\eta_j}{(1 + \omega^2\alpha_j^2)}, \quad (4.47)$$

$$\eta''(\omega) = \sum_j^N \frac{\eta_j\alpha_j\omega}{(1 + \omega^2\alpha_j^2)}, \quad (4.48)$$

$$G'(\omega) = \sum_j^N \frac{\eta_j\alpha_j\omega^2}{(1 + \omega^2\alpha_j^2)}, \quad (4.49)$$

e

$$G''(\omega) = \sum_j^N \frac{\eta_j\omega}{(1 + \omega^2\alpha_j^2)} \quad (4.50)$$

4.2.5 Relação entre a função relaxação de tensão e os módulos viscoelásticos

Considere, novamente, um fluido de Maxwell submetido a um cisalhamento oscilatório de pequena amplitude, neste caso, a excitação do sistema, dada em termos da taxa de cisalhamento, é dada a partir da equação (3.7) da seguinte forma:

$$\dot{\gamma}(t') = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t'). \quad (4.51)$$

Substituindo a expressão (4.51) na equação constitutiva do tensor das tensões do fluido de Maxwell, em sua forma bidimensional, equação (4.24), obtém-se que:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \Phi(t-t') \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t') dt', \quad (4.52)$$

fazendo $s = t - t'$ na equação (4.52), tem-se que:

$$\sigma(s) = \int_{-\infty}^t \Phi(s) \dot{\gamma}_0 \cos(\omega(t-s)) ds, \quad (4.53)$$

desenvolvendo o termo $\cos(\omega(t-s))$, mostra-se facilmente que:

$$\sigma(s) = \int_{-\infty}^t [\Phi(s) \cos(\omega s) ds] \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) ds + \int_{-\infty}^t [\Phi(s) \sin(\omega s) ds] \dot{\gamma}_0 \sin(\omega t) ds \quad (4.54)$$

comparando este resultado com a equação (3.11), obtém-se que:

$$\eta'(\omega) = \int_{-\infty}^t \Phi(s) \cos(\omega s) ds, \quad (4.55)$$

$$\eta''(\omega) = \int_{-\infty}^t \Phi(s) \sin(\omega s) ds, \quad (4.56)$$

ou, alternativamente, utilizando variáveis complexas, tem-se que:

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) = \int_{-\infty}^t \Phi(s)e^{-i\omega s} ds. \quad (4.57)$$

Através da transformada inversa de Fourier, é imediato que:

$$\Phi(s) = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^t \eta'(\omega) \cos(\omega s) d\omega \quad (4.58)$$

$$\Phi(s) = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^t \eta''(\omega) \operatorname{sen}(\omega s) d\omega \quad (4.59)$$

4.2.6 As relações de Kramers-Kronig

As relações de Kramer-Kronig (K-K) ([BIRD; ARMSTRONG; HASSAGER, 1987](#); [MCQUARRIE, 2004](#)) demonstram a ideia de causa e efeito associada com a linearidade do acoplamento fluido-escoamento regido pelo par de transformadas de Fourier. As relações K-K são dadas por:

$$\eta'(\omega) - \eta'(\infty) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x\eta''(x) - \omega\eta''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx, \quad (4.60)$$

$$\eta''(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\eta'(x) - \eta'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx, \quad (4.61)$$

em que, $\eta'(\omega)$ é o módulo viscoso, $\eta''(\omega)$ é o módulo de armazenamento, ω a frequência angular e x uma variável muda de integração.

Estas relações implicam que, em regime de viscoelasticidade linear é necessário que se determine somente um módulo viscoelástico dado que o outro pode ser determinado a partir destas relações. No entanto, estas relações são utilizadas, com mais frequência para a caracterização do regime de viscoelasticidade linear, já que neste, elas devem ser satisfeitas.

4.2.7 Determinação do tempo de relaxação a partir da função relaxação de tensão

O tempo de relaxação (α) para um fluido de Maxwell simples (composto por um elemento de Maxwell) ou o tempo de relaxação principal para um fluido com memória complexa pode ser calculado a partir da função relaxação de tensão.

Seja calcular a relação:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\eta''(\omega)/\omega}{\eta'(\omega)}, \quad (4.62)$$

em que $\eta'(\omega)$ e $\eta''(\omega)$ são dados por (4.55), logo:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\eta''(\omega)/\omega}{\eta'(\omega)} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left[\frac{\int_{-\infty}^t \frac{\Phi(s) \sin(\omega s)}{\omega} ds}{\int_{-\infty}^t \Phi(s) \cos(\omega s) ds} \right], \quad (4.63)$$

Calculando o limite do denominador da equação (4.63), obtém-se que:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \int_{-\infty}^t \Phi(s) \cos(\omega s) ds = \int_{-\infty}^t \Phi(s) ds = \eta(0) = \mu, \quad (4.64)$$

em que μ é a viscosidade do fluido em equilíbrio. Já o limite do numerador calculado da seguinte forma:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\eta''(\omega)}{\omega} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \int_{-\infty}^t \frac{\Phi(s) \sin(\omega s)}{\omega} ds \quad (4.65)$$

na qual, aplicando-se a regra de L'Hôpital, tem-se:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\eta''(\omega)}{\omega} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \int_{-\infty}^t s \Phi(s) \cos(\omega s) ds = \int_{-\infty}^t s \Phi(s) \cos(\omega s) ds \quad (4.66)$$

Portanto, substituindo os resultados obtidos em (4.65) e (4.66), obtém-se que:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\eta''(\omega)/\omega}{\eta'(\omega)} = \frac{\int_{-\infty}^t s \Phi(s) \cos(\omega s) ds}{\int_{-\infty}^t \Phi(s) ds} = \frac{\beta}{\mu}, \quad (4.67)$$

no entanto, por análise dimensional, sabendo que s tem unidade de tempo e $\Phi(s)$ unidade de tensão, tem-se, portanto, que $[\beta] = Pa \cdot s^2$ e $[\mu] = Pa \cdot s$, logo o quociente mostrado na equação (4.67) tem unidade de tempo, sendo definido como o tempo de relaxação α do material. Com base nisso, temos que:

$$\alpha = \frac{\int_{-\infty}^t s \Phi(s) \cos(\omega s) ds}{\int_{-\infty}^t \Phi(s) ds}. \quad (4.68)$$

5 REOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão discutidas, em detalhes, as metodologias experimentais utilizadas para a obtenção das funções materiais, como a viscosidade aparente, os módulos viscoelásticos, a função relaxação de tensões, dentre outras que caracterizam o comportamento reológico de duas soluções poliméricas aquosas, uma de *Poloxamer 407* e outra de Poliacrilamida aniônica (PAMA), ambas em amostras de diversas frações volumétricas.

Os ensaios experimentais foram realizados em um reômetro do tipo placas paralelas, sendo que os experimentos efetuados podem ser classificados em função do tipo de escoamento e do perfil de temperatura a que a amostra testada foi submetida, sendo eles:

- Cisalhamento simples permanente isotérmico;
- Cisalhamento oscilatório de pequena deformação isotérmico;
- Cisalhamento oscilatório de pequena deformação em regime de taxa de aquecimento constante (teste de gelificação); e
- Impulso de deformação (*Step-Strain*).

5.1 Reometria

A reometria é a parte da reologia focada no desenvolvimento de dispositivos e metodologias para a obtenção experimental das propriedades viscométricas dos mais diversos fluidos, como por exemplo sua viscosidade.

Nesta seção, serão discutidas as características do escoamento que se desenvolve entre dois discos paralelos¹, sendo um deles submetido a um movimento torcional e o outro permanecendo estacionário. Serão discutidas duas abordagens: uma em que o disco gira com uma velocidade angular fixa, dando origem a um escoamento em regime de cisalhamento permanente e outra, em que o disco móvel oscila com uma dada frequência e um pequeno deslocamento angular, ambos fixos. Neste caso, origina-se um escoamento em regime oscilatório de pequena amplitude, muito utilizado na caracterização de fluidos viscoelásticos.

¹ Denominação geral: escoamento do tipo *Couette*.

O conhecimento das características destes escoamentos, permite que se compreenda como os dispositivos reométricos que neles se baseiam, realizam a obtenção experimental das propriedades viscométricas, além de permitir que se avalie a influência de diversos parâmetros, como o torque e a taxa de cisalhamento empregadas durante um dado ensaio experimental. Um caso típico de aplicação é o reômetro de discos paralelos, o qual foi fundamental para a realização deste trabalho.

5.1.1 Obtenção da viscosidade aparente de um fluido qualquer, em um reômetro de discos paralelos, com base em dados experimentais

Considere um reômetro de discos paralelos, cujo disco superior esta sendo rotacionado com uma velocidade angular constante Ω , nestas condições, considerando um sistema de coordenadas cilíndricas, pode-se afirmar que a única componente não nula do campo de velocidades \mathbf{u} é u_θ :

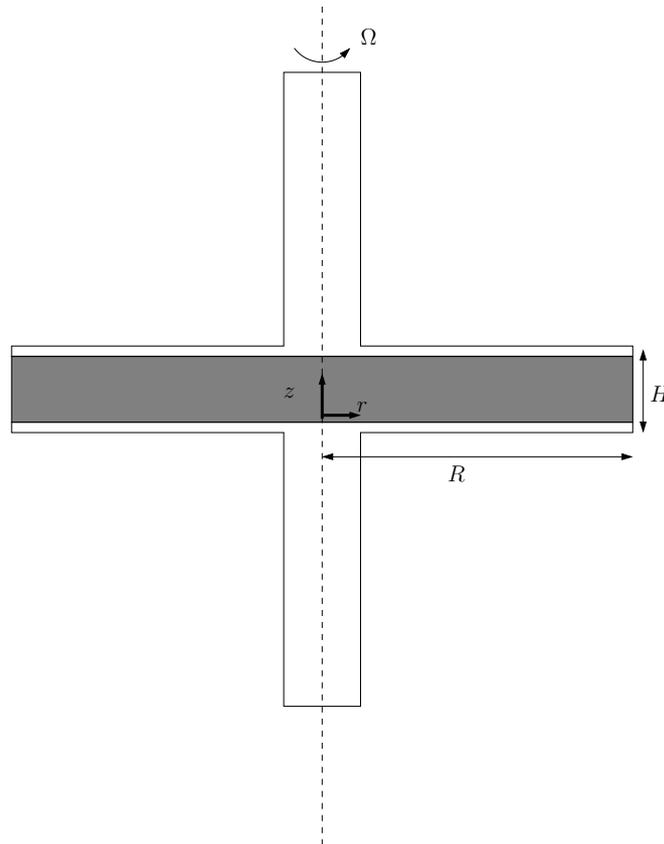


Figura 13 – Representação esquemática de um reômetro de discos paralelos, em que R é o raio máximo dos discos e H seu espaçamento.

$$\mathbf{u} = \begin{bmatrix} 0 \\ u_\theta \\ 0 \end{bmatrix}_{r\theta z} . \quad (5.1)$$

Com este campo de velocidades e assumindo que o fluido é incompressível, a equação da continuidade reduz-se a:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} = 0. \quad (5.2)$$

Assumindo que um escoamento do tipo cisalhamento simples se desenvolve na direção θ , com gradiente de velocidades na direção z , *i.e.*, que o perfil de velocidades é linear em z , pode-se escrever:

$$u_\theta = A(r)z + B(r), \quad (5.3)$$

em que $A(r)$ e $B(r)$ são funções desconhecidas de r . Analisando o sistema de coordenadas cilíndricas mostrado na figura, temos que as condições de contorno para o campo de velocidades são dados por: $u_\theta = 0$ em $Z = 0$ e $u_\theta = r\Omega$ em $Z = H$, e que H é o espaçamento entre os dois discos. Aplicando estas condições na equação (5.3), tem-se que:

$$u_\theta = \frac{r\Omega z}{H}. \quad (5.4)$$

O tensor taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) é, então, calculado da seguinte forma:

$$\dot{\gamma} = \nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T, \quad (5.5)$$

$$\dot{\gamma} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} & 0 \\ \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} & 0 & \frac{u_\theta}{z} \\ 0 & \frac{u_\theta}{z} & 0 \end{bmatrix}_{r\theta z}, \quad (5.6)$$

$$\dot{\gamma} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{r\Omega}{H} \\ 0 & \frac{r\Omega}{H} & 0 \end{bmatrix}_{r\theta z}, \quad (5.7)$$

calculando o módulo de $\dot{\gamma}$, obtém-se que:

$$\dot{\gamma} = |\dot{\gamma}| = (\dot{\gamma} : \dot{\gamma})^{\frac{1}{2}} = \frac{r\Omega}{H}. \quad (5.8)$$

Na extremidade do disco móvel ($r = R$), a taxa de cisalhamento é dada por: $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_R$, logo, em função da hipótese de que o perfil de velocidades em z é linear, pode-se expressar a taxa de cisalhamento para um dado r qualquer, em função de $\dot{\gamma}_R$ da seguinte forma:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_R \frac{r}{R}, \quad (5.9)$$

em que $\dot{\gamma}_R = \frac{R\Omega}{H}$. Com base nisto, pode-se, agora calcular uma expressão para a deformação angular, tendo em mente que esta é, também uma função de r , o que é realizado como se segue:

$$\gamma(0, t) = \int_0^t \dot{\gamma}(t') dt' = \int_0^t \frac{R\Omega}{H} dt' = \frac{R\Omega t}{H} \quad (5.10)$$

Observando as equações (5.4) e (5.7), percebe-se que o efeito da curvatura na direção θ foi ignorado, dado que, segundo Morrison (2001), seus efeitos sobre escoamentos do tipo cisalhamento simples são insignificantes, podendo-se, portanto, considerar o escoamento como unidirecional em θ , da forma $\mathbf{u} = \dot{\gamma}x_2\hat{\mathbf{e}}_1$. A hipótese de unidirecionalidade para o escoamento aplica-se de maneira mais efetiva na extremidade do disco, onde $r = R$, o que justifica o cálculo da viscosidade a partir das seguintes relações:

$$\sigma_{12} = \sigma_{z\theta}|_{r=R}, \quad (5.11)$$

$$\dot{\gamma}_0 = \frac{R\Omega}{H} = \dot{\gamma}_R, \quad (5.12)$$

$$\eta = \frac{\tau_{21}}{\dot{\gamma}_0} = \frac{\tau_{21}}{\dot{\gamma}_r}. \quad (5.13)$$

A equação 5.13, implica que, para calcular a viscosidade, é necessário que se conheça $\sigma_{z\theta}$ em $r = R$, o que é feito através do seguinte procedimento: observa-se que o escoamento é axissimétrico em z e, portanto, o tensor das tensões em coordenadas cilíndricas apresenta a seguinte forma:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{rr} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\theta\theta} & \sigma_{z\theta} \\ 0 & \sigma_{z\theta} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}_{r\theta z}, \quad (5.14)$$

o qual, juntamente com o perfil de velocidade adotado, aplicado à equação do movimento, resulta em:

$$\begin{bmatrix} -\frac{\rho u_\theta^2}{r} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}_{r\theta z} = \begin{bmatrix} -\frac{\partial p}{\partial r} \\ -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} \\ -\frac{\partial p}{\partial z} \end{bmatrix}_{r\theta z} - \begin{bmatrix} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\sigma_{rr}) - \frac{\sigma_{\theta\theta}}{r} \\ \frac{\sigma_{z\theta}}{\partial z} \\ \frac{\sigma_{zz}}{\partial z} \end{bmatrix}_{r\theta z}, \quad (5.15)$$

além disso, considerando, por hipótese que a pressão não varia com θ , escreve-se que:

$$\frac{\partial \sigma_{z\theta}}{\partial z}(r, z) = 0, \quad (5.16)$$

$$\sigma_{z\theta}(r, z) = c(r), \quad (5.17)$$

em que $c(r)$ é uma função desconhecida de r , ou seja, em termos práticos a tensão de cisalhamento deve ser medida em valores específicos de r , para os quais avalia-se a viscosidade. No entanto, este tipo de abordagem é de extrema dificuldade experimental. O que se faz, na realidade é medir o torque \mathcal{T} necessário para rotacionar o disco superior (ou para manter o disco inferior estacionário). O torque no disco superior é dado por:

$$\mathcal{T} = \int_A -\sigma_{z\theta}(r, z = H)(2\pi r dr) \quad (5.18)$$

A viscosidade para cada valor de r pode ser escrita da seguinte forma:

$$\eta = \frac{-\sigma_{21}}{\dot{\gamma}_0} = \frac{-\sigma_{z\theta}}{\dot{\gamma}(r)} = \eta(r), \quad (5.19)$$

a qual, substituída na equação (5.18), resulta em:

$$\mathcal{T} = 2\pi \int_0^R \eta(r) \dot{\gamma} r^2 dr. \quad (5.20)$$

A equação (5.20) implica que o torque é dado em função de uma integral sobre a viscosidade e taxa da cisalhamento, no entanto, por questões práticas, é mais usual que se expresse a viscosidade em função do torque, dado que esta última é o parâmetro verdadeiramente obtido experimentalmente. Para tanto, será utilizada uma abordagem semelhante a do fator de correção de Weissenberg-Rabinowitsch (MORRISON, 2001), que foi proposta, originalmente para determinar-se viscosidade em função da taxa de cisalhamento a partir de dados experimentais resultantes de ensaios em tubos capilares (Poiseuilli). No contexto do escoamento em estudo, que se realiza entre discos paralelos, a abordagem consiste em diferenciar a equação (5.20) em relação à taxa de cisalhamento, para isso, primeiramente eliminamos r nesta equação através da seguinte mudança de variáveis: $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_R r/R$ e, com isso, obtemos que:

$$\mathcal{T} = \frac{2\pi R^3}{\dot{\gamma}_R^3} \int_0^{\dot{\gamma}_R} \eta \dot{\gamma}^3 d\dot{\gamma}, \quad (5.21)$$

em seguida, utilizando a regra de Leibniz², diferencia-se ambos os lados da equação (5.21), com isso, tem-se que:

$$\frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3} \dot{\gamma}_R^3 = \int_0^{\dot{\gamma}_R} \eta \dot{\gamma}^3 d\dot{\gamma} \quad (5.24)$$

$$\frac{d}{d\dot{\gamma}_R} \left[\frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3} \dot{\gamma}_R^3 \right] = \int_0^{\dot{\gamma}_R} \frac{\partial}{\partial(\dot{\gamma}_R)} (\eta \dot{\gamma}^3) d\dot{\gamma} + \eta(\dot{\gamma}_R) \dot{\gamma}_R^3. \quad (5.25)$$

O primeiro termo no lado direito da equação é zero, com isso, rearranjando os termos, chegamos a uma equação para a viscosidade aparente medida em um reômetro torçional de discos paralelos, sendo esta:

$$\eta(\dot{\gamma}_R) = \frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3 \dot{\gamma}_R} \left[3 + \frac{d \log\left(\frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3}\right)}{d \log \dot{\gamma}_R} \right]. \quad (5.26)$$

Portanto, para medir a viscosidade aparente de um dado fluido qualquer, em um reômetro de discos paralelos, para a taxa de cisalhamento avaliada na borda do disco ($\dot{\gamma}_R$)

² A fórmula de Leibniz permite a diferenciação de uma integral definida $J(x, t)$ escrita da seguinte forma:

$$J(x, t) = \int_{\alpha(t)}^{\beta(t)} f(x, t) dx, \quad (5.22)$$

postulando que:

$$\frac{dJ(x, t)}{dt} = \int_{\alpha(t)}^{\beta(t)} \frac{\partial J(x, t)}{\partial t} dx + f(\beta, t) \frac{d\beta}{dt} - f(\alpha, t) \frac{d\alpha}{dt}, \quad (5.23)$$

é necessário que obtenham dados da viscosidade para vários valores de $(\dot{\gamma}_R)$, ou seja, para vários valores de Ω , a fim de poder-se calcular a derivada do torque na forma mostrada na equação (5.26) e, com base nisso aplicar-se a correção representada pelo termo entre colchetes neta equação a cada par de dados $(\mathcal{T}, \dot{\gamma}_R)$. A figura (4) apresenta uma maneira de se obter a derivada, na equação (5.26), a partir das informações de torque e velocidade angular para um fluido qualquer.

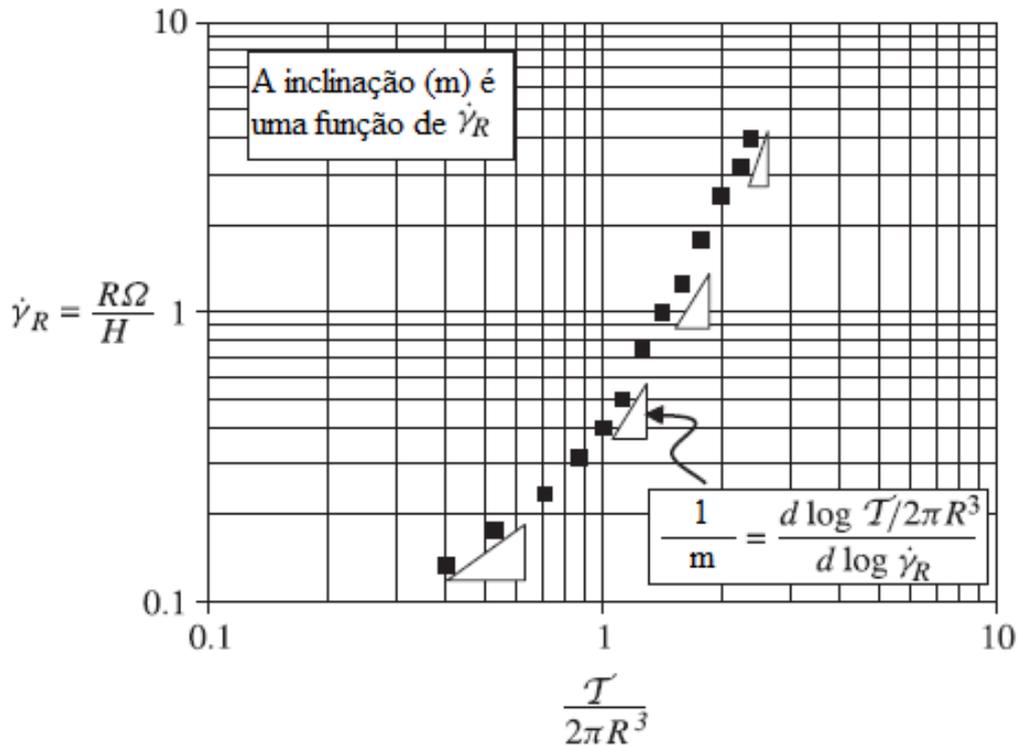


Figura 14 – A derivada na equação (5.26) é obtida a partir das informações de torque e velocidade angular para qualquer fluido. Adaptado de (MORRISON, 2001).

É importante notar que as partículas materiais não experimentam a mesma deformação angular (γ), dado que esta varia com o raio, como mostrado na equação (5.10), no entanto, o torque (\mathcal{T}), é uma quantidade integral, representando portanto a contribuição de todos os elementos de fluido submetidos ao cisalhamento, o que se verifica, também, para a viscosidade, já que esta é obtida a partir do torque, ou seja esta propriedade representa uma média da viscosidade que seria calculada para cada elemento submetido a uma diferente taxa de cisalhamento. Este fato só representa um problema para fluidos muito sensíveis à deformação angular, como, por exemplo, cristais líquidos e fluidos multifásicos.

A fórmula (5.26) permite que se obtenha a viscosidade em função do torque para um fluido qualquer, em um reômetro de discos paralelos. Portanto, esta é, também, aplicável a fluidos newtonianos, para os quais apresenta-se consideravelmente mais simples. Desenvolvendo os diferenciais exatos do numerador e denominador do lado direito da equação (5.26), obtém-se que:

$$d \left[\log \left(\frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3} \right) \right] = \frac{2\pi R^3}{\ln(10)} d \left(\frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3} \right), \quad (5.27)$$

e

$$d[\log(\dot{\gamma}_R)] = \frac{1}{\ln(10)\dot{\gamma}_R} d(\dot{\gamma}_R). \quad (5.28)$$

Dividindo as equações (5.27) e (5.28), tem-se que:

$$\frac{d \log\left(\frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3}\right)}{d \log \dot{\gamma}_R} = \frac{2\pi R^3 \dot{\gamma}_R}{\mathcal{T}} \frac{d\left(\frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3}\right)}{d(\dot{\gamma}_R)}. \quad (5.29)$$

Para um fluido newtoniano, é facilmente demonstrável que o torque aplicado em uma configuração de discos paralelos (escoamento do tipo *Couette*) é dado por:

$$\mathcal{T} = \pi \dot{\gamma}_R \eta \frac{R^3}{2}. \quad (5.30)$$

Substituindo este resultado na equação (5.29), obtém-se que:

$$\frac{d \log\left(\frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3}\right)}{d \log \dot{\gamma}_R} = \frac{4}{\eta} \frac{d\left(\frac{\dot{\gamma}_R \eta}{4}\right)}{d(\dot{\gamma}_R)}, \quad (5.31)$$

dado que a viscosidade (η) é contante em relação à taxa de cisalhamento para um fluido newtoniano, tem-se que:

$$\frac{d \log\left(\frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3}\right)}{d \log \dot{\gamma}_R} = \frac{d(\dot{\gamma}_R)}{d(\dot{\gamma}_R)} = 1, \quad (5.32)$$

Em função deste resultado, mostra-se que a equação (5.26) para um fluido newtoniano, reduz-se a:

$$\eta(\dot{\gamma}_R) = \frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3 \dot{\gamma}_R} [3 + 1] = \frac{2\mathcal{T}}{\pi R^3 \dot{\gamma}_R}. \quad (5.33)$$

Substituindo o resultado da equação (5.12) na equação (5.33), obtém-se:

$$\eta(\dot{\gamma}_R) = \frac{2\mathcal{T}H}{\pi\Omega R^4}. \quad (5.34)$$

A geometria de discos paralelos é muito utilizada para experimentos de cisalhamento oscilatório em pequena amplitude, dado que a condição de pequenas deformações garante a linearidade do perfil de velocidades. O procedimento de análise aqui apresentado continua válido e, portanto, $\dot{\gamma}$ é dado pela equação (5.8), com $\Omega(t) = d\theta/dt$, em que $\theta(t) = \theta_0 \text{Re}\{e^{i\omega t}\}$ é o deslocamento angular. Em função disso, [Bird, Armstrong e Hassager \(1987\)](#) relacionam as funções materiais $\eta'(\omega)$ e $\eta''(\omega)$ às medidas da amplitude do torque \mathcal{T}_0 e da diferença de fase δ , da seguinte maneira:

$$\eta'(\omega) = \frac{2H\mathcal{T}_0 \sin \delta}{\pi R^4 \omega \theta_0}, \quad (5.35)$$

$$\eta''(\omega) = \frac{2H\mathcal{T}_0 \cos \delta}{\pi R^4 \omega \theta_0}. \quad (5.36)$$

5.2 Aparato experimental

As propriedades reológicas de ambos os fluidos foram determinadas experimentalmente através do reômetro Anton Paar (modelo Physica MCR 301), como mostrado na figura (15). Trata-se de um instrumento muito robusto e versátil, pois permite a caracterização dos mais diversos fluidos, newtonianos e não-newtonianos, tanto em regime de cisalhamento permanente como em cisalhamento oscilatório (transiente). Este instrumento encontra-se instalado em uma sala de temperatura controlada e disposto em uma mesa suporte rígida, a qual tem por finalidade isolá-lo de vibrações externas.



Figura 15 – Reômetro Anton Paar - modelo Physica MCR 301.

O reômetro é do tipo placas paralelas, caracterizado pelo fato de que sua região de testes, na qual aloca-se o fluido em análise, é um cilindro fictício delimitado por dois discos, dos quais um móvel e outro fixo. A altura do referido cilindro, que neste texto será referida como espaçamento entre os discos³ é função da viscosidade do fluido, devendo ser otimizada para cada tipo de fluido em análise. É importante notar que o dispositivo possui a tecnologia *TruGap*, a qual permite a obtenção, com precisão micrométrica, de espaçamentos entre os discos menores que $0,5\text{mm}$.

³ É muito comum na literatura o uso de sua denominação em língua inglesa: *Gap*.

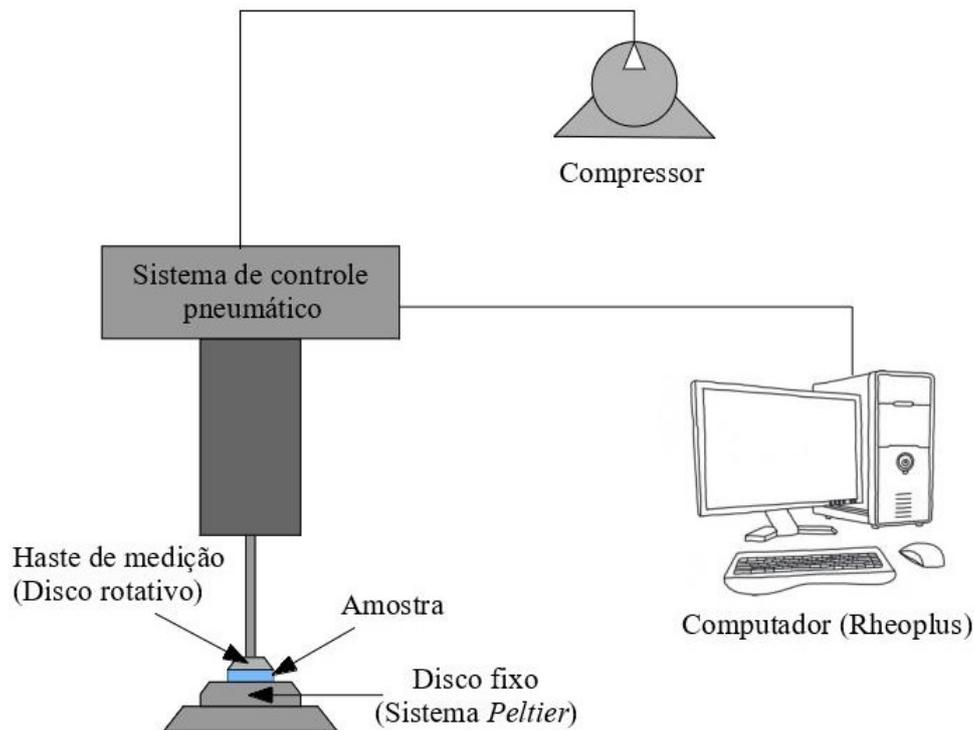


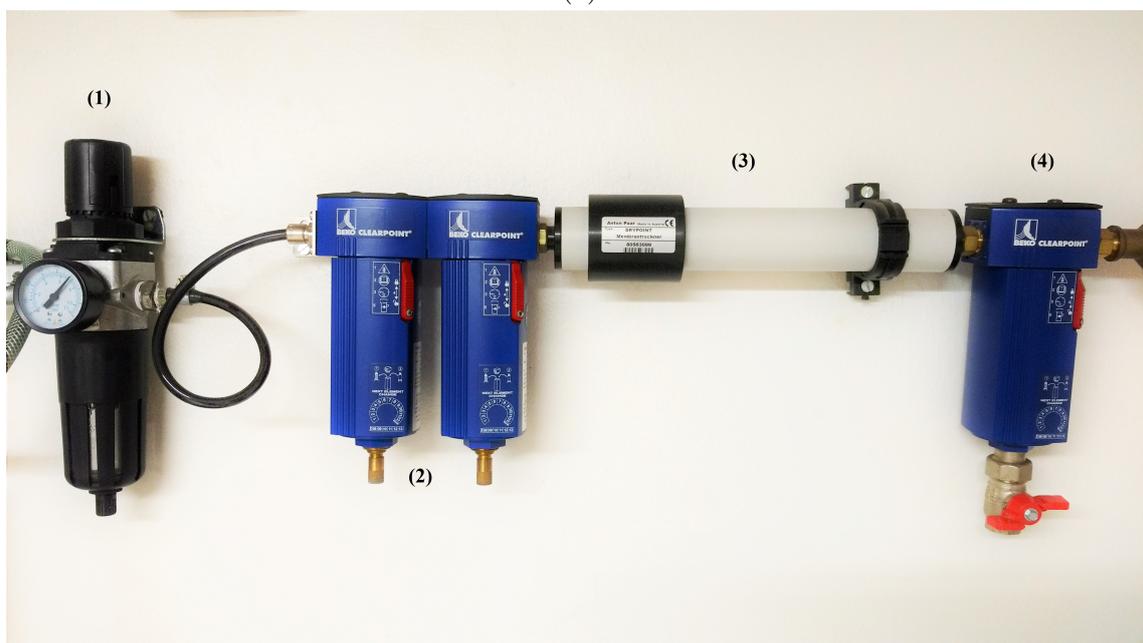
Figura 16 – Diagrama esquemático representativo da obtenção de dados a partir do reômetro de discos paralelos MCR 301.

O volume da amostra de fluido necessário para se obter um ensaio consistente pode ser aproximado pelo volume do cilindro fictício, no entanto é uma boa prática que se utilize um volume um pouco maior, a fim de garantir que o espaço entre as placas esteja totalmente preenchido durante a realização da coleta de dados.

A temperatura da amostra é controlada por um sistema *Peltier* acoplado ao disco fixo, o qual funciona com base no efeito *Peltier*, caracterizado pela manutenção de uma diferença de temperatura na união de dois condutores (ou semicondutores) de materiais distintos em um circuito fechado, quando este é percorrido por uma corrente elétrica. Este dispositivo permite um controle ativo e preciso da temperatura da amostra, podendo variá-la de -40 a 200°C . Para fins de minimização de erros experimentais, o sistema *Peltier* necessita de uma referência externa de temperatura, a qual é fornecida por um banho térmico da fabricante Lauda, fig. (17.A), (modelo Ecoline RE104) acoplado ao reômetro, o qual é regulado para manter a temperatura constante em 20°C . É interessante notar que o sistema *Peltier* não pode ser usado em aplicações em que campos magnéticos externos são aplicados à amostra e, portanto, neste caso, o controle de temperatura é feito somente através do banho térmico.



(a)



(b)

Figura 17 – A. Banho térmico Lauda (com controle digital da temperatura) - B. Sistema de tratamento do ar comprimido, composto por filtros e desumidificadores. (1) - Pré-filtro com manômetro, (2) - filtro de partículas, (3) - Desumidificador, (4) - filtro de óleo.

O reômetro é alimentado por ar-comprimido fornecido por um compressor da fabricante Schulz (modelo MSV6), do tipo médico-odontológico, como mostrado no esquema

apresentado na figura (16). O ar-comprimido antes de chegar ao reômetro é limpo e desumidificado por um sistema de filtros e desumidificadores, fig. (17.B). O sistema de ar comprimido possibilita a obtenção de torques de operação no intervalo de 0,1 a 200mNm, com resolução de 0,2μNm, dado que reduz sobremaneira o atrito dos componentes mecânicos de acionamento e movimentação da haste móvel de medição (PP50) e do braço do reômetro. O torque é de grande importância para a obtenção das propriedades visco-métricas dos fluidos analisados, dado que estas são obtidas a partir da aquisição desta propriedade pelo instrumento. Em função disso, associado à grande variabilidade da viscosidade dos fluidos, é imprescindível que se observe a adequação do torque à faixa aceitável de operação, a fim de que as medidas realizadas sejam significativas.

O escoamento entre as duas placas do reômetro é do tipo *Couette*. Neste tipo de escoamento, o torque é diretamente relacionado à viscosidade do fluido e à taxa de cisalhamento, como mostrado na equação (5.34). Em função disso, depreende-se que é necessário haver uma compatibilidade do valor da viscosidade e da taxa de cisalhamento a fim de que o torque fique dentro da faixa admissível do instrumento. Ou seja, ao ensaiarem-se fluidos muito viscosos, a taxa de cisalhamento deve ser mantida em um valor baixo, evitando assim que a capacidade de potência do instrumento seja excedida. Por outro lado, ao caracterizar fluidos de baixa viscosidade, a taxa de cisalhamento adotada deve ser relativamente alta, evitando que o limite inferior de torque seja atingido e a medida não possa ser efetuada. Em função da viscosidade do fluido analisado, o reômetro é capaz de atingir taxas de cisalhamento de até 5000s⁻¹, tornando-o uma ferramenta muito mais robusta que viscosímetros padrões.

O reômetro é conectado a um microcomputador, através do qual é operado com o auxílio do software *Rheoplus* (Anton Paar), em que são definidos todas as condições de realização do experimento, como a taxa de cisalhamento, a frequência de oscilação, a temperatura do experimento (no caso de ensaios isotérmicos) ou o perfil taxa de aquecimento, dentre parâmetros necessários à realização de diferentes experimentos. Além disso, o software apresenta, em tempo real, os dados coletados dispostos sob a forma de gráficos e tabelas. Diversos modelos reológicos *ad-hoc* estão disponíveis e automatizados em sua base de dados, o que possibilita um pós-processamento preliminar e, com isso, uma verificação à priori da adequação das medidas a modelos teóricos. A figura (18) mostra uma imagem típica da interface do programa *Rheoplus* durante uma coleta de dados.

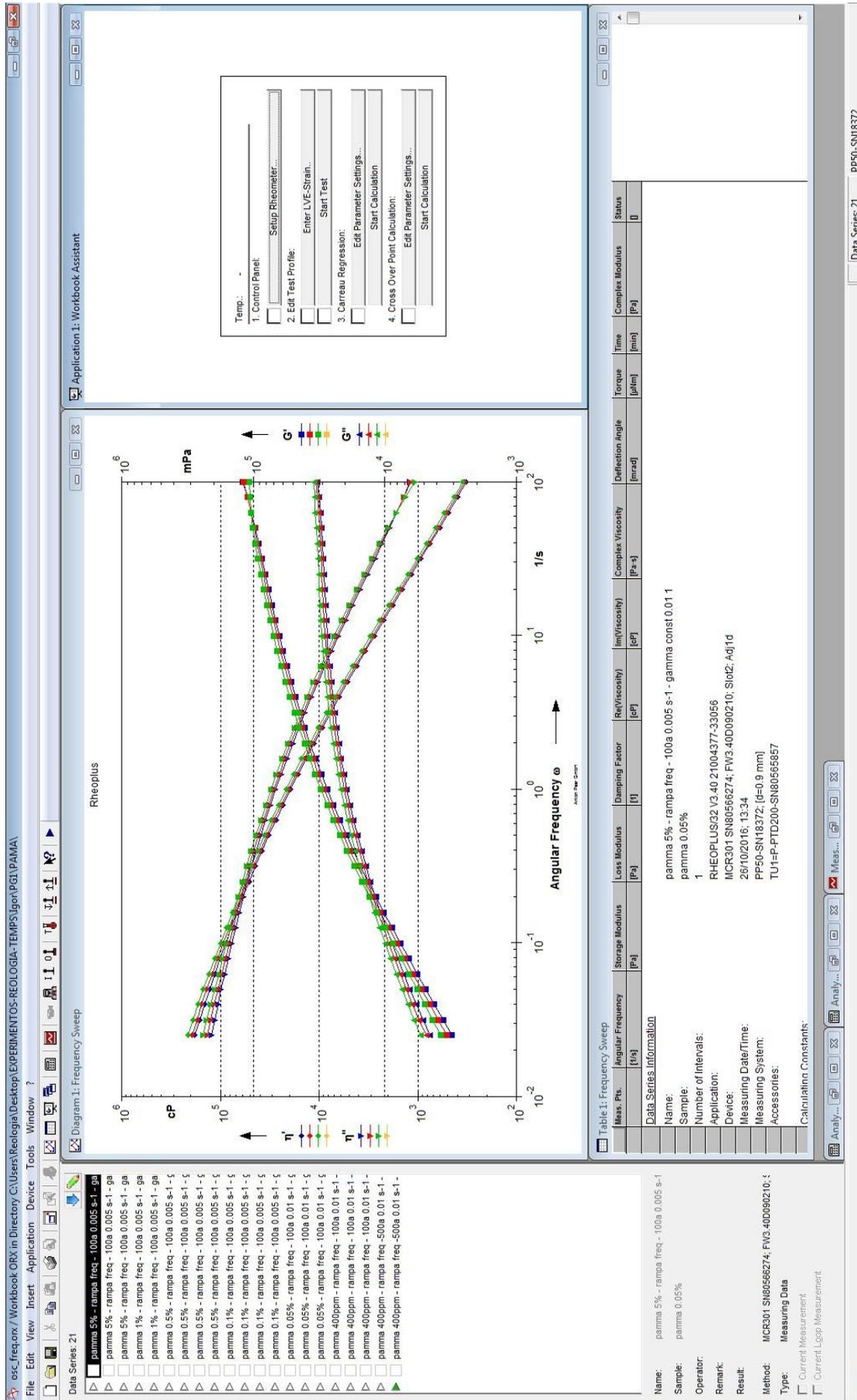


Figura 18 – Interface do programa *Rheoplus* durante uma coleta de dados dos módulos viscoelásticos em um ensaio em regime de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude.

5.3 Fluidos ensaiados

Nesta sessão serão descritas, em detalhe, as propriedades das duas soluções poliméricas cuja reologia foi caracterizada neste trabalho, que são: a de Poloxamer 407 e a de poliacrilamida aniônica.

O comportamento reológico de líquidos poliméricos é primariamente dependente de sua composição química, a qual é formada por macromoléculas, as quais, por sua vez, são compostas por muitas unidades químicas pequenas, geralmente denominadas unidades repetidoras ou monômeros. As cadeias poliméricas podem ser de dois tipos:

- Lineares - nas quais cada unidade estrutural é conectada precisamente a outras duas unidades, figura (19 - a);
- Ramificadas - nas quais a maioria das unidades estruturais estão ligadas somente a outras duas, como as lineares, porém algumas conetam-se a três ou mais unidades adjacentes, figura (19 - b);e
- Em rede⁴ - nas quais todas as unidades repetidoras estão interconectadas, resultando em uma estrutura tridimensional com ligações cruzadas.

Além disso, outra classificação importante diz respeito ao tipo de unidade repetidora na cadeia polimérica, se dada macromolécula apresenta somente um tipo de monômero em sua estrutura, esta é denominada homopolímero, entretanto, se mais de um tipo de unidade repetidora compor a cadeia polimérica, esta é chamada de copolímero. Homopolímeros são materiais de uso mais comum e generalizado, como o polietileno, o poliestireno e a poliacrilamida, já os copolímeros são formados basicamente por dois grandes grupos, os de origem natural, como a borracha e os sintéticos, que têm apresentado um grande crescimento em utilização, dado que apresentam uma gama maior de propriedades mecânicas que os homopolímeros (BIRD; ARMSTRONG; HASSAGER, 1987).

⁴ nomenclatura internacional: *Network Structure*

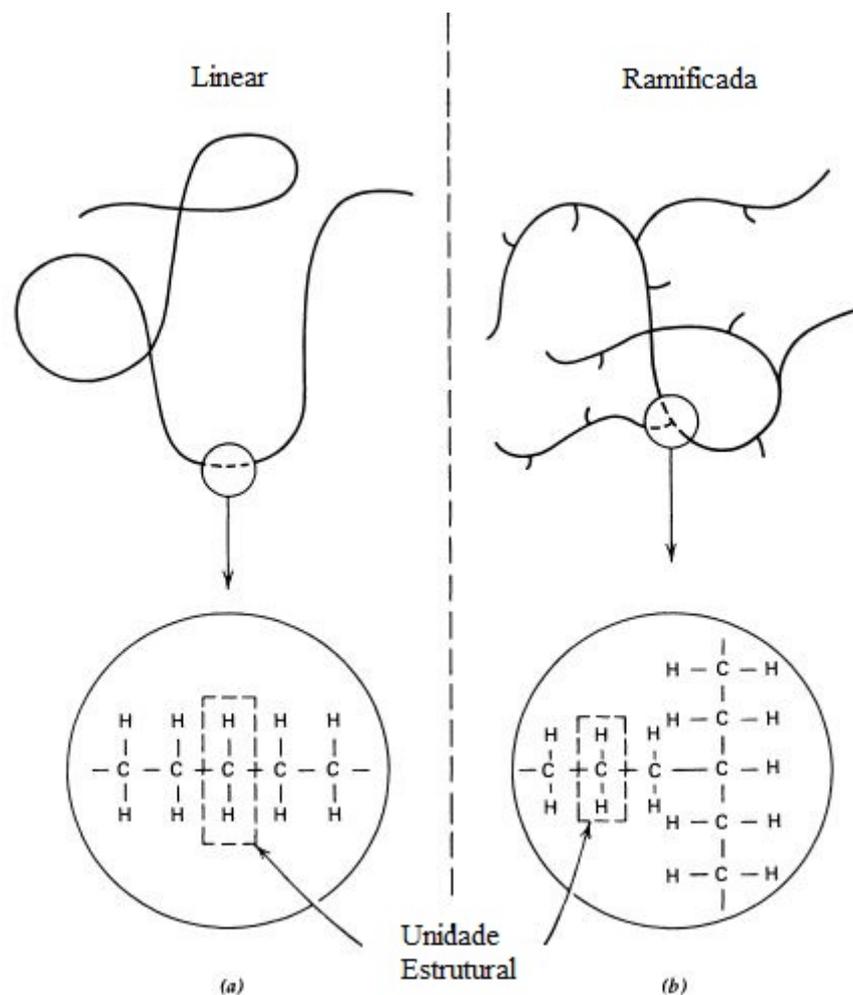


Figura 19 – Representação simbólica de macromoléculas lineares e ramificadas: (a) - linear, (b) - ramificada. Adaptada de (BIRD; ARMSTRONG; HASSAGER, 1987)

Fluidos poliméricos são fluidos viscoelásticos, significando que estes apresentam tanto propriedades dissipativas (líquidos) quanto de sólidos (elásticas). Por elasticidade entende-se a capacidade de um material de retornar a sua forma única original, o que não se verifica em fluidos newtonianos, que é caracterizado como um material que assumirá a forma de qualquer recipiente em que estiver contido, não apresentando, portanto, uma configuração inicial única. A elasticidade introduz no fluido efeitos não lineares e dependentes do tempo, dando origem aos fluidos com memória, também denominados fluidos não-instantâneos, ou seja, aqueles capazes de "lembrar", ao menos parcialmente, de sua configuração inicial.

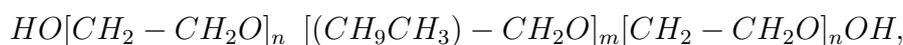
Um parâmetro de grande influência nas propriedades viscoelásticas e, em função disso, no comportamento reológico de líquidos poliméricos é a sua massa molecular, sendo esta definida como o produto da massa molecular de cada unidade estrutural pelo número destas presentes na cadeia polimérica. De acordo com Bird, Armstrong e Hassager (1987), polímeros sintéticos apresentam massa molecular entre 10000 e 1000000 g/mol . Com base na massa molecular de seus constituintes, os líquidos poliméricos são classificados

em monodispersos, se todas as suas cadeias poliméricas apresentarem a mesma massa molecular e polidisperso, se conter macromoléculas de diferentes massas moleculares.

A representação estrutural das cadeias poliméricas não informa sobre a gama de configurações que as macromoléculas podem assumir devido a mudanças em sua configuração. Na realidade, muitos polímeros são capazes de assumir um grande número de configurações diferentes por rotações ao redor de suas ligações químicas. Ademais, as moléculas estão sempre mudando de configuração, em função de movimentos induzidos por variações térmicas. Estas mudanças podem ser localizadas ou envolverem grande parte da macromolécula e associada às taxas de mudanças das referidas configurações estão as constantes temporais do fluido, ou seja existe um espectro de tempos de relaxação, em que cada tempo de relaxação está ligado a um mecanismo de variação conformacional da cadeia polimérica.

5.3.1 Solução aquosa de *Poloxamer 407*

O *Poloxamer 407*, é um copolímero, cujas cadeias são formadas por dois tipos de unidades repetidoras: o óxido de etileno (OE) e o óxido de polipropileno (OP). Estes monômeros arranjam-se em estruturas de três blocos concatenados do tipo $OE_n - OP_m - OE_n$, cuja fórmula química é



em que m e n são iguais a 95-105 e 54-60, respectivamente (DUMORTIER et al., 2006).

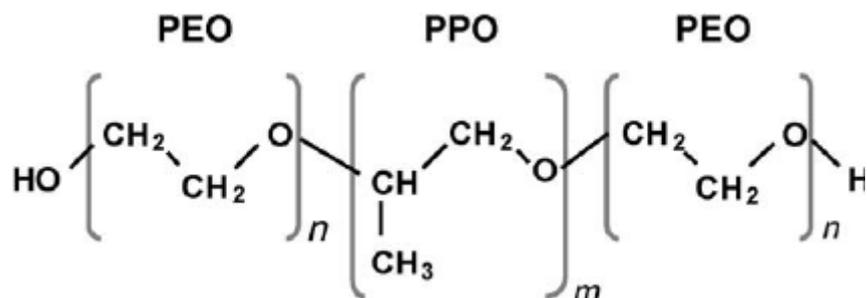


Figura 20 – Unidades repetidoras do copolímero poloxamer 407. A unidade central é formada por um monômero hidrofóbico de polioxipropileno (PPO) e as unidades adjacentes são formadas por monômeros hidrofílicos idênticos de polioxietileno (PEO). Figura adaptada de Santander-Ortega et al. (2006).

Uma característica marcante deste copolímero e de suas soluções aquosas é apresentar termossensibilidade, sendo este um fenômeno caracterizado pela forte dependência de suas propriedades viscoelásticas da temperatura. Neste contexto, de acordo com Dumortier et al. (2006), o *Poloxamer 407* apresenta uma mudança de comportamento líquido para sólido em função de um aumento de temperatura, através de um processo denominado termogelificação, o qual é totalmente reversível, ou seja, seu comportamento muda de sólido para líquido através de uma diminuição de temperatura.

As soluções aquosas de *Poloxamer 407* são de grande importância para a indústria farmacêutica, visto que suas características de termogelificação permitem a otimização de formulações de medicamentos. Isso se deve ao fato de que em temperatura ambiente estas soluções apresentam-se líquidas e com baixa viscosidade, facilitando a administração da medicação. No entanto, acima de uma faixa crítica de temperaturas, denominada de transição sol-gel, geralmente o caso da temperatura basal da superfície do corpo humano ($\approx 34^{\circ}\text{C}$), a solução comporta-se como um gel viscoelástico. Tal fato promove uma liberação prolongada e controlada do agente farmacológico (DUMORTIER et al., 2006).

De acordo com Dumortier et al. (2006), o comportamento anômalo das propriedades viscométricas em função da temperatura está relacionado a alterações microestruturais que ocorrem nas macromoléculas do copolímero. Para temperaturas abaixo da transição sol-gel, as macromoléculas estão soltas e livremente dispersas no fluido base, resultando em uma viscosidade aparente próxima da verificada para o solvente. No entanto, observa-se, paulatinamente, a formação de agregados a partir dos blocos de copolímeros, os quais denominam-se micelas. Conforme o processo de micelização avança, observa-se um aumento lento das propriedades viscoelásticas, dentre elas a viscosidade (η) e o módulo elástico (G'). Aumentando ainda mais a temperatura, as micelas começam a interagir entre si, formando estruturas com empacotamento ordenado, às quais está associado um abrupto aumento no valor das propriedades viscométricas. A este processo dá-se o nome de gelificação. A figura (21), representa as alterações microestruturais supracitadas em função do aumento de temperatura.

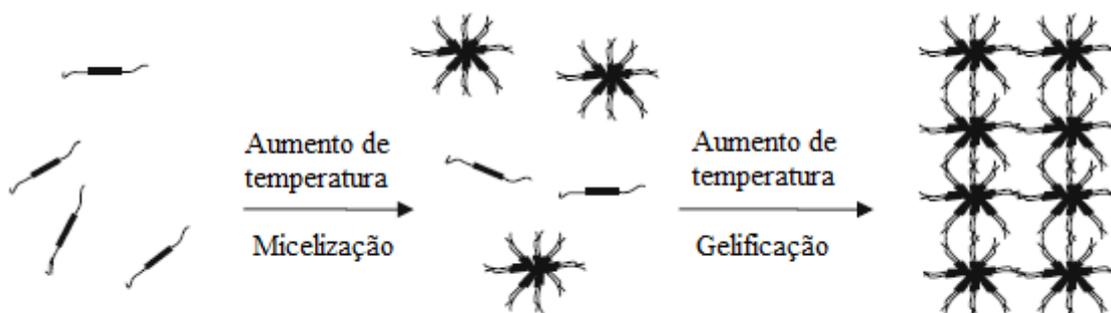


Figura 21 – Alteração estrutural, em função da temperatura, para uma solução aquosa de *Poloxamer 407*, adaptado de (DUMORTIER et al., 2006).

De acordo com Liu e Chu (2000), após o processo de gelificação, uma estrutura cúbica de faces centradas (CFC) é obtida para concentrações entre 20 a 40% de *Poloxamer 407* em água. Para maiores frações volumétricas de polímero, tipicamente na ordem de 50%, a estrutura transforma-se em cúbica de corpo centrada (CCC). Estas estruturas cúbicas conferem ao fluido alta viscosidade, rigidez parcial, além de facilitarem a incorporação de fármacos, tanto hidrofílicos quanto hidrofóbicos.

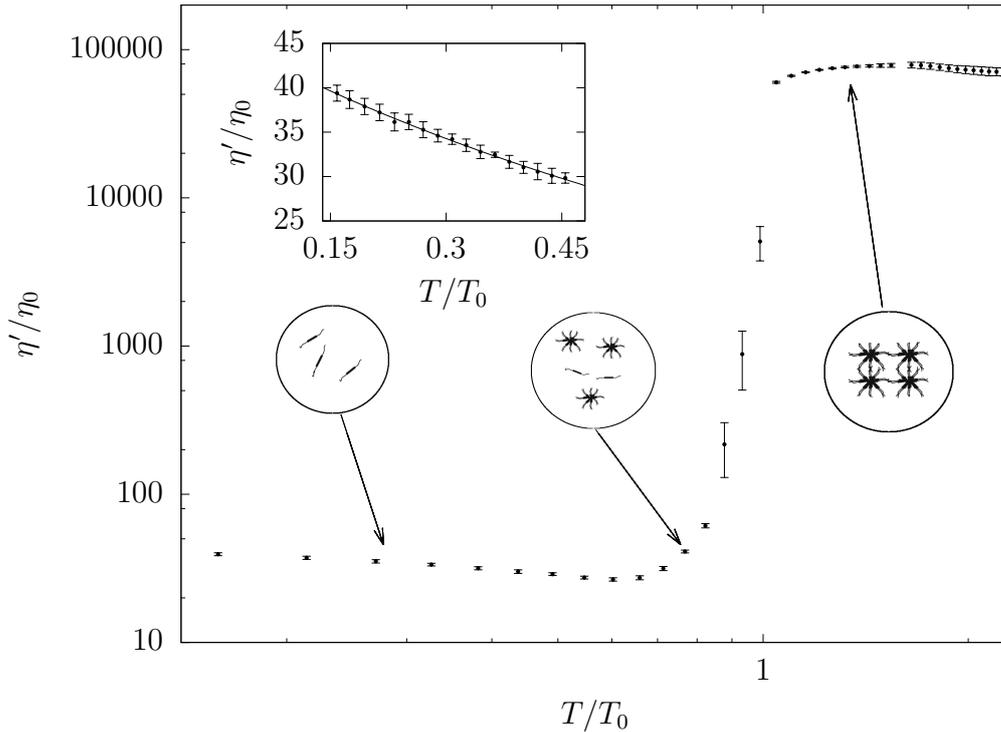
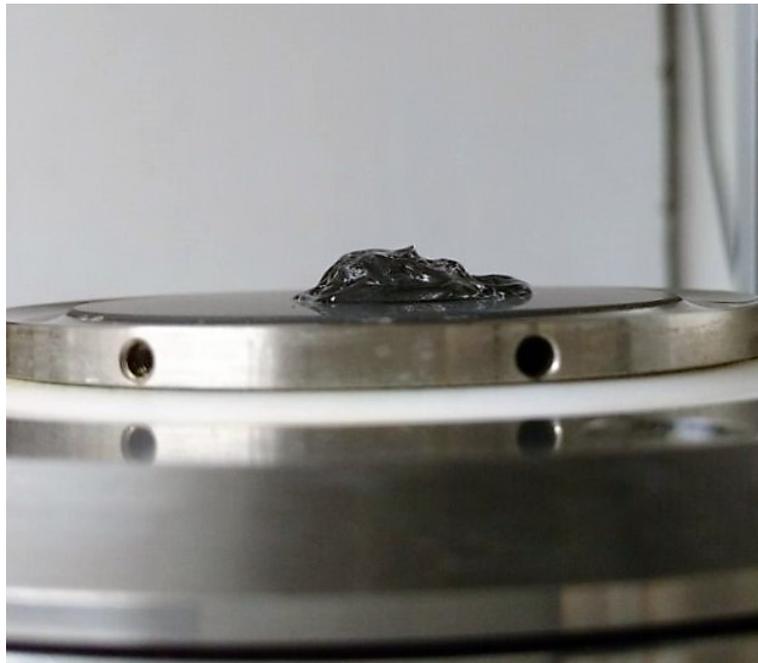


Figura 22 – Módulo viscoso em função da temperatura adimensionalizada em um regime viscoelástico, com barras de erro ($\eta_0 = 1.002 \times 10^{-3} Pa.s$ e $T_0 = 25^\circ C$). As diferentes estruturas de micelas inseridas na figura representam uma interpretação qualitativa da ligação entre a reologia e a microestrutura do polímero à medida que a temperatura aumenta. Este rápido crescimento de η' está estreitamente conectado com a transição estrutural que se observa quando $T \approx T_{gel}$. Na inserção é mostrado o comportamento do módulo viscoso adimensional como uma função da temperatura adimensionalizada para uma gama de temperaturas inferiores a T_{sol} , com barras de erro. Os dados experimentais mostrados na inserção deste gráfico foram ajustados pela fórmula de Arrhenius (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989).

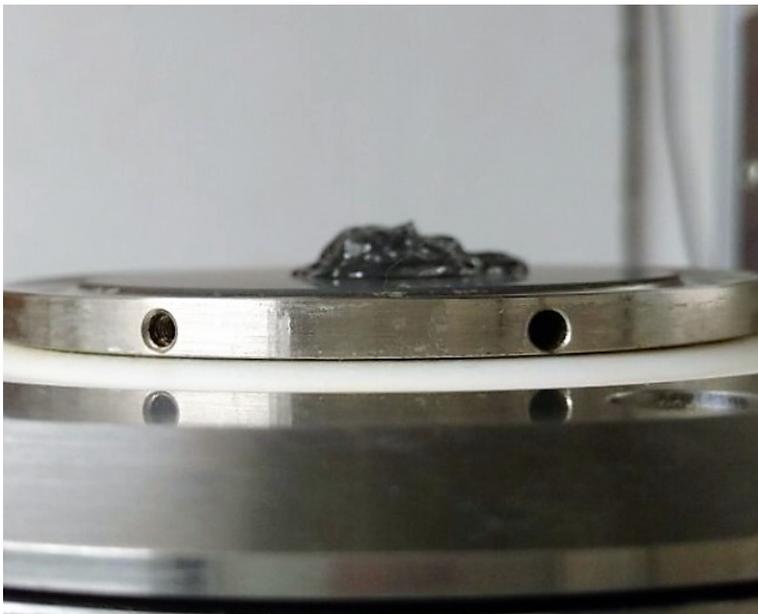
A transição sol-gel é delimitada por duas temperaturas de interesse que condicionam o comportamento das propriedades viscométricas do material, sendo elas:

- Temperatura de micelização - T_{sol} , definida como a temperatura em que o processo de micelização das cadeias lineares do copolímero é iniciado.
- Temperatura de gelificação - T_{gel} , definida como a temperatura em que o processo de gelificação é iniciado.

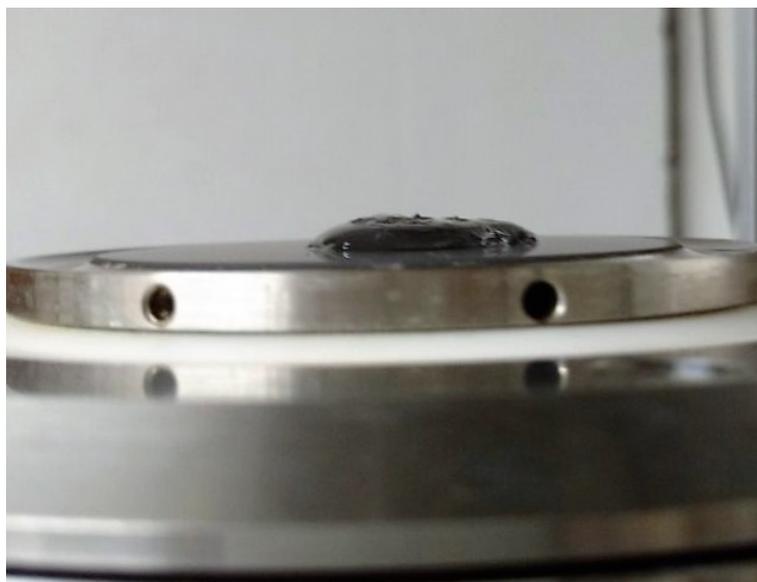
Ambas as temperaturas de interesse e as microestruturas associadas às cadeias poliméricas em solução estão representadas, esquematicamente na figura (22).



(a) Aspecto geral de uma amostra da solução aquosa de Poloxamer 407 (18% em volume) à temperatura de $50^{\circ}C$



(b) Aspecto geral de uma amostra da solução aquosa de Poloxamer 407 (18% em volume) à temperatura de $35^{\circ}C$



(c) Aspecto geral de uma amostra da solução aquosa de Poloxamer 407 (18% em volume) à temperatura de 15°C

Figura 23 – Comportamento macroscópico de uma amostra de Poloxamer 407 com fração volumétrica de 18% para as temperaturas de (a) - 50°C , (b) - 35°C e (c) - 15°C .

A fim de salientar o comportamento termossensível das soluções aquosas de poloxamer 407, apresentam-se na figura (23), a evolução morfológica, em função da temperatura, de uma amostra da solução aquosa pura de Poloxamer 407, cuja fração volumétrica é de 18%. A figura (23 - a) corresponde à situação em que a amostra foi submetida à temperatura de 50°C , nela observa-se que a solução apresenta-se totalmente gelificada, comportando-se como um sólido elástico, não havendo, portanto, escoamento. À temperatura de 35°C , a qual corresponde à figura (23 - b), percebe-se que as características morfológicas (estruturais) da solução a apresentam-se inalteradas, ou seja, a temperatura ainda encontra-se superior à de gelificação e, em função disso, o comportamento deste material continua mais elástico que dissipativo. No entanto, reduzindo a temperatura para 15°C , verifica-se que a solução para de manter a sua forma e começa a escoar, espalhando-se sobre a placa, *i.e.*, ela passa a se comportar como um fluido.

Neste trabalho, ensaiaram-se soluções poliméricas de *Poloxamer 407* em diferentes formulações, cujos constituintes são: a água (fluido base), o copolímero *Poloxamer 407*, o surfactante *SDS*⁵ (*Sodium dodecil sulfate*) e o fármaco *Clobetazol*. As frações volumétricas utilizadas em cada amostra analisada estão listadas na tabela (1).

⁵ A finalidade do SDS é promover a solubilização do fármaco *clobetazol* em água, já que trata-se de uma substância hidrofóbica.

Tabela 1 – Composição das soluções aquosas de *Poloxamer 407* analisadas. Os valores correspondem a frações volumétricas dos solutos.

| Amostra | <i>Poloxamer 407</i> | <i>SDS</i> | <i>Clobetazol</i> |
|---------|----------------------|------------|-------------------|
| 1 | 14% | 0 | 0 |
| 2 | 16% | 0 | 0 |
| 3 | 18% | 0 | 0 |
| 4 | 20% | 0 | 0 |
| 5 | 14% | 1% | 0,05% |
| 6 | 16% | 1% | 0,05% |
| 7 | 18% | 1% | 0,05% |
| 8 | 20% | 1% | 0,05% |

Tais amostras foram selecionadas devido ao fato de permitirem uma avaliação do efeito do aumento da fração volumétrica dos solutos sobre as propriedades viscométricas.

5.3.2 Solução aquosa de poli(acrilamida) aniônica (PAMA)

A poli(acrilamida) aniônica (PAMA) é um copolímero de alta massa molecular ($\approx 10^6 g/mol$), cujos monômeros estão representados na figura (24).

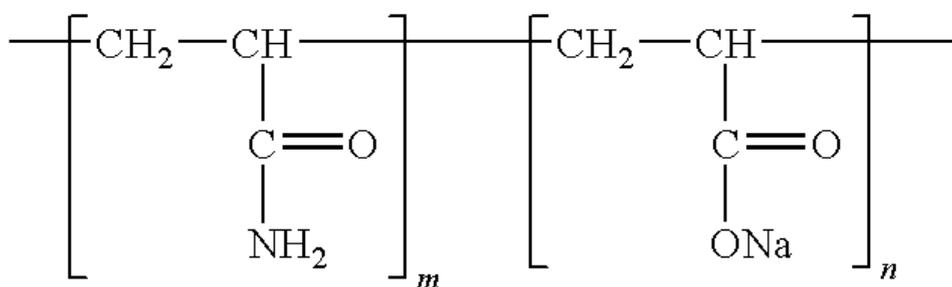


Figura 24 – Monômeros da poli(acrilamida) aniônica (copolímero), adaptado de [Roa-Espinosa \(2010\)](#).

As soluções aquosas de PAMA apresentam diversas aplicações das quais as principais são: floculação de particulados metálicos em sistemas de tratamento de água, fabricação de gel para eletroforese (substrato utilizado em exames de DNA) e como aditivo na redução de arrasto em escoamentos turbulentos em dutos ([CUNHA; ANDREOTTI, 2007](#)).

Dado que a PAMA é um polímero de alto peso molecular, é necessário que se compreenda como este fator afeta as propriedades reológicas do fluido base, quando em solução. Para tanto, deve-se primeiramente, discutir-se a diferença entre as características de soluções diluídas e concentradas.

Soluções poliméricas diluídas são aquelas em que suas macromoléculas estão de tal forma dispostas no fluido base que não apresentam contato físico entre sí. Neste caso, ela pode ser modelada como um conjunto formado por duas contas, representando as forças de

arrasto, ligadas entre si por uma mola hookeana, simulando as forças elásticas. Esta configuração conta-e-mola é referida na literatura modelo *Dumbell*, ver (BIRD; ARMSTRONG; HASSAGER, 1987; TANNER, 2000; CUNHA; SALAS; OLIVEIRA, 2005). Neste modelo, a macromolécula é composta por N segmentos rígidos, correspondentes a cada monômero individual, de comprimento δ randomicamente orientados em relação ao segmento adjacente. A configuração de equilíbrio da macromolécula é dada por um processo estocástico randômico de média zero e desvio padrão unitário (ruído branco) constituído por N passos de comprimento δ . Além disso, tem-se que no modelo *Dumbell*, a distância r entre o início e o fim da macromolécula é proporcional a $N^{1/2}\delta$ como requerido pelo teorema do limite central, o qual é inferior ao comprimento da cadeia polimérica por um fator de $N^{1/2}$ como discutido por Salas, Oliveira e Cunha (2006). Um exemplo de uma macromolécula gerada a partir destes preceitos é mostrado na figura.

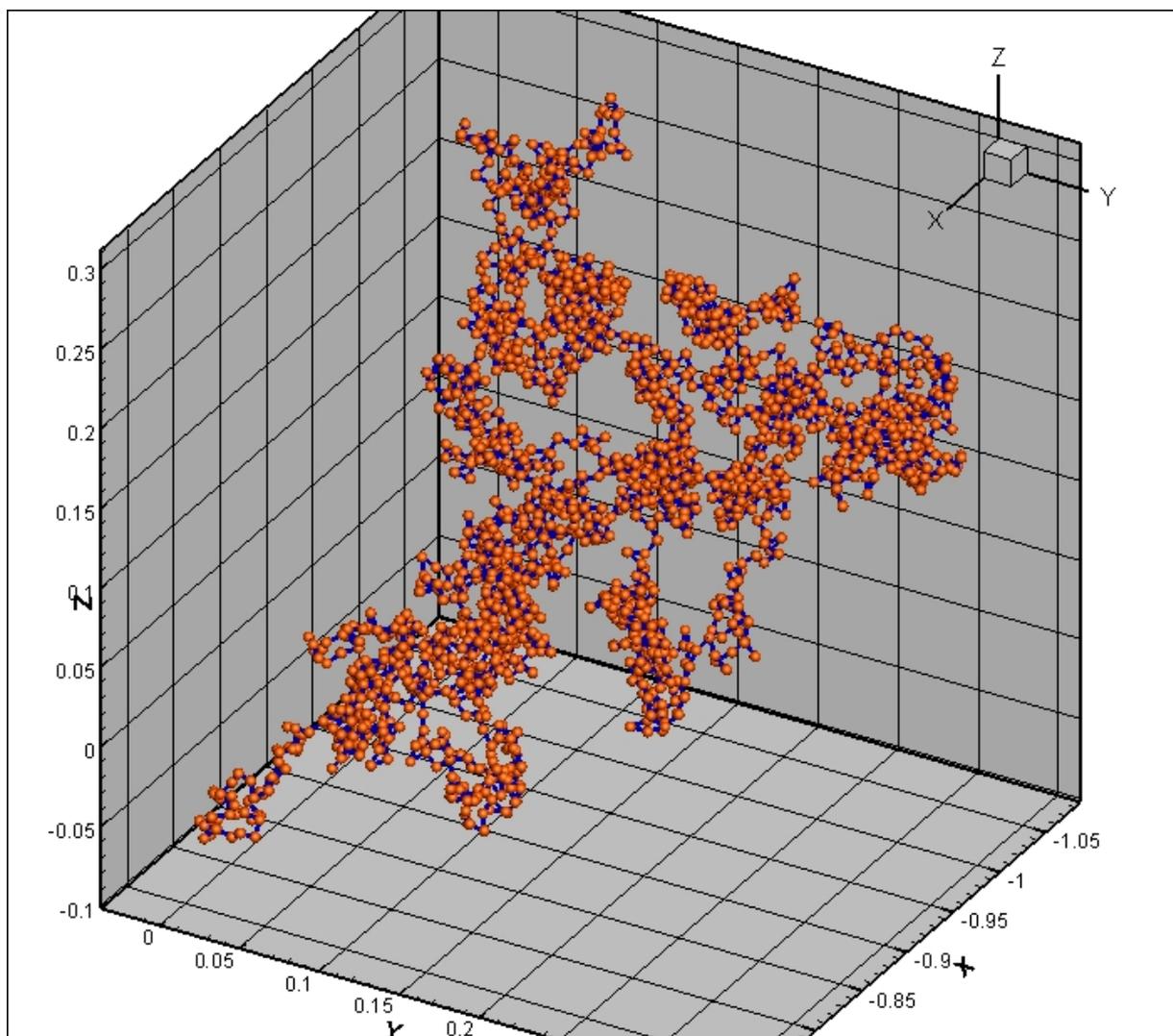


Figura 25 – Macromolécula gerada computacionalmente a partir do modelo *Dumbell*.

Quando em escoamento, caracterizado como um estado de não-equilíbrio, as configurações do polímero são afetadas pelo gradiente de velocidade local, o que, por conseguinte, faz com que as macromoléculas se distendam de forma a se alinharem com as

linhas de corrente do escoamento. Entretanto, este mecanismo sofre oposição do movimento browniano que tenta restaurar as macromoléculas para sua condição de equilíbrio. Estes mecanismos são retratados na figura (26).

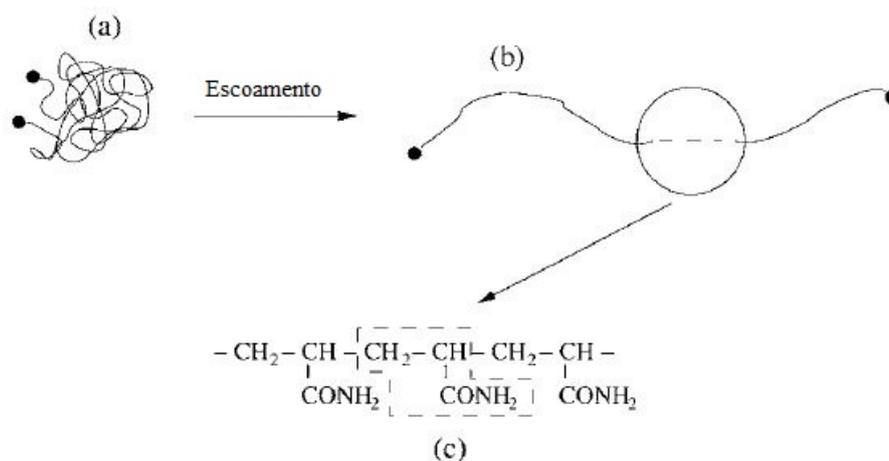


Figura 26 – Estado de equilíbrio (A) e de não-equilíbrio (B) de uma macromolécula randômica (C) de PAMA. Adaptado de (CUNHA; ANDREOTTI, 2007).

Além disso, é válido salientar que para soluções diluídas pode-se considerar que as macromoléculas interagem somente de forma hidrodinâmica, alterando o campo de velocidades das adjacentes, apresentando somente interações de pares (GENNES, 1990). A inércia adicionada ao sistema pelas macromoléculas introduz, neste, uma memória, caracterizada por um tempo de relaxação, que é uma medida do quão rapidamente o sistema retorna à sua conformação inicial, dado a aplicação externa de uma tensão. De acordo com Gennes (1990), para um sistema do tipo *Dumbbell*, o tempo de relaxação α é proporcional à massa molecular do elevada a $3/2$.

Soluções concentradas, por outro lado, dependendo da fração volumétrica de soluto, apresentam interações muito complexas entre as cadeias poliméricas, desde interações hidrodinâmicas de muitos corpos até interações de contato como entrelaçamento. Neste caso, diz-se que o sistema não apresenta somente um, mas sim um espectro de tempos de relaxação, os quais derivam diretamente do tipo de interação entre as cadeias, que caracterizam diferentes modos dinâmicos do fluido (GENNES, 1990).

Neste trabalho experimental, investigaram-se tanto soluções diluídas quanto concentradas. O polímero utilizado neste trabalho foi o Art Floc/SCP 1530 (Art-Aratrop), que é uma solução aquosa de poliacrilamida aniônica (PAMA) com concentração volumétrica de 0.34. A partir desta solução base, produziram-se, por diluição as amostras constantes da tabela (2).

Tabela 2 – Composição as soluções de PAMA analisadas.

| Amostra | Fração volumétrica de PAMA |
|---------|----------------------------|
| 1 | 0,05 |
| 2 | 0,01 |
| 3 | 0,005 |
| 4 | 0,001 |
| 5 | 400ppm |
| 6 | 300 |
| 7 | 200 |
| 8 | 100 |

Este fluido foi escolhido para ser objeto de análise neste trabalho em função de apresentar um comportamento viscoelástico muito acentuado, resultante de sua alta massa molecular, o que torna possível a obtenção experimental e a análise da maioria das funções viscométricas discutidas no capítulo (4).

A figura (27) apresenta quatro amostras de soluções aquosas de PAMA, as quais diferem pela fração mássica do polímero. Comparando as figuras (27 - a), (27 - b), (27 - c) e (27 - d), percebe-se que, conforme a fração volumétrica diminui, o fluido torna-se visivelmente mais transparente. Além disso, depreende-se que a amostra com fração volumétrica de 0,05 apresenta-se como um gel, semi-sólido de elevada viscosidade, no outro extremo, a solução cuja fração volumétrica é de 0,01, apresenta características que remetem mais ao comportamento de líquidos.



(a) Fração volumétrica de 0,05



(b) Fração volumétrica de 0,01



(c) Fração volumétrica de 0,005



(d) Fração volumétrica de 0,001

Figura 27 – Aspecto macroscópico das soluções aquosas de poliacrilamida aniônica com as seguintes frações volumétricas: (a) - 0,05, (b) - 0,01 e (c) - 0,005 e (d) - 0,001.

5.4 Metodologia experimental

5.4.1 Determinação do espaçamento ideal entre os discos do reômetro (*gap*)

Este procedimento foi realizado separadamente para ambas as soluções poliméricas em estudo, pois, como foi discutido na seção (5.2), é necessário que se determine, para cada uma, um espaçamento ótimo entre os discos do reômetro, a fim de que as medidas apresentem uma menor variabilidade utilizando a menor quantidade de fluido possível.

O procedimento é iniciado efetuando-se o teste de espaçamento nulo dos discos do reômetro, no qual o aparelho percorre toda a distância entre os dois discos paralelos, até que estes se toquem perfeitamente. Este procedimento é necessário para calibrar o sistema de referência do aparelho. Além disso, define-se, através da célula Peltier, a temperatura do ensaio, fixa em 20°C .

A partir desta etapa, o procedimento passa a depender do fluido analisado, portanto, este será descrito primeiramente para a solução aquosa de *Poloxamer 407*:

Define-se como primeira estimativa um espaçamento de 0,7 mm, em função de características macroscópicas, que permitem sua comparação com outros fluidos já testados em experimentos reológicos, como a glicerina, ou mesmo óleos de silicone, cujos espaçamentos ótimos já foram previamente definidos. Com base no espaçamento arbitrado, calcula-se o volume de fluido necessário para o total preenchimento do cilindro fictício formado entre os dois discos, e, então, pipeta-se o referido volume, dispondo-o na região

de testes do reômetro.

Realizam-se, para o referido espaçamento, três ensaios em cisalhamento simples permanente de 40 minutos de duração cada e com uma taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) constante e igual a $50s^{-1}$, coletando-se, em cada realização os dados relativos à curva de viscosidade em função do tempo. Repete-se o experimento para os espaçamentos de 0,65 , 0,6 e 0,55mm, além do inicial (0,7 mm).

A posteriori, para cada espaçamento dos discos, calculam-se as médias temporais para as séries temporais relativas à variação da viscosidade em função do tempo para cada realização, obtendo-se três valores da viscosidade (taxa de cisalhamento fixa) para cada valor selecionado de espaçamento. A partir disto, computa-se a média aritmética e o desvio padrão daquelas viscosidades obtidas em cada realização, definindo-se, deste modo, um valor de viscosidade em função de cada espaçamento utilizado. O erro experimental foi definido como o maior valor na comparação entre o desvio-padrão calculado e a incerteza do instrumento de medição.

O mesmo procedimento foi o mesmo realizado para as soluções aquosas de poli-acrilamida aniônica (PAMA), diferindo somente nos valores de espaçamento analisados, que neste caso foram de 0,80 , 0,85 e 0,95, com uma estimativa inicial de 0,90mm, dado que tratam-se de fluidos visivelmente mais viscosos que as soluções de *Poloxamer 407*.

Para ambos os fluidos, o valor escolhido para o espaçamento é definido como aquele que necessita do menor volume de fluido para ser preenchido e que, concomitantemente, apresenta a menor incerteza na medição da viscosidade.

5.4.2 Cisalhamento permanente

O ensaio de cisalhamento tem por finalidade a caracterização do comportamento da viscosidade aparente do fluido testado em função da taxa de cisalhamento aplicado, ou seja, pretende-se obter a curva $\eta(\dot{\gamma})vs\dot{\gamma}$, o que pode ser feito através de duas formas, sendo elas: a abordagem ponto-a-ponto e a contínua.

A abordagem ponto-a-ponto é aplicada da seguinte forma: para taxas de cisalhamento fixas e pré-definidas, obtém-se as curvas de viscosidade em função do tempo, realizando, para cada $\dot{\gamma}$ no mínimo cinco realizações. Em seguida, através da média temporal, define-se a viscosidade para cada realização e, calculando-se uma média aritmética e um desvio-padrão dos cinco valores obtidos, determina-se o valor da viscosidade aparente para a taxa de cisalhamento fixada e o erro aleatório a ela associado. Ou seja, este processo deve ser realizado para todas as taxas de cisalhamento pré-definidas, a fim de se obter a curva $\eta(\dot{\gamma})vs\dot{\gamma}$ para um dado fluido que se deseja analisar.

A estratégia supracitada é muito dependente da escala de tempo característica do material e, portanto, deve-se esperar, no caso de fluidos que apresentam memória, que estes se adaptem à taxa de cisalhamento aplicada, o que é verificado experimentalmente

a partir do momento em que a curva de viscosidade em função do tempo passa a ser constante, mostrando que os transientes materiais do fluido foram superados e que este encontra-se em regime permanente.

A abordagem contínua processa-se de uma maneira substancialmente mais simples: define-se, através do programa *Rheoplus*, uma rampa de taxa de cisalhamento, indicando seu valor inicial e final, além do número de pontos experimentais em que se deseja obter o valor da viscosidade aparente neste intervalo. Outro fator importante que deve ser informado ao programa é o perfil desejado de variação da taxa de cisalhamento, podendo ser linear ou logarítmico. Portanto, ao final deste procedimento, obtém-se diretamente a curva correspondente ao comportamento da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento. Repetindo-se este procedimento no mínimo 5 vezes e calculando uma média e um desvio padrão sobre as realizações, obtém-se a caracterização desejada.

No entanto, este procedimento não garante, a priori, que o tempo para que o regime permanente seja atingido esteja sendo respeitado pelo equipamento. Uma alternativa para resolver tal empecilho é a utilização da função "*No time setting*", a qual informa ao instrumento que o valor do passo de tempo para a coleta de dados deve ser adaptativo, implicando que este aumente continuamente no sentido das menores taxas de cisalhamento, dado que estas implicam em um maior transiente material.

Por ser um processo mais breve, dá-se prioridade à abordagem contínua, no entanto, tratando-se de fluidos complexos pouco viscosos, caso de soluções poliméricas diluídas, a abordagem ponto-a-ponto mostra-se mais efetiva na obtenção de dados em regimes de pequenas taxas de cisalhamento, já que o controle do torque mínimo é realizado com maior precisão.

Uma variação deste procedimento é feita considerando a abordagem ponto-a-ponto e submetendo-se, para cada valor constante de viscosidade, a amostra uma curva de aquecimento, o que possibilita a obtenção da dependência da viscosidade em função da temperatura. Esta dependência é geralmente do tipo exponencial, tendo sido proposta por Arrhenius (1859-1927) uma fórmula compatibilizando tais grandezas, a qual é dada por:

$$\eta(T) = c_1 e^{(-c_2 T^b)}, \quad (5.37)$$

em que c_1 , c_2 e b são constantes determinadas experimentalmente (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989).

5.4.3 Cisalhamento oscilatório de pequena deformação isotérmico

O ensaio experimental de cisalhamento oscilatório de pequena deformação isotérmico é muito utilizado em reologia experimental, pois permite que se determine a resposta viscoelástica dos mais diversos fluidos complexos, caracterizado por seus módulos viscoelásticos.

Esta técnica baseia-se na exposição do fluido a uma vasta gama de tempos característicos de escoamento, o que é feito através da variação contínua da frequência de aplicação do cisalhamento. Logo, capturam-se três comportamentos do fluido em função da frequência: quando esta é baixa, o tempo característico do escoamento torna-se alto e portanto, verifica-se que a microestrutura deste não sofre influência do escoamento, permanecendo inalterada, o que, no caso de fluidos poliméricos caracteriza um platô de viscosidade constante, conforme a frequência aumenta, os tempos característicos do escoamento e do fluido passam a ser da mesma escala e, portanto, as macromoléculas passam a interagir com o escoamento e as propriedades elásticas do fluido começam a apresentar uma crescente influência sobre o escoamento, assim como as propriedades dissipativas passam a diminuir. Para altas frequências, observa-se uma predominância das propriedades elásticas e, portanto um comportamento mais sólido do material.

Primeiramente, é necessário que se fixe uma temperatura em que o experimento será realizado, no caso deste trabalho, os ensaios foram conduzidos a 20°C , além disso é necessário que se determine o espaçamento ótimo dos discos do reômetro. Definido o espaçamento, pipeta-se a amostra que se deseja ensaiar e aguarda-se um tempo razoável para que esta entre em equilíbrio térmico na temperatura experimental.

Segue-se a esta etapa preliminar, a determinação da deformação angular, γ , que deve ser usada para garantir que o ensaio se dará em regime de viscoelasticidade linear. Isto é feito fixando-se a maior frequência que se pretende aplicar ao fluido a ser testado, realizando, em seguida, uma varredura de deformação angular (*strain*), variando esta grandeza de 0,001% a 1%. Busca-se, então, a região em que o módulo elástico, G' se mostra invariante à deformação angular. Nesta região, seleciona-se um valor de deformação angular a ser usado nos experimentos de varredura de frequência.

Na etapa que se segue, fixa-se o valor de deformação angular determinado na primeira fase e varia-se a frequência segundo uma rampa logarítmica, de uma determinada frequência pequena até a máxima para a qual provou-se que o sistema permanece linear. O software *Rheoplus* coleta os dados relativos às propriedades viscométricas, $\eta'(\omega)$, $\eta''(\omega)$, $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, para cada frequência. Nesta etapa realizam-se cinco corridas experimentais para cada amostra.

5.4.4 Cisalhamento oscilatório de pequena deformação em regime de taxa de aquecimento constante (teste de gelificação)

Este experimento foi aplicado somente às amostras da solução polimérica de *Po-loxamer 407*, em função deste fluido viscoelástico ser termosensível. Este ensaio experimental tem por finalidade caracterizar o comportamento das funções viscométricas da solução em função da temperatura, para frações mássicas de copolímero. Além disso, também objetiva-se determinar, para cada amostra, sua transição sol-gel, ou seja, sua

temperatura de micelização (T_{sol}) e de gelificação (T_{gel}), o que possibilitará que se tenha uma visão geral do comportamento reológico deste material em função da temperatura.

Primeiramente, realiza-se o teste do espaçamento nulo entre os discos do reômetro, em seguida, de acordo com o procedimento detalhado na seção (5.4.3), determina-se a deformação angular (γ) para a qual verifica-se o regime de escoamento viscoelástico linear para cada amostra.

Após esta etapa, realiza-se o seguinte procedimento para cada amostra em análise, no mínimo cinco vezes: fixa-se a deformação angular (γ) no valor que foi determinado e a frequência de excitação no maior valor para o qual o regime foi provado como linear. Em seguida, define-se através do software *Rheoplus*, uma rampa linear de temperatura, a qual é iniciada em $3,5^{\circ}C$ e termina em $50^{\circ}C$, com uma taxa de aquecimento fixa de $1^{\circ}C/min$. Durante a realização do experimento, coletam-se os dados relativos às funções viscoelásticas do fluido, $\eta'(T)$, $\eta''(T)$, $G'(T)$ e $G''(T)$, além da tensão de cisalhamento $\tau(T)$ em função da temperatura. Os resultados finais são obtidos através do cálculo da média e do desvio padrão das propriedades em função da temperatura, para uma dada fração volumétrica.

A partir das curvas obtidas para a viscosidade dinâmica $\eta'(T)$ em função da temperatura T para cada amostra, calcula-se a temperatura de micelização T_{sol} , observando na curva de $\eta'(T) \times T$, a partir de qual temperatura a viscosidade começa a aumentar gradualmente em função do aumento da temperatura, o que é matematicamente expresso pela abscissa em que a derivada de $\eta'(T)$ em relação a T torna-se positiva e começa a aumentar gradativamente. A determinação reológica da temperatura de gelificação T_{gel} segue a mesma lógica, mas neste caso procura-se, na curva de $\eta'(T) \times T$, a temperatura em que ocorre um salto abrupto da referida propriedade, *i.e.* a temperatura na qual a derivada de $\eta'(T)$ em relação a T aumenta abruptamente.

5.4.5 Impulso de deformação (*Step-Strain*)

O ensaio de impulso de deformação é utilizado para obter-se a função relaxação de tensão, $\Phi(t - t')$ para um dado fluido complexo e, com base nesta, o seu espectro de tempos de relaxação.

O experimento é realizado com temperatura constante, portanto, o primeiro passo é fixar-se a temperatura da placa fixa do reômetro, onde a amostra será depositada, no caso dos ensaios realizados neste trabalho, utilizou-se $20^{\circ}C$. Deve-se em seguida definir o espaçamento ótimo entre os discos, pipetando posteriormente o volume necessário da amostra para completar-se o espaçamento selecionado.

Na etapa que se segue, define-se, através do programa *Rheoplus*, a deformação angular, γ_0 , que será aplicada de forma instantânea sobre o fluido, a qual deve ser a menor possível de forma a garantir que o regime de escoamento é de pequena deformação, ou

seja, viscoelástico linear, no entanto, deve-se atentar que quanto menor for este parâmetro, menor será o torque aplicado e, portanto, pode-se facilmente entrar em uma condição de torque menor que o torque mínimo, a partir do qual as medidas não apresentam qualquer significado. Define-se também, através do software o intervalo em que os dados são coletados, geralmente utiliza-se 0,01s.

Escolhido γ_0 , este é aplicado ao fluido e, através do software supracitado, coleta-se os dados referentes à variação da função relaxação de tensão para um dado intervalo de tempo, o qual é à priori indefinido, pois depende do operador, que deve interromper o ensaio assim que perceber a estabilização da tensão em um platô constante (indicando que a tensão relaxou completamente).

6 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE *POLOXAMER*

407

Neste capítulo, será abordada a caracterização do comportamento reológico das amostras da solução aquosa de *Poloxamer 407* descritas na seção (5.3.1), com ênfase na influência da temperatura sobre suas funções materiais.

Na seção (6.1) é abordada a problemática da definição de um espaçamento ótimo dos discos do reômetro a fim de obterem-se resultados consistentes nos demais procedimentos experimentais. Em seguida, na seção (6.2) é discutido o teste gelificação, também denominado de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude não-isotérmico. Os resultados associados a este tipo de ensaio experimental são de extrema importância para o entendimento do comportamento reológico da solução em análise, em função de se tratar de um líquido termosensível. São determinadas experimentalmente as temperaturas de micelização e de gelificação para todas as amostras, permitindo que sua dependência da fração volumétrica seja determinada.

Na seção (6.2.1) calcula-se o módulo elástico de cisalhamento G_0 para as diferentes amostras, para uma temperatura menor que a de micelização. Com base nisto, a dependência desta propriedade da fração volumétrica de polímero é estudada. Além disso, a dependência da viscosidade relativa da amostra em função da fração volumétrica de poloxamer também é avaliada para a mesma temperatura.

A seção (6.3) aborda a caracterização do comportamento da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para duas temperaturas: uma superior e outra inferior à zona de transição sol-gel, avaliando, assim, se o fluido, mesmo sendo complexo, pode ou não apresentar um comportamento newtoniano em baixas temperaturas.

Por fim, a seção (6.4) aborda um estudo de caso desenvolvido durante a realização deste trabalho, o qual reafirma a importância da reologia experimental no contexto da solução de problemas práticos na indústria farmacêutica.

6.1 Otimização do espaçamento entre os discos do reômetro

O espaçamento entre os discos do reômetro foi determinado de acordo com a metodologia discutida na seção (5.4.1). Para tanto, ensaiou-se primeiramente a solução aquosa de Poloxamer 407 com a maior fração volumétrica, $\phi = 20\%$, já que esta apresentaria a maior viscosidade e, em razão disso, definiria o máximo espaçamento a ser usado durante os ensaios experimentais. Os resultados obtidos para esta amostra encontram-se dispostos no gráfico (28).

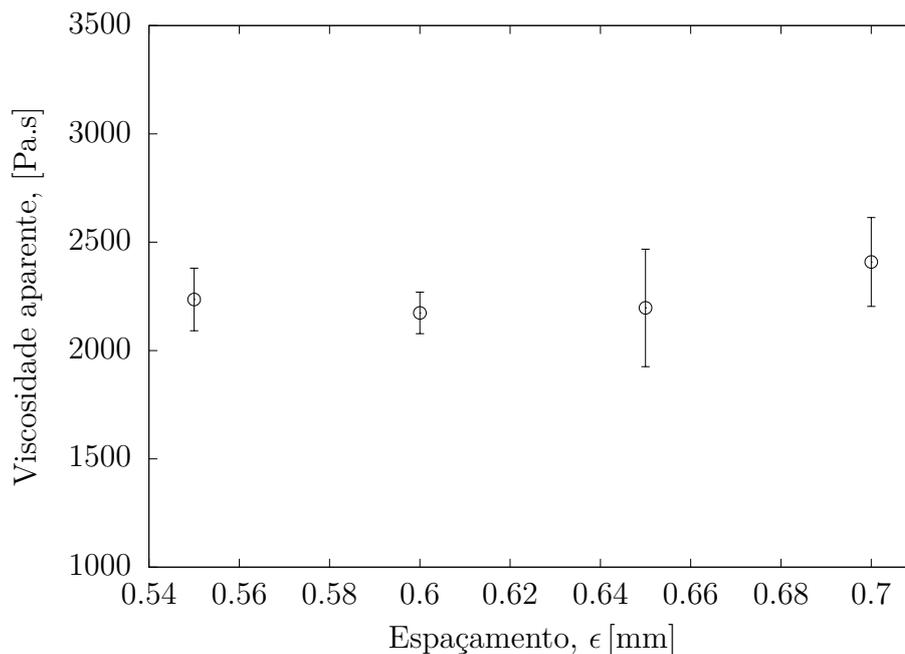


Figura 28 – Determinação do espaçamento ideal entre os discos do reômetro *gap* para a solução aquosa de poloxamer 407 com a maior fração volumétrica ($\phi = 20\%$) à temperatura de $25^{\circ}C$, com barras de erro experimentais. A taxa de cisalhamento utilizada foi de $\dot{\gamma} = 50s^{-1}$

Depreende-se do gráfico (28) que o espaçamento ótimo entre os discos do reômetro para efetuar a análise reológica das soluções poliméricas com 20% de *Poloxamer 407* é 0,6 mm. Esta é a melhor escolha em função de os resultados experimentais associados a este espaçamento apresentarem uma menor dispersão, indicando que as medidas a serem com ele realizadas são mais confiáveis. Dado que a fração volumétrica mais crítica utilizada foi esta, tem-se que os espaçamentos utilizados para as demais frações devem ser, no máximo, iguais a este valor. Procedendo-se da mesma maneira, os espaçamentos ótimos para as demais amostras foram determinados e seus valores encontram-se dispostos na tabela (3).

Tabela 3 – Espaçamento ótimo entre as placas do reômetro para cada solução aquosa de *Poloxamer 407* analisada à temperatura de $25^{\circ}C$.

| Amostra | <i>Poloxamer 407</i> | <i>SDS</i> | <i>Clobetazol</i> | Espaçamento ótimo [mm] |
|---------|----------------------|------------|-------------------|------------------------|
| 1 | 0,14 | 0 | 0 | 0,2 |
| 2 | 0,16 | 0 | 0 | 0,4 |
| 3 | 0,18 | 0 | 0 | 0,6 |
| 4 | 0,20 | 0 | 0 | 0,6 |
| 5 | 0,14 | 0,01 | 0,0005 | 0,4 |
| 6 | 0,16 | 0,01 | 0,0005 | 0,4 |
| 7 | 0,18 | 0,01 | 0,0005 | 0,6 |
| 8 | 0,20 | 0,01 | 0,0005 | 0,6 |

6.2 Teste de Gelificação

Realizaram-se ensaios experimentais em regime de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude não-isotérmico com as amostras da solução aquosa de poloxamer 407, tanto puras quanto com adição de surfactante (*SDS*) e fármaco (*Clobetazol*), as quais foram descritas na seção (5.3.1). Estes ensaios operaram em regime de viscoelasticidade linear. Submeteram-se todas as amostras a uma curva de aquecimento cujo aumento de temperatura operou-se de forma constante ($1^{\circ}C/min$), entre 4 e $50^{\circ}C$, obtendo-se a variação dos módulos viscoelásticos em função da temperatura.

Dado que o regime de escoamento é oscilatório de pequena amplitude e em baixa frequência, ou seja, opera-se no domínio de viscoelasticidade linear, o módulo viscoso $\eta'(T)$ pode ser considerado como a viscosidade efetiva do fluido em cada temperatura, o que é consequência direta da regra de *Cox-Merz*, detalhada na seção (3.5). Em função disso, nesta seção o módulo viscoso será referido somente como viscosidade.

As temperaturas de micelização e de gelificação foram calculadas em função dos dados experimentais obtidos no ensaio de gelificação ao qual as amostras foram submetidas. Tais resultados são mostrados na tabela (4).

Tabela 4 – Temperaturas de micelização T_{sol} e de gelificação T_{gel} para as diferentes amostras analisadas.

| Tipo de solução | Fração volumétrica de Poloxamer ϕ | Temperatura de gelificação T_{gel} [$^{\circ}C$] | Temperatura de micelização T_{sol} [$^{\circ}C$] |
|------------------------------------|--|--|--|
| Isolada | 20% | $13,70 \pm 0,01$ | $8,81 \pm 0,02$ |
| | 18% | $15,30 \pm 0,01$ | $10,40 \pm 0,01$ |
| | 16% | $17,27, \pm 0,07$ | $12,53, \pm 0,07$ |
| | 14% | $19,70 \pm 0,01$ | $14,90 \pm 0,08$ |
| Acrescida de fármaco e surfactante | 20% | $21,75 \pm 0,07$ | $19,70 \pm 0,01$ |
| | 18% | $24,60 \pm 0,01$ | $24,20 \pm 0,01$ |
| | 16% | $30,33 \pm 0,01$ | $29,00 \pm 0,07$ |
| | 14% | $39,33 \pm 0,07$ | $37,90 \pm 0,01$ |

Os módulos viscoelásticos foram adimensionalizados da seguinte forma:

$$\tilde{G}'(T) = \frac{G'(T/T_0)}{\eta_w \dot{\gamma}_0} = \frac{G'(\tilde{T})}{\eta_w \omega_0}, \quad (6.1)$$

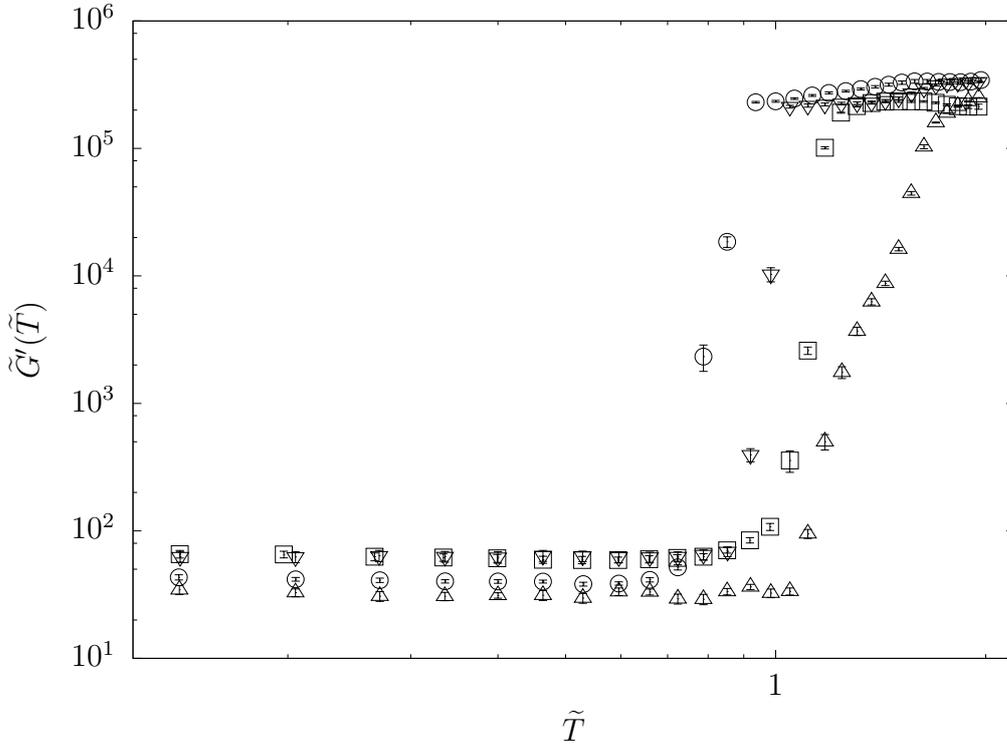
$$\tilde{G}''(T) = \frac{G''(T/T_0)}{\eta_w \dot{\gamma}_0} = \frac{G''(\tilde{T})}{\eta_w \omega_0}, \quad (6.2)$$

$$\tilde{\eta}'(T) = \frac{\eta'(T/T_0)}{\eta_w} = \frac{\eta'(\tilde{T})}{\eta_w}, \quad (6.3)$$

$$\tilde{\eta}''(T) = \frac{\eta''(T/T_0)}{\eta_w} = \frac{\eta''(\tilde{T})}{\eta_w}, \quad (6.4)$$

em que $\eta_w = 0,89 \times 10^{-3} Pa.s$ é a viscosidade da água a $25^\circ C$, $\omega_0 = 5,6 s^{-1}$ é a frequência de excitação aplicada ao sistema e $T_0 = 25^\circ C$ é a temperatura de referência.

O conjunto de reogramas¹ da figura (29), descrevem o comportamento dos módulos viscoelásticos adimensionais das soluções poliméricas isoladas (puras) em função da temperatura adimensional.



(a)

Depreende-se da figura (29) que quanto maior a concentração de polímero na solução, mais viscosa esta se apresenta para todas as temperaturas analisadas. Além disso, todas as amostras das soluções poliméricas apresentam um comportamento mais dissipativo (líquido) do que elástico (sólido), dado que o módulo dissipativo adimensional $\tilde{G}''(\tilde{T})$ apresenta-se superior ao módulo elástico adimensional $\tilde{G}'(\tilde{T})$ o espectro de temperaturas analisado.

¹ Gráficos que representam a variação de uma dada propriedade do fluido em função da variação de algum parâmetro externo, como a temperatura e a taxa de cisalhamento (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989).

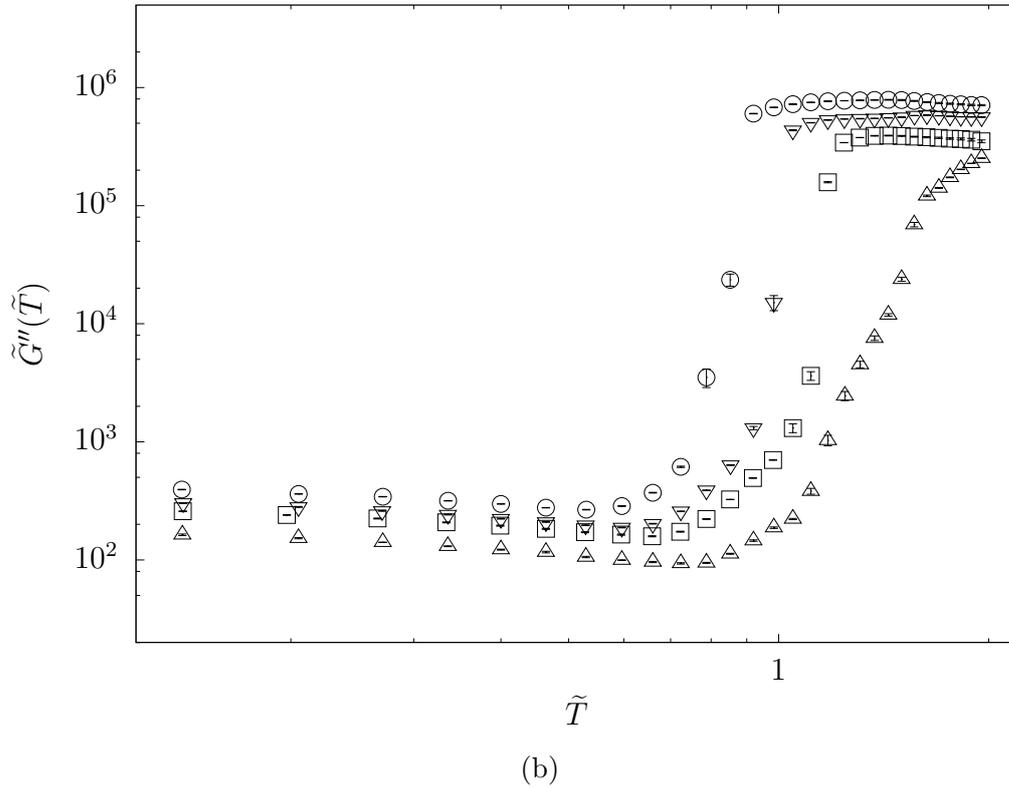


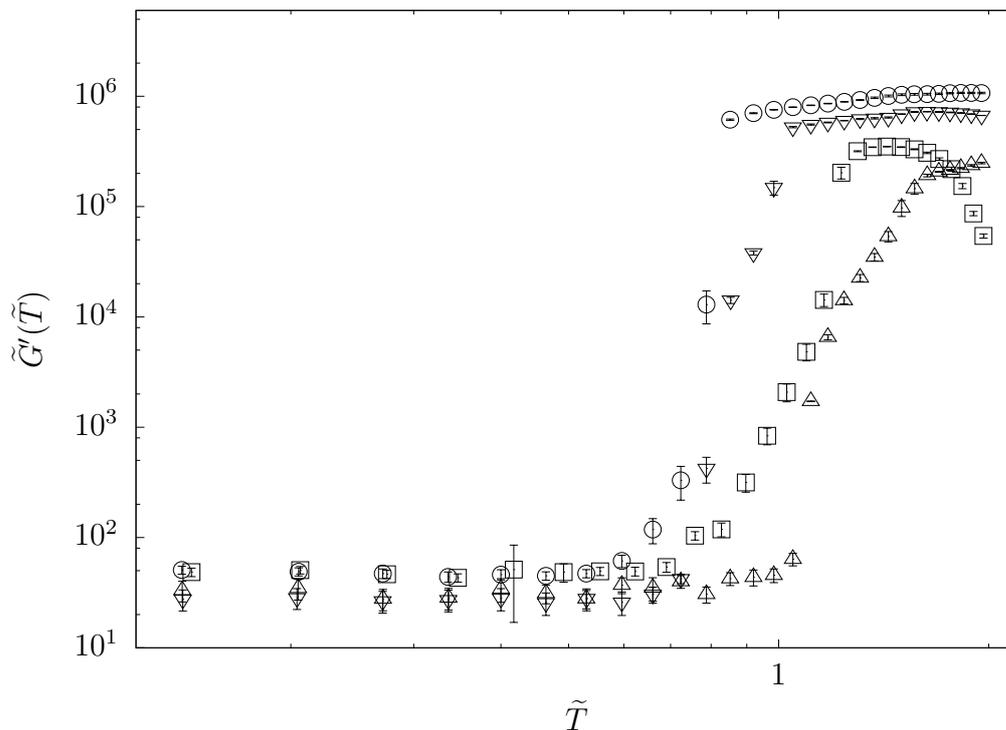
Figura 29 – (a) módulo elástico \tilde{G}' e (b) módulo dissipativo \tilde{G}'' adimensionais, em função da temperatura adimensional \tilde{T} para diferentes frações volumétricas ϕ das soluções aquosa de Poloxamer 407, sendo elas: \triangle - $\phi = 14\%$, \square - $\phi = 16\%$, ∇ - $\phi = 18\%$ e \circ - $\phi = 20\%$.

Em temperaturas inferiores à de micelização (T_{sol}), observa-se uma grande diferença entre os valores de $\tilde{G}''(\tilde{T})$ e $\tilde{G}'(\tilde{T})$ (aproximadamente uma ordem de grandeza). Tal fato denota que as características viscosas são especialmente acentuadas na caracterização reológica da solução. Isto se reflete no seu comportamento macroscópico, podendo ser verificado por inspeção visual que a amostra apresenta-se líquida nesta faixa de temperaturas.

Para temperaturas acima de T_{sol} , a diferença entre o módulo elástico e o módulo dissipativo diminui, mas $\tilde{G}''(\tilde{T})$ continua superior, indicando que a solução, apesar de apresentar um comportamento preponderante dissipativo, mostra, também, um elevado caráter elástico ($\tilde{G}''(\tilde{T})$ é consideravelmente alto). Nestas condições, as amostras apresentaram-se macroscopicamente como géis, corroborando o resultado obtido. Este fato se deve ao processo de micelização, no qual as cadeias poliméricas lineares, que estavam randomicamente dispersas no fluido base passam a se agrupar de forma desordenada dando origem às micelas. Além disso, devido ao processo de gelificação, no qual as micelas passam a agruparem-se em estruturas maiores com organização e compactação definidas, as quais, ao interagirem com o escoamento e se deformarem, conferem-lhe memória e características elásticas muito pronunciadas.

O segundo conjunto de reogramas, figura (30), demonstram o comportamento su-

praticado para as soluções de *Poloxamer 407* com adição de *SDS* (surfactante) e *Clobetazol*.



(a)

O comportamento reológico das funções viscométricas das soluções de *Poloxamer 407* com adição de fármaco (*Clobetazol*) e surfactante *SDS* mostrou-se análogo àquele discutido para as soluções que apresentavam somente o polímero diluído. No entanto, comparando os reogramas das figuras (29) e (30), percebe-se que a adição destes solutos promove um aumento mais efetivo dos módulos viscoelásticos em relação àquele observado para as soluções isoladas, atingindo valores superiores em todas as temperaturas analisadas.

Outro fator importante a ser analisado é a questão da estabilidade das soluções em regiões acima da temperatura de gelificação. Da figura (29a), percebe-se que, com exceção da fração volumétrica (ϕ) de 14%, a viscosidade mantém-se praticamente constante a partir de uma dada temperatura até a mais alta a que as amostras foram submetidas (50°C). Isto advém do fato de que a configuração estrutural dos blocos compactados de micelas atingiu um nível estável de energia.

Além disso, no caso da fração volumétrica (ϕ) de 14%, percebe-se que esta provavelmente deve atingir um platô de viscosidade constante, no entanto, até a temperatura máxima em que o experimento foi realizado, este fato não foi verificado. As amostras com fármaco e surfactante apresentaram um comportamento análogo ao observado para as amostras isoladas, entretanto para a concentração de 16% verificou-se um platô, em que a viscosidade permaneceu constante, mas, em seguida, com o aumento da temperatura, verificou-se um declínio desta propriedade, indicando que as amostras desta fração

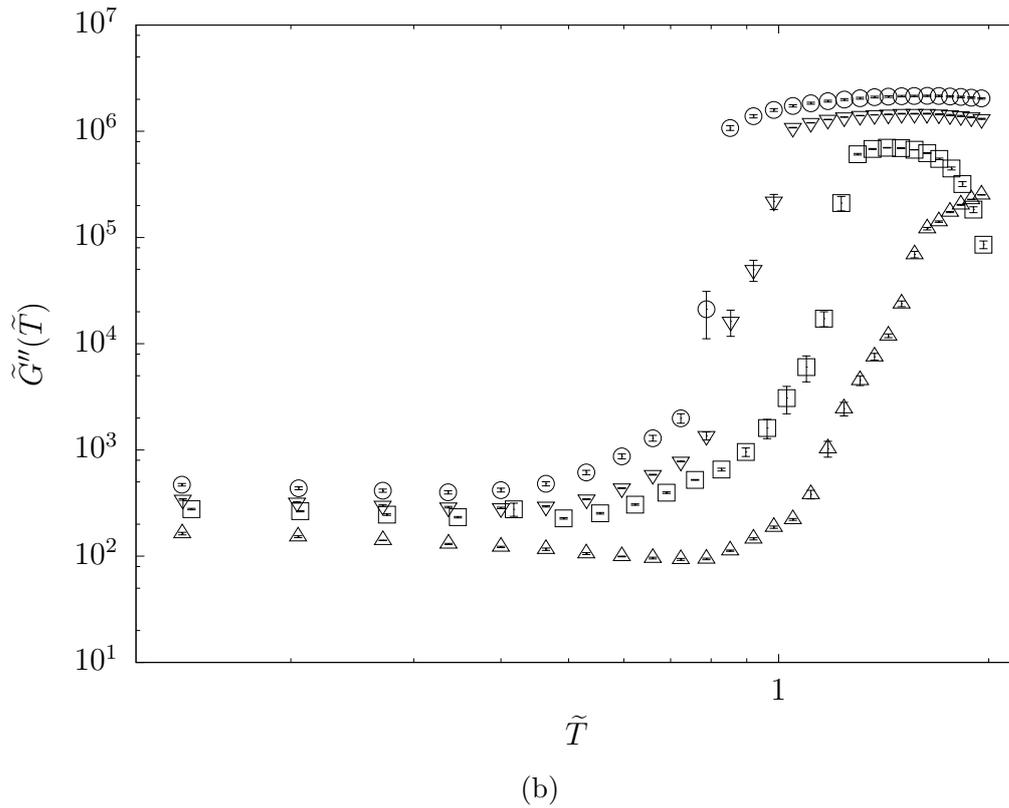


Figura 30 – (a) módulo elástico \tilde{G}' e (b) módulo dissipativo \tilde{G}'' adimensionais, em função da temperatura adimensional \tilde{T} para diferentes frações volumétricas ϕ das soluções aquosa de Poloxamer 407 com adição de SDS (surfactante) e *Clobezol* (fármaco), sendo elas: \triangle - $\phi = 14\%$, \square - $\phi = 16\%$, ∇ - $\phi = 18\%$ e \circ - $\phi = 20\%$.

volumétrica não apresentaram-se estáveis a altas temperaturas.

A fim de avaliar a influência da fração volumétrica de polímero (ϕ) no processo de gelificação das soluções isoladas e das que apresentam fármaco e surfactante, plotam-se os gráficos da temperatura de micelização (T_{sol}) e da temperatura de gelificação (T_{gel}), ambas adimensionais, em função da fração volumétrica de polímero, respectivamente, as figuras (31a) e (31b).

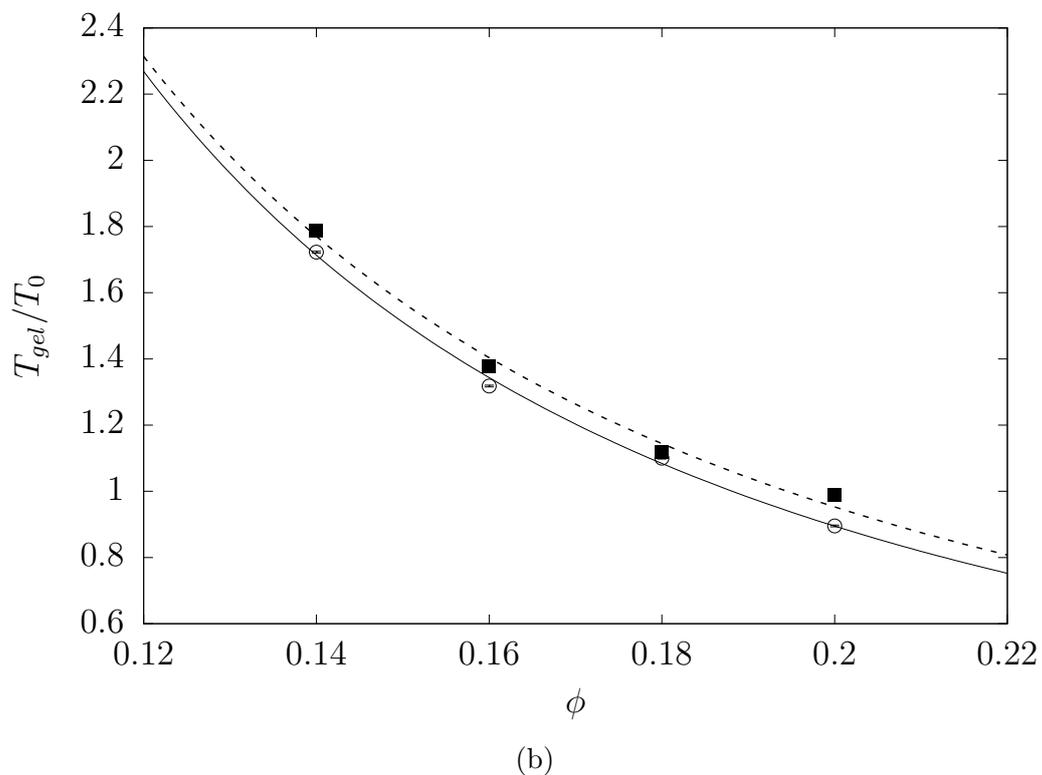
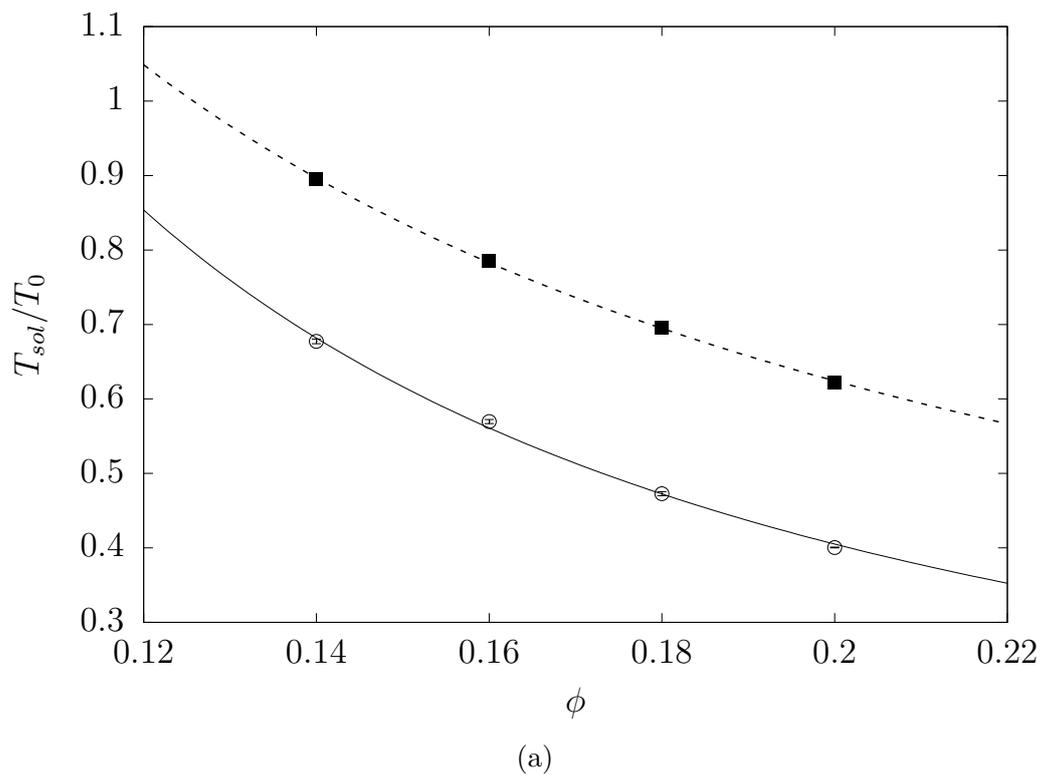


Figura 31 – (a) Temperatura de micelização adimensional em função da fração volumétrica de polímero, com barras de erro experimental. Dados ajustados a curvas do tipo $T/T_0 = A\phi^B$. Parâmetros obtidos: (–) $A = 0,04$, $B = -1,46$ e (– –) $A = 0,12$, $B = -1,02$. (b) Temperatura de gelificação adimensional em função da fração volumétrica de polímero. ■ - Amostras isoladas ○ - amostras com aditivos. ($T_0 = 25^\circ C$)

Depreende-se das figuras (31a) e (31b) que quanto maior a fração volumétrica de polímero, menores são as temperaturas de micelização e de gelificação. Isto se deve ao fato de que uma maior fração volumétrica de polímero torna mais fácil o processo de agregação dos monômeros em cadeias e destas em micelas e, posteriormente, em estruturas compactas. Além disso, percebe-se que a adição de surfactante (*SDS*) e de fármaco (*Clobetazol*) provoca um abaixamento de ambas as temperaturas de interesse de forma expressiva. Tal observação está associada ao fato de que estas substâncias podem ser consideradas fatores polimerizantes, dado que contribuem para que o processo de polimerização e, por conseguinte de micelização e gelificação, se inicie em temperaturas menores que aquelas observadas para as soluções isoladas.

Na faixa de temperaturas abaixo da temperatura de micelização T_{sol} observa-se uma diminuição da viscosidade efetiva com o aumento da temperatura. É interessante notar que este comportamento foi constatado para todas as amostras testadas, estando representado nos reogramas da viscosidade efetiva adimensional $\tilde{\eta}'$ em função da temperatura relativa para as diferentes concentrações das soluções poliméricas isoladas ou com adição de surfactante e fármaco analisadas. A figura (32a), descreve o referido comportamento para as soluções poliméricas puras e a figura (32b) para a solução polimérica acrescida de *SDS* (surfactante) e *Clobetazol* (fármaco).

Em ambos os reogramas, as curvas para as diversas concentrações foram ajustadas a partir da função de Arrhenius (5.37) e as constantes determinadas por este procedimento estão dispostas na tabela 5.

Tabela 5 – Constantes da fórmula de Arrhenius para as curvas de diferentes frações volumétricas de Poloxamer nas soluções isoladas e com adição de fármaco (*Clobetazol*) e surfactante (*SDS*).

| Tipo de solução | Concentração (ϕ) | c_1 | c_2 | b |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Isolada | 0,14 | $19,03 \pm 0,94$ | $1,08 \pm 0,07$ | $0,98 \pm 0,18$ |
| | 0,16 | $32,07 \pm 1,18$ | $1,03 \pm 0,02$ | $0,78 \pm 0,09$ |
| | 0,18 | $36,36 \pm 0,67$ | $1,13 \pm 0,02$ | $0,93 \pm 0,06$ |
| | 0,20 | $46,55 \pm 1,38$ | $1,06 \pm 0,03$ | $0,93 \pm 0,10$ |
| Com fármaco e surfactante | 0,14 | $198,12 \pm 1,62$ | $2,62 \pm 0,81$ | $0,10 \pm 0,03$ |
| | 0,16 | $342,41 \pm 2,18$ | $2,88 \pm 0,67$ | $0,07 \pm 0,02$ |
| | 0,18 | $198,12 \pm 1,62$ | $198,12 \pm 1,62$ | $198,12 \pm 1,62$ |
| | 0,20 | $151,71 \pm 4,49$ | $1,58 \pm 0,29$ | $0,15 \pm 0,04$ |

A adequação deste comportamento à fórmula de Arrhenius é um forte indicativo de que o fluido apresenta um comportamento newtoniano abaixo da temperatura de polimerização. Para verificar tal hipótese foi necessária a realização de ensaios em regime de cisalhamento simples permanente, com os quais pode-se obter a caracterização do comportamento da viscosidade aparente em relação à taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$, o que será discutido na seção 6.3.

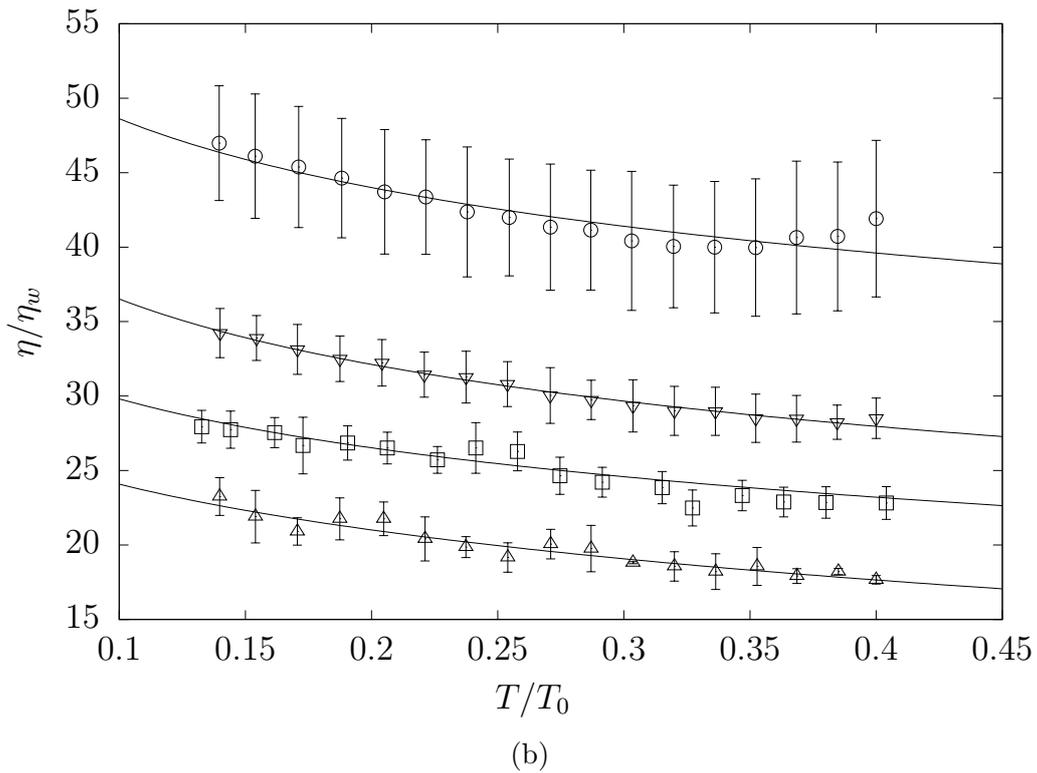
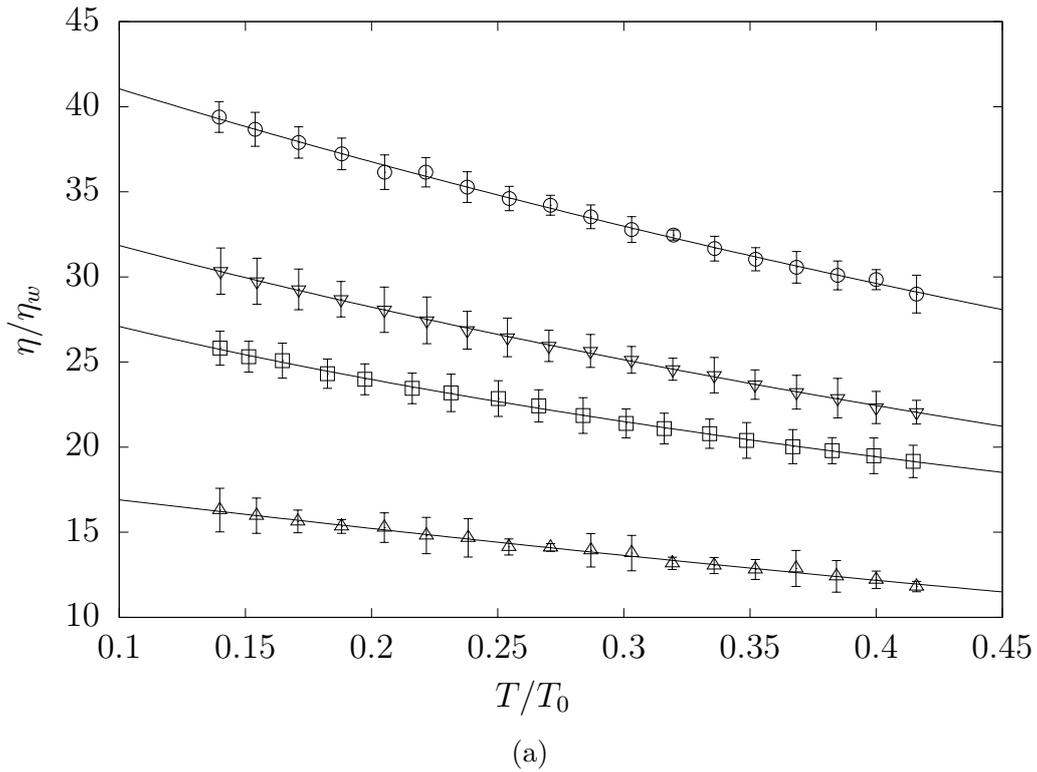


Figura 32 – Viscosidade relativa η/η_w em função da temperatura relativa T/T_0 para diferentes frações volumétricas de *Poloxamer 407*. Note que $T_0 = 25^\circ\text{C}$ e η é definido como $\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(T, \omega)$. (a) - Solução isolada e (b) - solução com fármaco (*Clobetazol*) e surfactante (*SDS*), nas seguintes concentrações: Δ - $\phi = 14\%$, \square - $\phi = 16\%$, ∇ - $\phi = 18\%$ e \circ - $\phi = 20\%$. Pontos experimentais com barras de erro. (–) Curvas ajustadas pela equação de Arrhenius (5.37), com as constantes determinadas dispostas na tabela 5.

6.2.1 Dependência do módulo elástico de cisalhamento e da viscosidade relativa da fração volumétrica de polímero em baixas temperaturas

Observa-se que mesmo para as mais baixas temperaturas de ensaio, para as quais o comportamento reológico da solução é preponderantemente viscoso, o módulo elástico, $G'(T)$ não se anula. Este fato indica que o material apresenta uma tensão mínima para escoar, à qual dá-se o nome de tensão mínima de escoamento². Tal tensão origina-se do fato de que a estrutura formada pelas macromoléculas apresenta um caráter elástico que, embora reduzido, para temperaturas abaixo da temperatura de micelização, ainda confere ao fluido uma mínima característica sólida. A tensão mínima de escoamento é diretamente proporcional ao módulo elástico de cisalhamento, aqui definido como:

$$G_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'(T, \omega). \quad (6.5)$$

A figura (33) apresenta a dependência de G_0 adimensional em função da fração volumétrica de polímero ϕ à temperatura de $6^\circ C$, a qual é menor que as temperaturas de micelização para todas as amostras de solução analisadas.

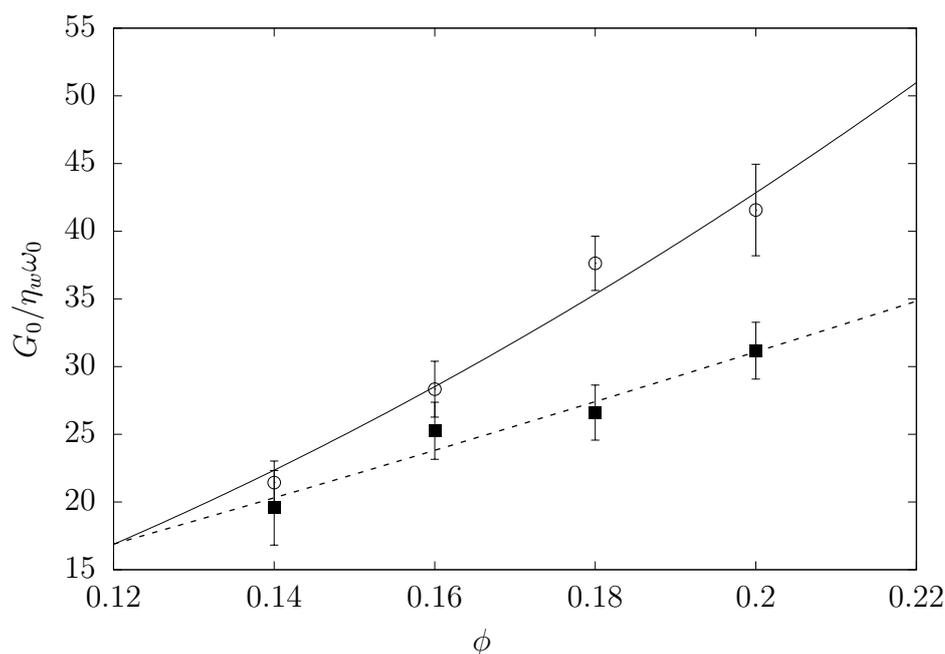


Figura 33 – Módulo elástico de cisalhamento adimensional à temperatura de $6^\circ C$ em função da fração volumétrica de polímero ($\eta_w = 1,002 \times 10^{-3} Pa.s$ e $\omega_0 = 5,6 s^{-1}$), com barras de erro experimental. Dados ajustados a curvas do tipo $G_0 = a\phi^b$. Os seguintes parâmetros foram obtidos: curva contínua - $a = 806,9$; $b = 1,8$ e curva tracejada - $a = 212,3$ e $b = 1,2$. (○) Soluções poliméricas com aditivos (■) - soluções poliméricas na ausência de aditivos.

A viscosidade efetiva η_0 para uma dada temperatura fixa T é definida da seguinte

² Na literatura internacional de reologia, esta tensão é denominada *Yield stress*.

forma:

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(T, \omega). \quad (6.6)$$

Com base nisto, calcularam-se a partir dos dados obtidos do teste de gelificação o valor de η_0 para todas as amostras da solução polimérica em estudo. A figura (34) apresenta os valores obtidos para a viscosidade efetiva adimensional à temperatura de $6^\circ C$ em função da fração volumétrica de polímero ϕ .

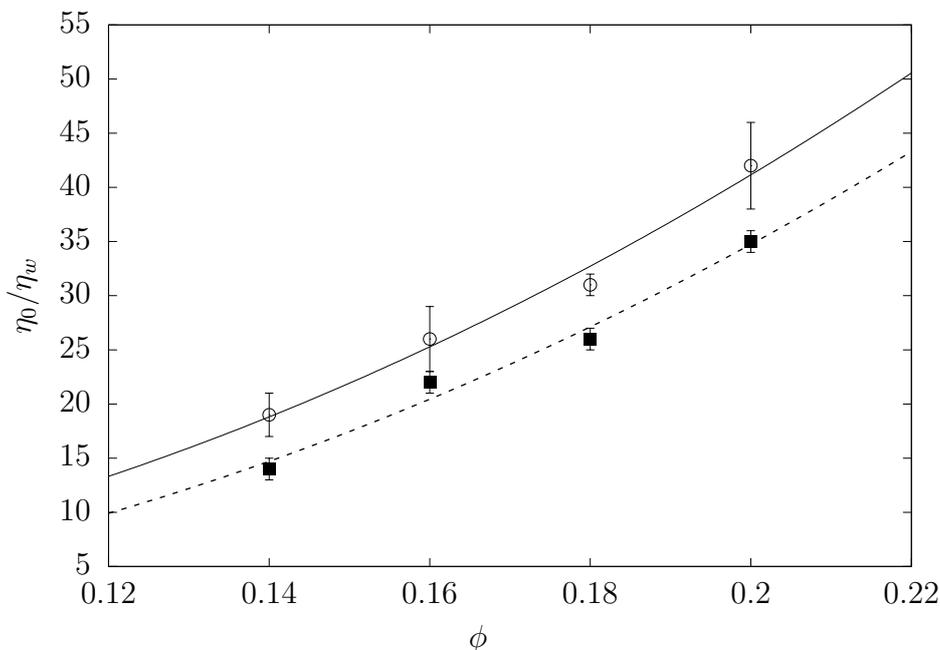


Figura 34 – Viscosidade efetiva à temperatura de $6^\circ C$ em função da fração volumétrica de polímero, com barras de erro experimental. Dados ajustados a curvas do tipo $\eta_0/\eta_w = 1 + A\phi + B\phi^2$. Os seguintes parâmetros foram obtidos: Curva contínua - $A = -34,5$; $B = 1031,5$ e curva tracejada - $A = -11,6$ e $B = 1060,6$. (○) Soluções poliméricas com aditivos (■) - soluções poliméricas na ausência de aditivos.

A partir da análise da figura (34) depreende-se que η_0 depende de forma não-linear de ϕ . Isto decorre do fato de que as macromoléculas interagem hidrodinamicamente, o que altera de forma considerável o comportamento reológico da solução. Os dados experimentais apresentam uma boa adequação a um polinômio quadrático do tipo $\eta'/\eta_w = 1 + A\phi + B\phi^2$.

6.3 Cisalhamento permanente isotérmico

A fim de verificar se a solução aquosa de Poloxamer 407 comporta-se como um fluido newtoniano abaixo da temperatura de polimerização, submeteram-se amostras da maior fração volumétrica de polímero em estudo, no caso 20%, em seu caso mais crítico (com adição de surfactante e fármaco), a uma rampa de taxa de cisalhamento para a temperatura fixa de $6^\circ C$, obtendo o resultado mostrado na figura (35).

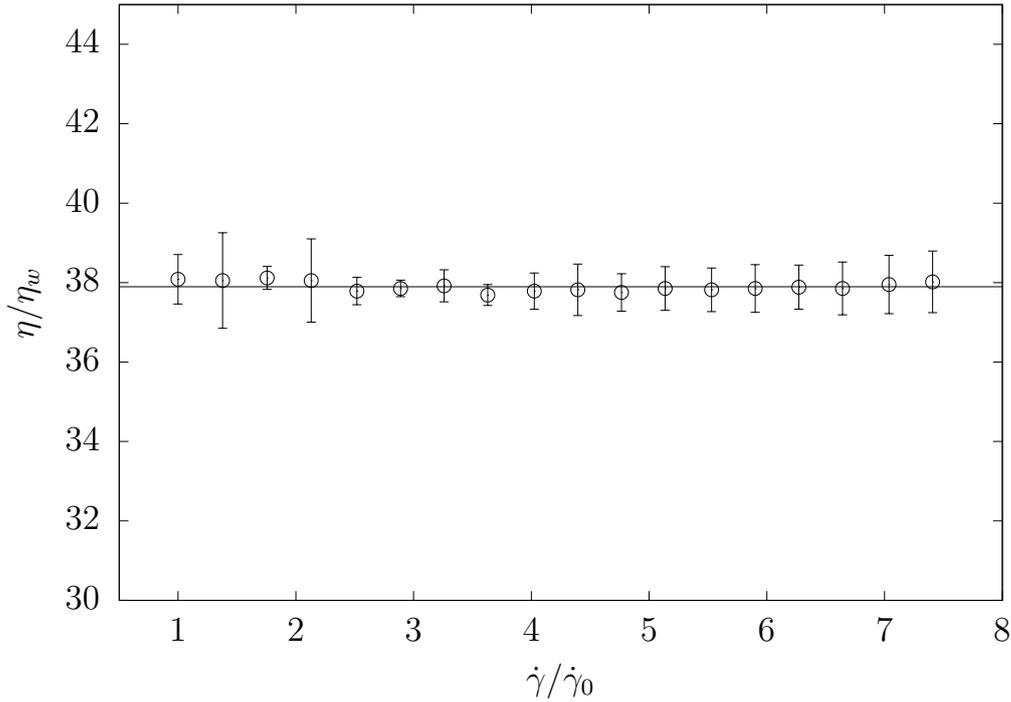


Figura 35 – Viscosidade relativa em função da taxa de cisalhamento adimensional para a solução aquosa de Poloxamer 407 com $\phi = 20\%$, na presença de surfactante e fármaco, a uma temperatura fixa de $6^\circ C$, com barras de erro. ($\eta_w = 1.002 \times 10^{-3} Pa.s$ e $\dot{\gamma}_0 = 4.05 s^{-1}$). (–) Curva resultante do ajuste dos dados experimentais por uma reta do tipo $\eta/\eta_0 = c$, com $c = 37,9$.

Do gráfico (35), depreende-se que a solução polimérica, embora um fluido complexo, apresenta um comportamento newtoniano para a região de temperaturas abaixo da temperatura de micelização T_{sol} , dado que a viscosidade aparente é independente da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$, nestas condições. É interessante notar que, para temperaturas acima de T_{gel} , este comportamento não se verifica, o que é mostrado refazendo-se a metodologia supracitada para uma temperatura fixa de $36^\circ C$. Este resultado é mostrado na figura (36).

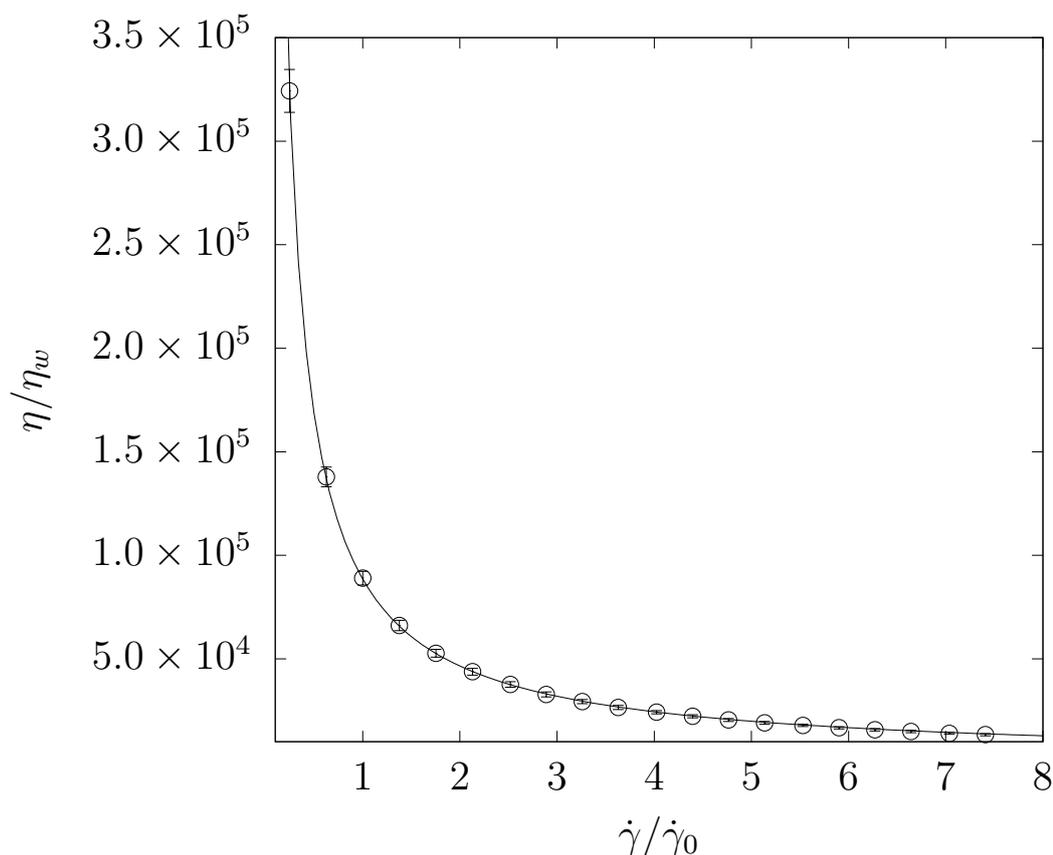


Figura 36 – Viscosidade relativa em função da taxa de cisalhamento adimensional para a solução aquosa de Poloxamer 407 com $\phi = 20\%$, na presença de surfactante e fármaco, a uma temperatura fixa de $36^\circ C$, com barras de erro. ($\eta_w = 1.002 \times 10^{-3} Pa.s$ e $\dot{\gamma}_0 = 4.05 s^{-1}$). A curva foi ajustada de acordo com o modelo da lei de potência adimensional, equação (4.5), obtendo-se as seguintes constantes: $m = 88541,9$ e $n = 0.072$.

Observa-se da figura (36), que a solução polimérica na temperatura de $36^\circ C$ apresenta um comportamento pseudoplástico. Nota-se, portanto, que o processo de micelização e gelificação, por ação do aumento de temperatura, provoca uma mudança geral do comportamento da solução, não só de suas funções materiais. Este fato resulta do gradual aumento da complexidade das interações entre os componentes da microestrutura polimérica da solução, sejam elas hidrodinâmicas ou mesmo de contato físico (entrelaçamento).

6.4 Um estudo de caso

A análise experimental das soluções aquosas de Poloxamer 407 foi motivada no âmbito de um projeto de pesquisa desenvolvido em uma parceria do Laboratório de Microhidrodinâmica e Reologia do Grupo Vortex³ com o Laboratório de Tecnologia de Medicamentos, Alimentos e Cosméticos (Faculdade de Ciências da Saúde - FS, Universidade de Brasília - UnB.).

³ Departamento de Engenharia Mecânica - ENM, da Universidade de Brasília - UnB.

O referido projeto visava determinar a concentração ótima para uma solução aquosa de Poloxamer 407 que será desenvolvida visando o transporte de fármacos utilizados em formulações dermatológicas. Para isso, foi estipulado que a solução aquosa a ser selecionada deve atender aos seguintes critérios:

- Utilizar a menor quantidade de Poloxamer 407, em virtude de seu elevado custo;
- Apresentar-se líquida e com baixa viscosidade à temperatura ambiente, aqui definida como a faixa de 20 a 25 °C, de modo a permitir sua administração por borrifamento;
- Em contato com a pele, cuja temperatura basal é de aproximadamente 34 °C, a solução deve gelificar rapidamente, formando uma manta de gel sobre a área afetada. É interessante notar que, de acordo com [Dumortier et al. \(2006\)](#), nesta situação há um maior controle e uma maior eficácia do processo de liberação do fármaco; e
- Na condição de transporte, geralmente realizado por meio de transporte rodoviário, nos quais temperaturas de 50 °C podem ser facilmente atingidas, a solução deve manter sua estabilidade.

Tendo por base os requisitos supracitados e os resultados obtidos para a reologia das soluções aquosas de Poloxamer 407 descritas neste capítulo selecionou-se a concentração volumétrica de 18%. É interessante notar que somente observando os critérios de temperatura, a solução aquosa com $\phi = 16\%$ poderia ter sido escolhida, no entanto, tal formulação apresentou-se instável em temperaturas elevadas, fazendo com que sua escolha não fosse viável.

7 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE POLIACRILAMIDA ANIÔNICA (PAMA)

Neste capítulo, será abordada a caracterização do comportamento reológico das amostras da solução aquosa de poliacrilamida aniônica descritas na seção (5.3.2). Na seção (7.1) será descrito o processo de definição de um espaçamento ótimo dos discos do reômetro visando a obtenção de resultados consistentes nos demais procedimentos experimentais.

A seção (7.2) apresenta uma análise dos resultados obtidos a partir dos experimentos em regime de cisalhamento simples permanente e isotérmico, com os quais pode-se avaliar a dependência da viscosidade da solução em função da taxa de cisalhamento aplicada. Além disso, avalia-se a aderência dos dados experimentais ao modelo de fluido newtoniano generalizado de Cross.

A seção (7.3) apresenta os resultados derivados de ensaios experimentais em regime de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude. A discussão inicia-se pela determinação da deformação angular a ser aplicada a fim de que os experimentos atendam à condição de viscoelasticidade linear. Em seguida, são apresentados os resultados obtidos para a variação dos módulos viscoelásticos em função da frequência de excitação do sistema. A transição de comportamento entre o predominantemente sólido ao majoritariamente líquido é descrito em função da resposta dos módulos viscoelásticos à faixa de frequências aplicada. A adequação de tais parâmetros materiais ao modelo de fluido viscoelástico de Maxwell generalizado é verificado.

Na seção (7.4) os resultados obtidos através dos experimentos em regime de cisalhamento transiente do tipo impulso de deformação isotérmico são descritos. A função relaxação de tensão é apresentada para soluções com diferentes frações volumétricas de polímero e a partir dela são calculados o tempo de relaxação principal e os tempos de relaxação secundários de cada amostra. Além disso, uma discussão sobre os fenômenos

físicos envolvidos na relaxação de tensão é apresentada.

A seção (7.5) apresenta a aplicação de duas metodologias de verificação da condição de viscoelasticidade linear aos dados experimentais obtidos através do cisalhamento oscilatório de pequena amplitude. Sendo elas, as relações de causa e efeito de Kramers-Kronig e a transformada de Fourier complexa da função relaxação de tensão.

Na seção (7.6) é discutida a aplicabilidade da regra de Cox-Merz para as soluções analisadas. A partir dela é calculada, para diferentes frações volumétricas de polímero, a primeira diferença de tensões normais, seção (7.7).

A seção (7.8) discute a variação da viscosidade das amostras em função da temperatura a partir de dados experimentais obtidos em regime de cisalhamento simples permanente não-isotérmico.

7.1 Otimização do espaçamento entre os discos do reômetro

O espaçamento entre os discos do reômetro foi determinado de acordo com a metodologia discutida na seção (5.4.1). Para tanto, ensaiou-se, primeiramente a solução aquosa de PAMA com a maior fração volumétrica, ($\phi = 0,05$), dado que esta apresenta a maior viscosidade e, portanto, define o máximo espaçamento a ser usado durante os ensaios experimentais.

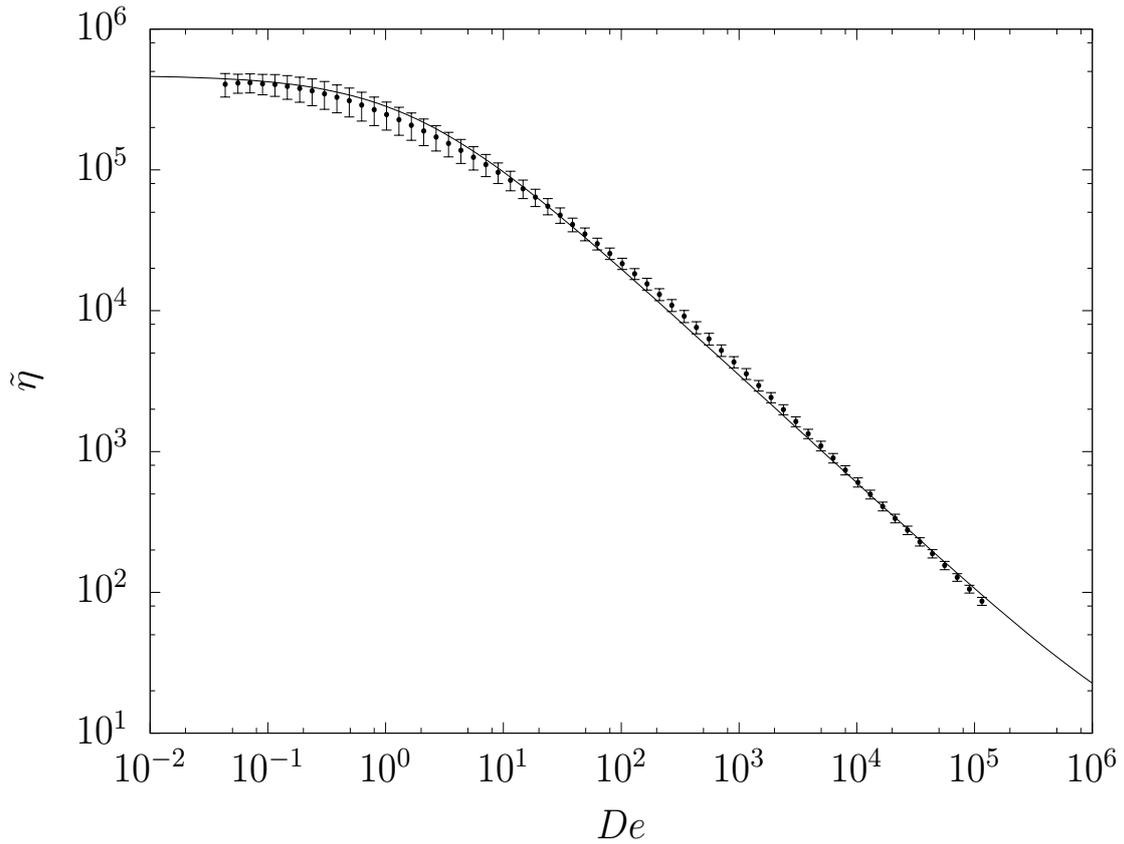
O espaçamento ótimo entre os discos do reômetro para efetuar a análise reológica das soluções poliméricas com 0,05 de poli(acrilamida aniônica) é 0,4mm, dado que os resultados experimentais associados a este espaçamento apresentaram uma menor dispersão, tornando, por conseguinte, as medidas realizadas mais confiáveis. Dado que a fração volumétrica mais crítica utilizada foi esta, tem-se que os espaçamentos utilizados para as demais frações devem ser, no máximo, iguais a este valor. Procedendo-se da mesma maneira, os espaçamentos ótimos para as demais amostras foram determinados e seus valores encontram-se dispostos na tabela (6).

Tabela 6 – Espaçamento ótimo dos discos do reômetro para cada solução aquosa de Poli(acrilamida aniônica) PAMA.

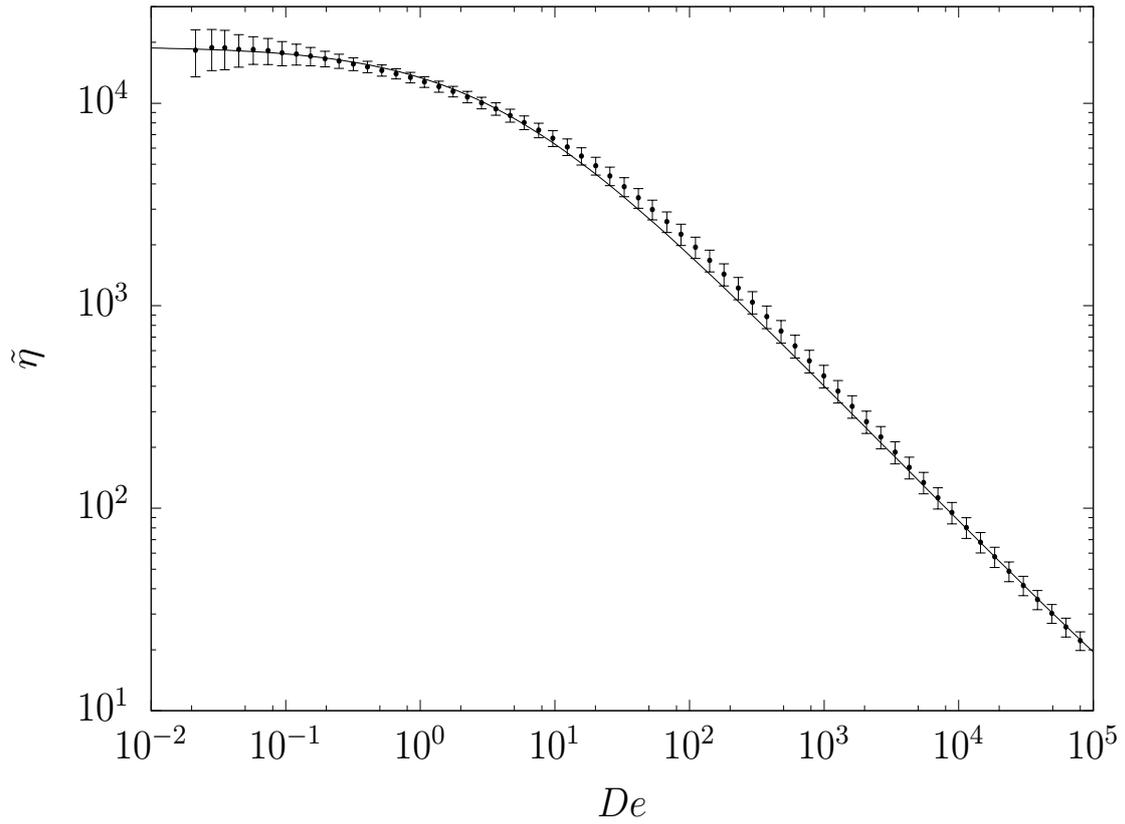
| Amostra | Fração volumétrica de PAMA (ϕ) | Espaçamento utilizado (ϵ) [mm] |
|---------|---------------------------------------|---|
| 1 | 0,05 | 0,4 |
| 2 | 0,01 | 0,2 |
| 2 | 0,005 | 0,1 |
| 4 | 0,001 | 0,09 |
| 5 | 400 ppm | 0,09 |
| 6 | 300 | 0,09 |
| 7 | 200 | 0,09 |
| 8 | 100 | 0,09 |

7.2 Cisalhamento permanente isotérmico

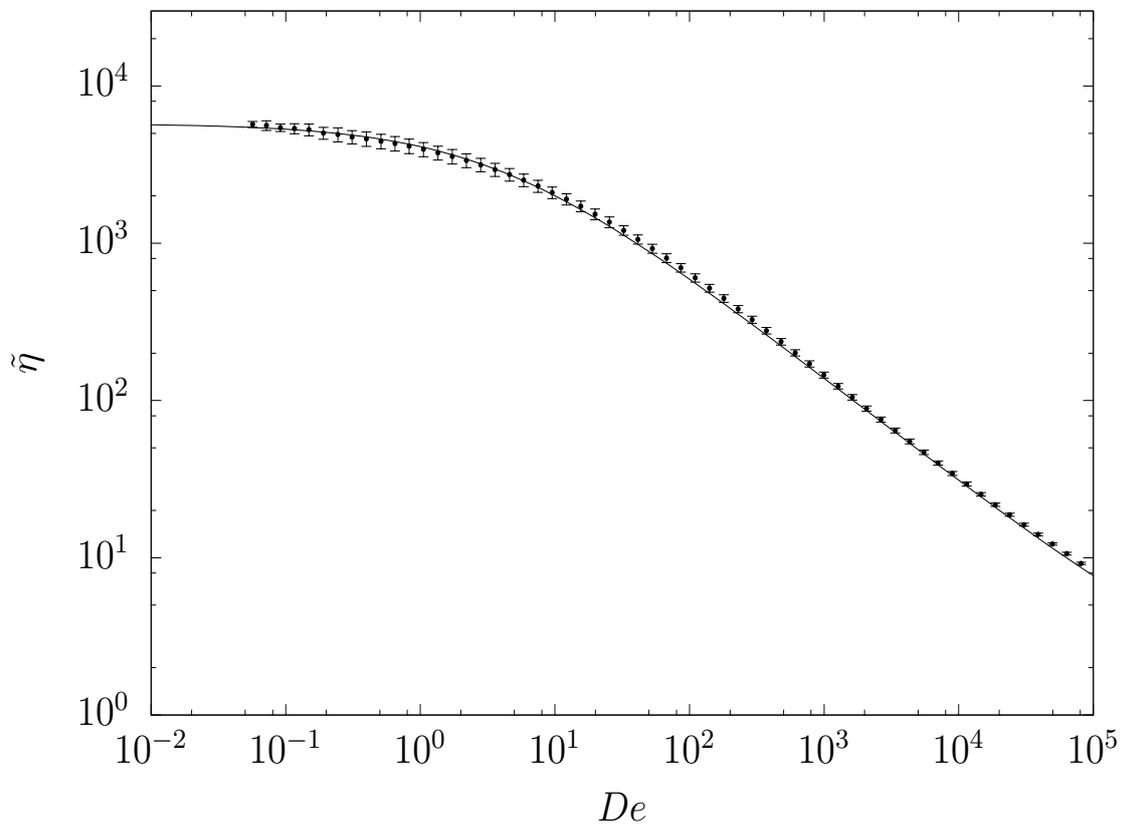
Os ensaios experimentais de cisalhamento permanente isotérmico foram realizados para todas as amostras da solução de poliacrilamida aniônica (PAMA), de acordo com o procedimento experimental discutido na seção (5.4.2). Estes experimentos tiveram por objetivo determinar a dependência da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento, $\eta(\dot{\gamma})$. Os resultados referentes a esta etapa encontram-se dispostos na figura (37)



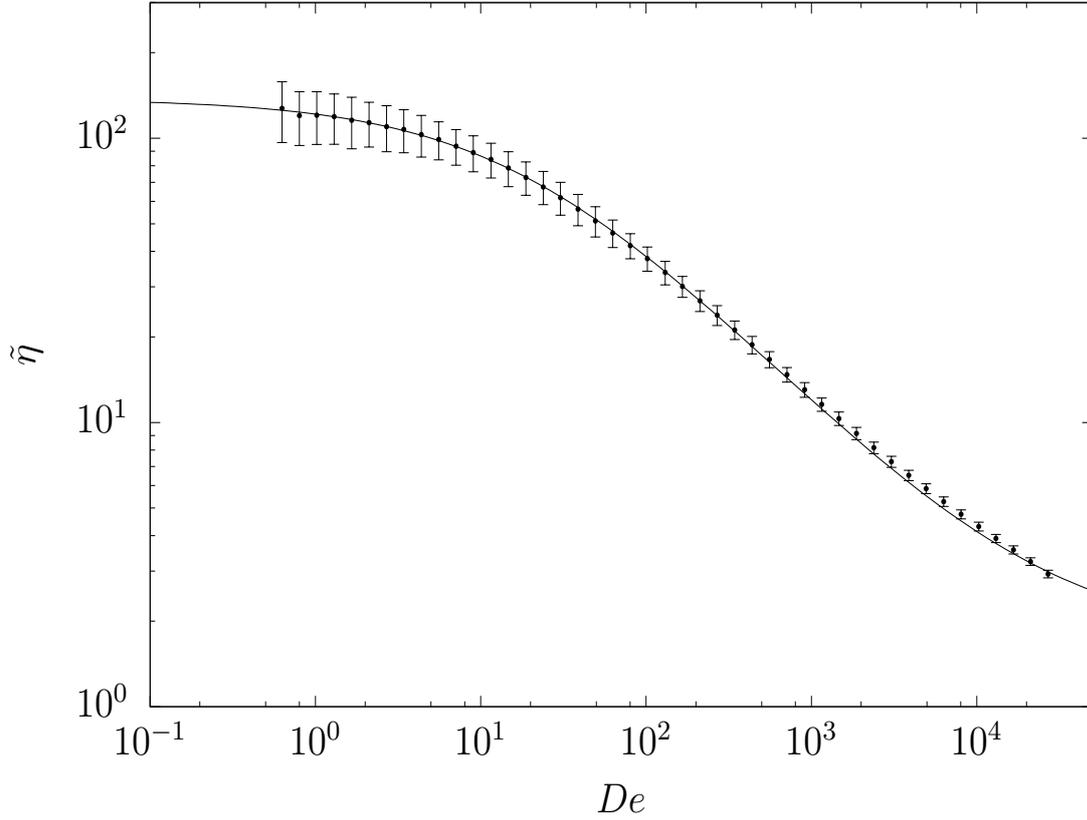
(a) $\phi = 0,05$, com tempo de relaxação $\alpha_p = 43,48s$. (o) - dados experimentais. (—) Curva ajustada a partir do modelo de Cross adimensional, equação (7.3). Os parâmetros de ajuste são mostrados na tabela (7).



(b) $\phi = 0,01$, com tempo de relaxação $\alpha_p = 32,25s$. (o) - dados experimentais. (—) Curva ajustada a partir do modelo de Cross adimensional, equação (7.3). Os parâmetros de ajuste são mostrados na tabela (7).



(c) $\phi = 0,005$, com tempo de relaxação $\alpha_p = 27,03s$. (o) - dados experimentais. (—) Curva ajustada a partir do modelo de Cross adimensional, equação (7.3). Os parâmetros de ajuste são mostrados na tabela (7).



(d) $\phi = 0,001$, com tempo de relaxação $\alpha_p = 9,01s$. (o) - dados experimentais. (—) Curva ajustada a partir do modelo de Cross adimensional, equação (7.3). Os parâmetros de ajuste são mostrados na tabela (7).

Figura 37 – Viscosidade relativa $\tilde{\eta}$ em função da taxa de cisalhamento adimensional $\tilde{\gamma}$ para diferentes concentrações volumétricas ϕ de PAMA, com barras de erro. Note que as variáveis adimensionais são definidas da seguinte forma: $\tilde{\eta} = \eta/\eta_0$ e $De = \tilde{\gamma} = \dot{\gamma}\alpha_p$, em que $\eta_0 = 1,002 \times 10^{-3} Pa.s$ é a viscosidade dinâmica da água a $20^\circ C$ e α_p o tempo de relaxação principal da amostra.

Depreende-se dos gráficos que compõem a figura (37) que todas as amostras, independentemente de suas concentrações volumétricas apresentaram um comportamento pseudoplástico, *i.e.*, sua viscosidade decresceu em função de um aumento da taxa de cisalhamento aplicada. No entanto, para faixas de De pequeno, ou seja, relacionada a grandes tempos experimentais, a estrutura polimérica do fluido não reage ao escoamento, permanecendo em um estado de equilíbrio dinâmico. Tal condição origina os platôs de viscosidade constante obtidos para todas as concentrações como mostrado nos gráficos da figura (37). Este patamar é denominado genericamente de platô newtoniano, dado que representa uma região em que a viscosidade é constante em relação à taxa de cisalhamento. A esta propriedade, representada por (η_0) , dá-se o nome de viscosidade efetiva.

Aumentando De , o tempo característico do escoamento diminui e quando este torna-se aproximadamente da mesma ordem de grandeza do tempo característico do fluido a estrutura polimérica deste passa a interagir intensamente com o escoamento. O aumento da taxa de cisalhamento implica em uma intensificação da inércia do escoamento, resul-

tando no estiramento das estruturas macromoleculares da solução, as quais são forçadas a se alinhar com as linhas de corrente do escoamento. Em função disso, o fluido torna-se anisotrópico e, por conseguinte, observa-se uma redução da viscosidade relativa em regimes de taxas de cisalhamento moderadas e altas.

Contraopondo-se a tal efeito, a elasticidade das cadeias poliméricas tenta restaurar a estrutura para sua condição de equilíbrio, estando este mecanismo associado à memória do fluido, dado que ao retirar-se a taxa de cisalhamento, as macromoléculas relaxam e o fluido retorna a sua condição de viscosidade original. Este efeito é verificado desde que a taxa de cisalhamento não tenha sido excessiva a ponto de causar a degradação das macromoléculas, o que também provoca uma redução da viscosidade, no entanto irreversível, caracterizando o fenômeno da tixotropia (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989).

Para a análise dos dados experimentais utilizou-se o modelo de fluido newtoniano generalizado de Cross em sua forma adimensional. A expressão matemática do referido modelo é obtida da seguinte forma: seja α_p o tempo de relaxação principal do fluido, o que implica que taxa de cisalhamento adimensional pode ser definida por

$$\tilde{\gamma} = \dot{\gamma}\alpha_p, \quad (7.1)$$

a qual pode ser entendida como o número de Deborah (De), dado que relaciona a escala de tempo do escoamento com a escala de tempo característica do fluido. Além disso, a viscosidade adimensional, também referida como viscosidade relativa, é definida como

$$\tilde{\eta} = \frac{\eta}{\eta_w}, \quad (7.2)$$

em que $\eta_w = 1,002 \times 10^{-3} Pa.s$ é a viscosidade do fluido base (água destilada) à $20^\circ C$. Em termos desses grupos adimensionais, o modelo Cross, descrito na equação (4.6), pode ser escrito da forma que se segue:

$$\tilde{\eta}(De) = \frac{1}{\eta_w} \left(\frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + C(De/\alpha_p)^m} + \eta_\infty \right). \quad (7.3)$$

A partir do ajuste dos dados experimentais ao referido modelo, obtiveram-se os parâmetros dispostos na tabela (7). As curvas obtidas são mostradas nos gráficos da figura (37).

Tabela 7 – Parâmetros de ajuste dos dados experimentais, obtidos no cisalhamento permanente isotérmico, através da equação (7.3) para o modelo de fluido newtoniano generalizado de Cross em sua forma adimensional.

| Fração volumétrica de PAMA ϕ | η_0 [Pa.s] | η_∞ [Pa.s] | m | C |
|-----------------------------------|--------------------|-----------------------|------|-------|
| 0,05 | $4,71 \times 10^2$ | $5,50 \times 10^{-3}$ | 0,77 | 11,98 |
| 0,01 | $1,91 \times 10^1$ | $1,70 \times 10^{-3}$ | 0,68 | 4,52 |
| 0,005 | $5,80 \times 10^0$ | $1,30 \times 10^{-3}$ | 0,67 | 3,66 |
| 0,001 | $0,14 \times 10^0$ | $1,25 \times 10^{-3}$ | 0,65 | 0,56 |

7.3 Cisalhamento oscilatório de pequena amplitude isotérmico

7.3.1 Determinação do regime de viscoelasticidade linear

A determinação do regime de viscoelasticidade linear para as amostras das soluções poliméricas de poliacrilamida aniônica se deu conforme a metodologia experimental discutida na seção (5.4.3). Pretende-se portanto, determinar uma deformação angular para uma frequência fixa que garanta a linearidade do escoamento, ou seja, que este está se processando em regime de pequenas deformações.

As figuras (38) e (39) mostram a dependência do módulo elástico em função da deformação angular, sendo a primeira para um intervalo mais abrangente ($0,005 \leq \gamma \leq 1$) e a segunda para um mais restrito ($0,005 \leq \gamma \leq 0,15$).

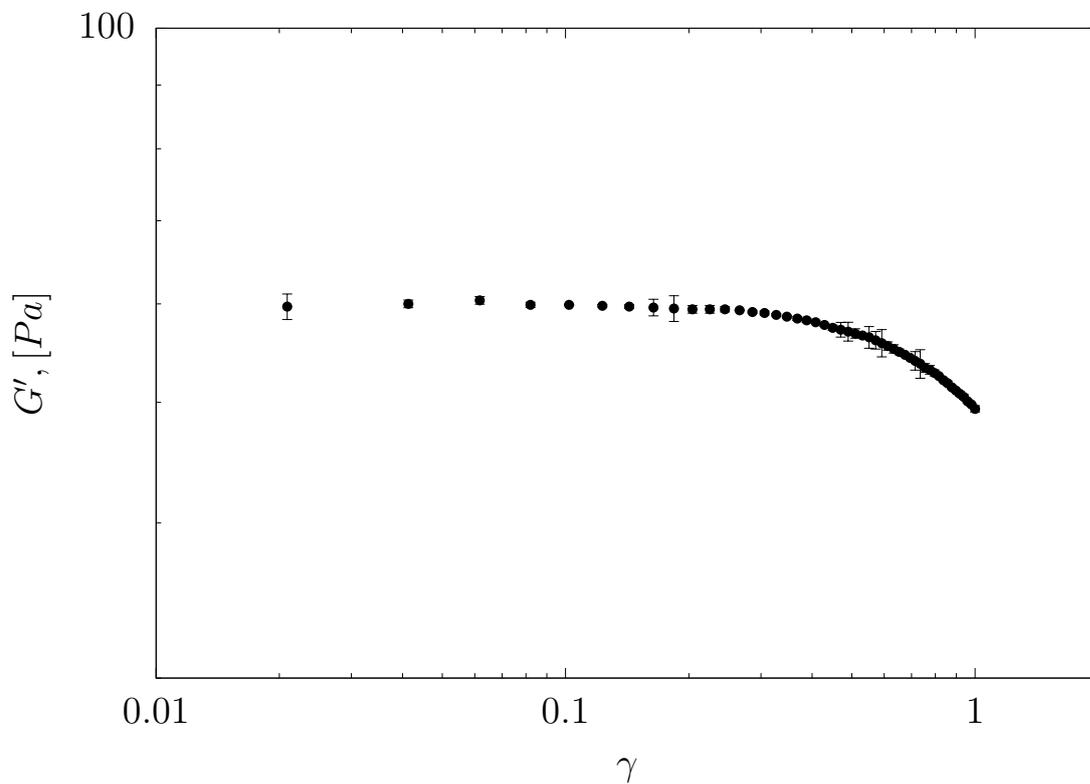


Figura 38 – Determinação do espaçamento ideal entre os discos do reômetro (ϵ) para as soluções de poliacrilamida aniônica (PAMA) com fração volumétrica de 0,01, submetidas a uma frequência angular fixa de 50 Hz. $0,005 \leq \gamma \leq 1$.

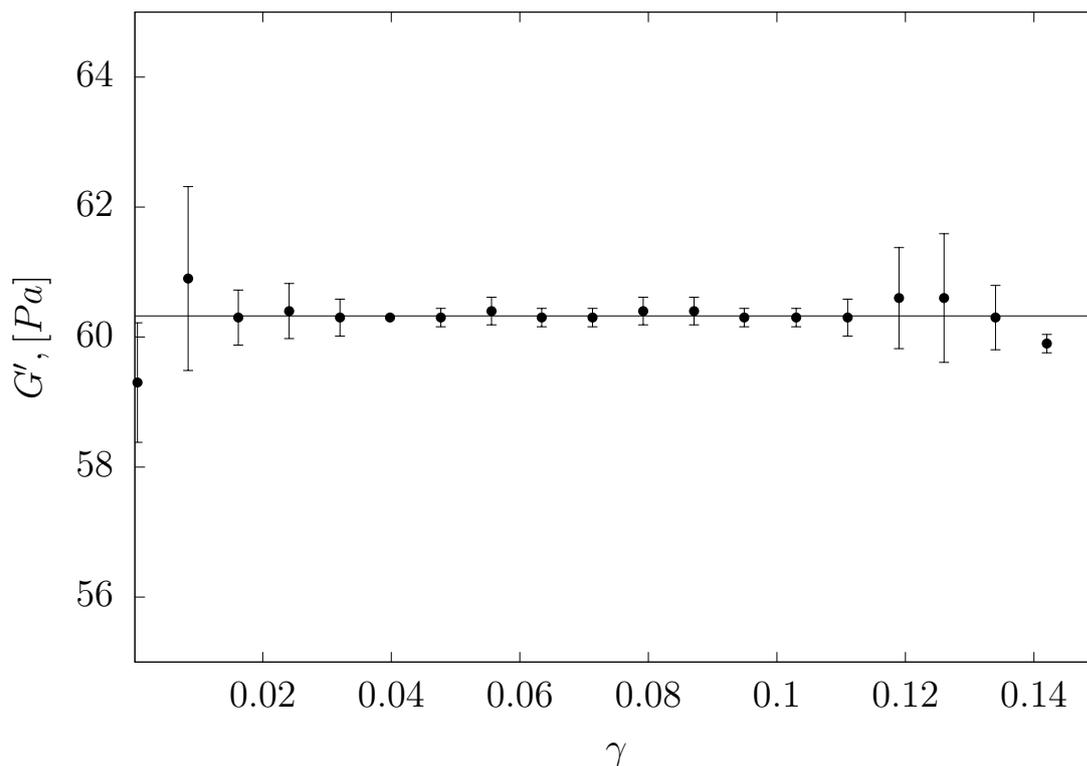


Figura 39 – Determinação do espaçamento ideal entre os discos do reômetro (ϵ) para as soluções de poliacrilamida aniônica (PAMA) com fração volumétrica de 0,01, submetidas a uma frequência angular fixa de 50 Hz . $0,005 \leq \gamma \leq 0,15$.

Depreende-se da figura (38), que acima de uma deformação crítica, de aproximadamente 0,25, o regime de escoamento torna-se não linear, caracterizado pela queda nos valores de G' para valores acima do γ especificado. Observando-se a figura (39), depreende-se que G' é praticamente constante no intervalo medido e, com isso, para qualquer valor neste intervalo, o regime linear está, a priori, garantido. Em função disso, seleciona-se para a solução de PAMA com fração volumétrica de 1% a deformação angular (γ) de 0,1 (10%) a fim de realizarem-se os ensaios de cisalhamento oscilatório em função da frequência.

Por procedimento análogo, seleciona-se o γ ideal para todas as amostras em análise, os quais estão dispostos na tabela (8).

Tabela 8 – Deformações angulares selecionadas para garantir-se que os ensaios em cisalhamento oscilatório das amostras de PAMA ocorram em regime de viscoelasticidade linear.

| Amostra | Fração volumétrica de PAMA (ϕ) | Deformação angular (γ) [mm] |
|---------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 5% | 0,1 |
| 2 | 1% | 0,1 |
| 2 | 0,5% | 0,2 |
| 4 | 0,1% | 0,3 |
| 5 | 0,05% | 0,3 |

7.3.2 Módulos viscoelásticos em função da frequência de excitação do sistema

O módulos viscoelásticos foram determinados experimentalmente através de ensaios em regime oscilatório de pequena amplitude (isotérmico), cujo protocolo experimental foi definido na seção (5.4.3). Determinaram-se as seguintes propriedades viscoelásticas das amostras: o módulo de elasticidade $G'(\omega)$, o módulo dissipativo $G''(\omega)$, o módulo viscoso $\eta'(\omega)$ e o módulo de armazenamento $\eta''(\omega)$.

O modelo utilizado para a análise dos dados foi o de Maxwell generalizado (espectro de tempos de relaxação), discutido na seção (4.2.3). No entanto, os módulos viscoelásticos aqui discutidos serão apresentados em sua forma adimensional. Para isso, considere α_p o tempo de relaxação principal de uma dada amostra de solução com fração volumétrica ϕ e η_w a viscosidade dinâmica da água à temperatura de $20^\circ C$, cujo valor é $1,002 \times 10^{-3} Pa.s$. Tendo por base estes fatores, os módulos viscoelásticos apresentados na seção (4.2.4) são adimensionalizados da seguinte forma:

$$\tilde{\eta}'(\tilde{\omega}) = \frac{\eta'(\omega\alpha_p)}{\eta_w} = \sum_j^N \frac{\tilde{\eta}_j}{1 + (\tilde{\omega}\tilde{\alpha}_j)^2}, \quad (7.4)$$

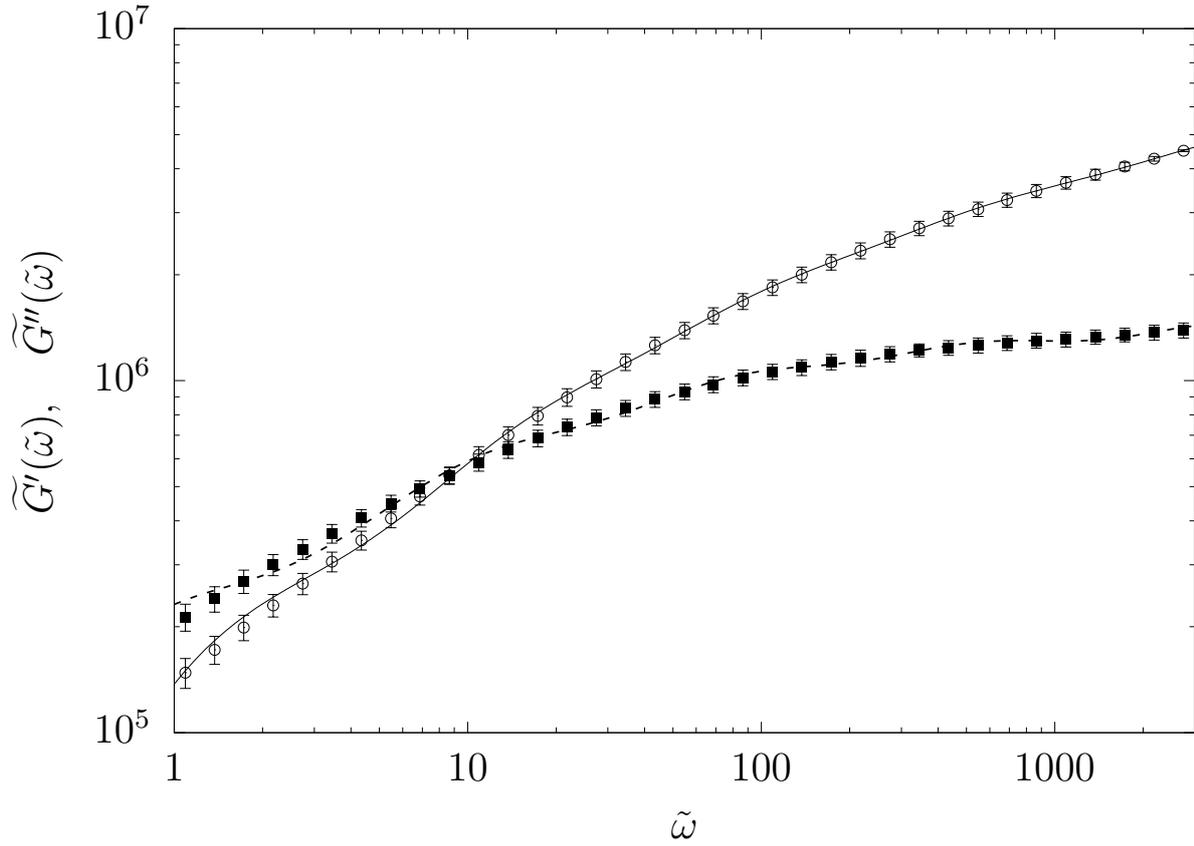
$$\tilde{\eta}''(\tilde{\omega}) = \frac{\eta''(\omega\alpha_p)}{\eta_w} = \sum_j^N \frac{\tilde{\eta}_j\tilde{\alpha}_j\tilde{\omega}}{1 + (\tilde{\omega}\tilde{\alpha}_j)^2}, \quad (7.5)$$

$$\tilde{G}'(\tilde{\omega}) = \frac{G'(\omega\alpha_p)\alpha_p}{\eta_w} = \sum_j^N \frac{\tilde{\eta}_j\tilde{\alpha}_j\tilde{\omega}^2}{1 + (\tilde{\omega}\tilde{\alpha}_j)^2}, \quad (7.6)$$

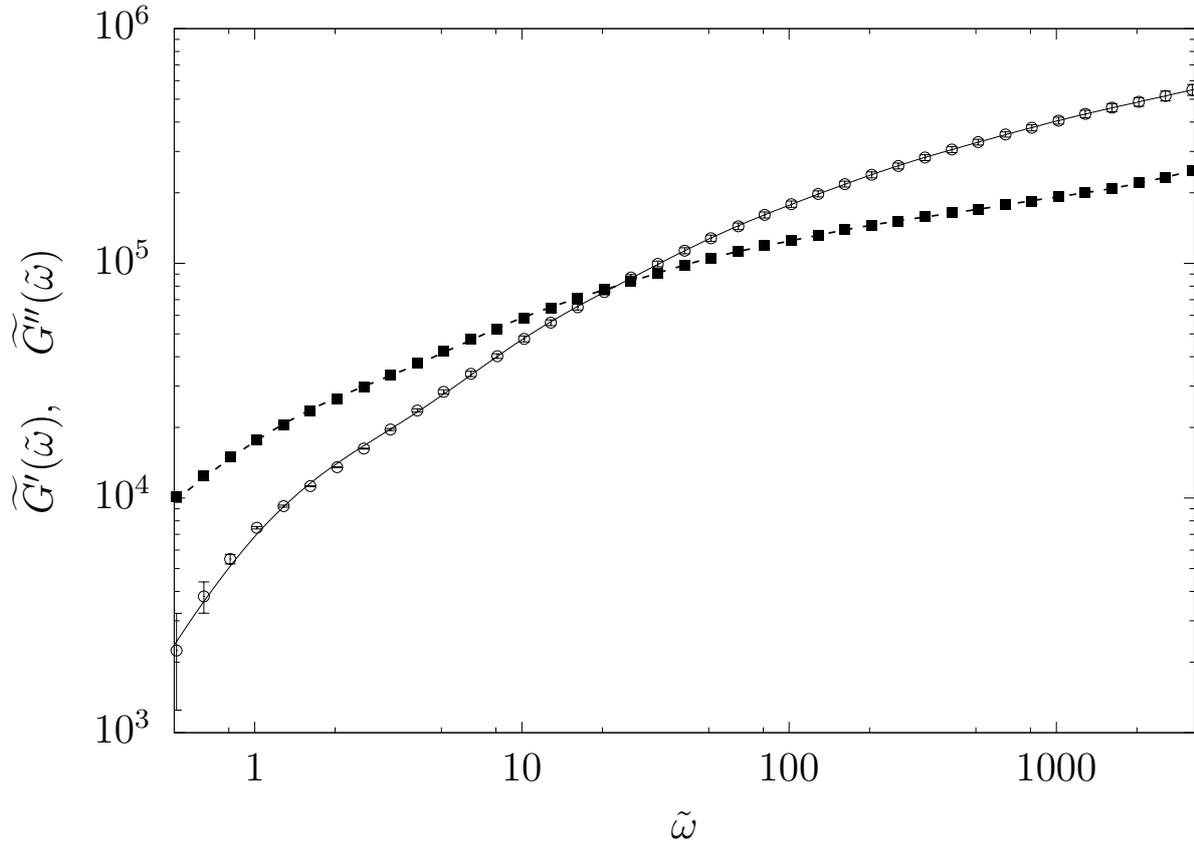
$$\tilde{G}''(\tilde{\omega}) = \frac{G''(\omega\alpha_p)\alpha_p}{\eta_w} = \sum_j^N \frac{\tilde{\eta}_j\tilde{\omega}}{1 + (\tilde{\omega}\tilde{\alpha}_j)^2}, \quad (7.7)$$

em que $\tilde{\omega} = \omega\alpha_p$ é a frequência de excitação adimensional, $\tilde{\eta}_j = \eta_j/\eta_w$ a viscosidade adimensional do j-ésimo elemento de Maxwell e $\tilde{\alpha}_j = \alpha_j/\alpha_p$ o tempo de relaxação adimensional associado ao j-ésimo elemento de Maxwell.

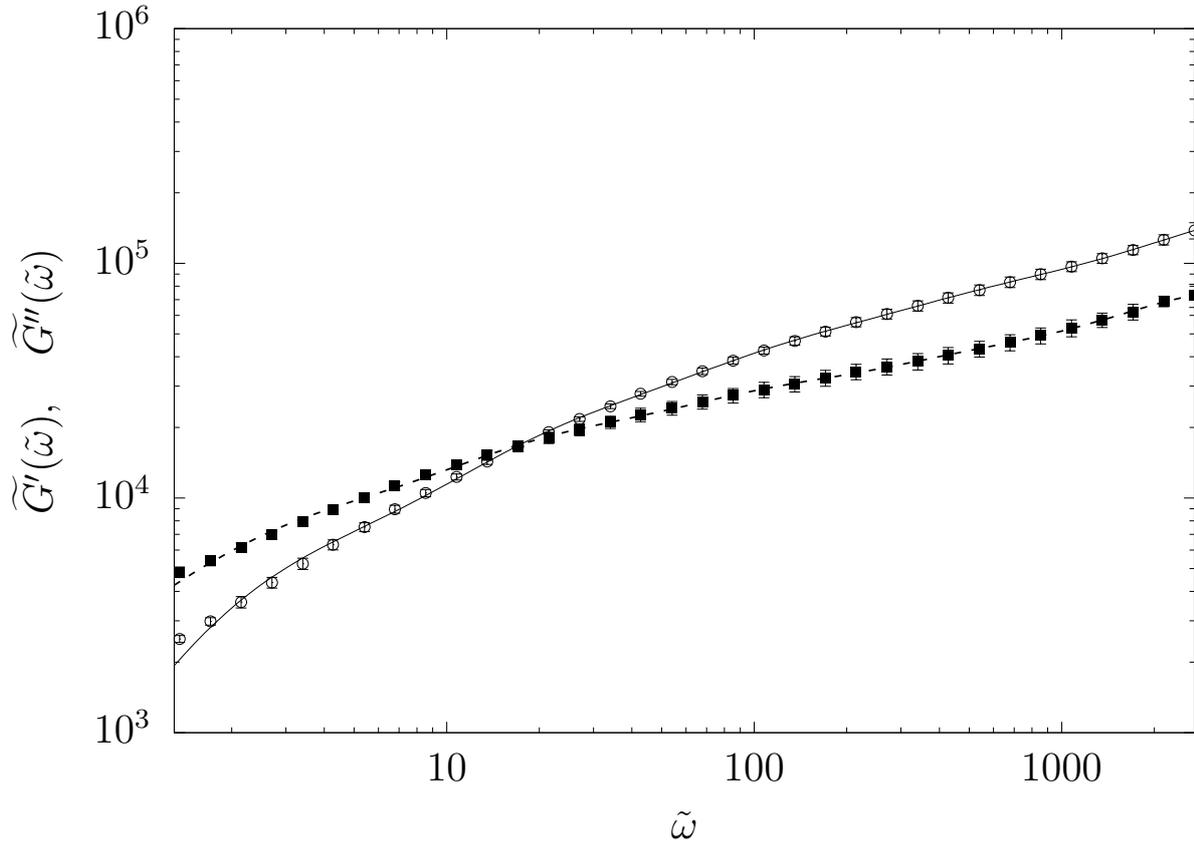
As figuras (40a), (40b), (40a) e (40a), apresentam os módulos elástico e dissipativo adimensionais, obtidos experimentalmente, para as soluções com as seguintes frações volumétricas de polímero ϕ : 5%, 1%, 0,5% e 400 ppm, respectivamente.



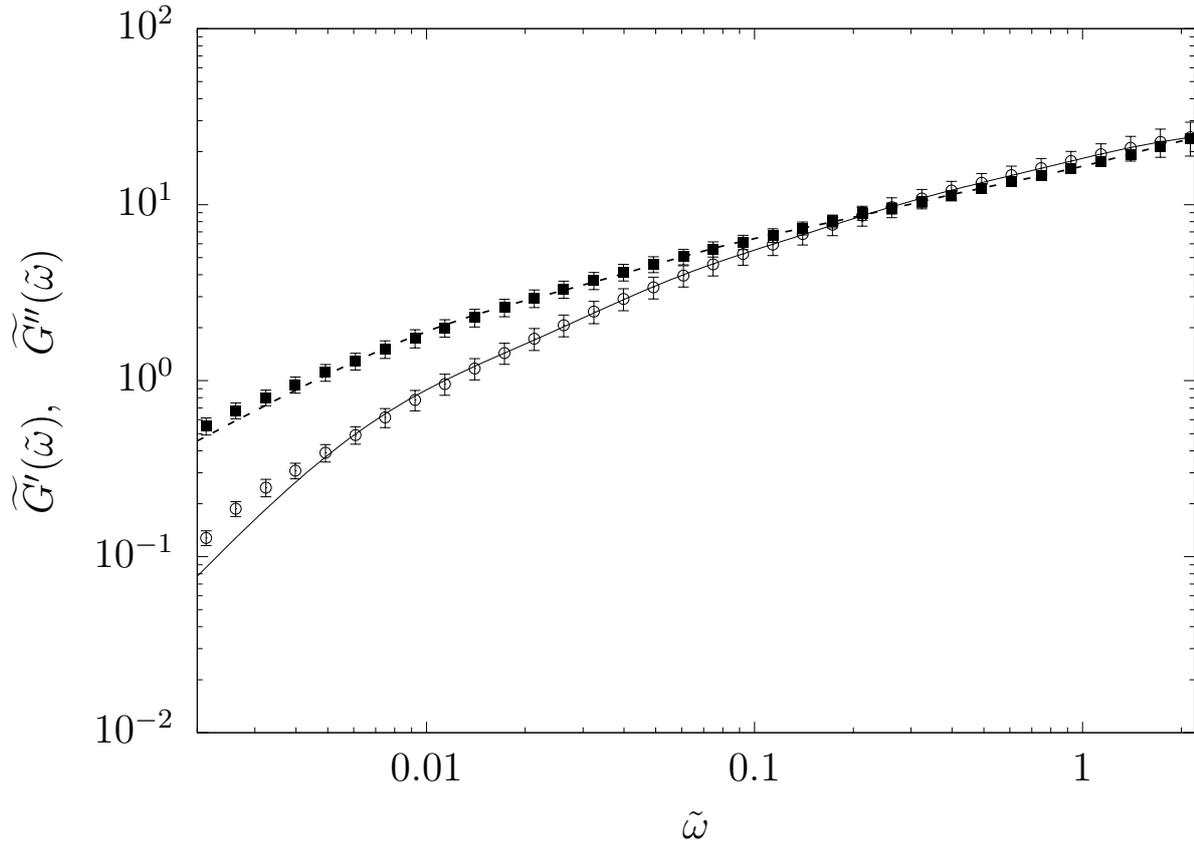
(a) \circ – $\tilde{G}'(\tilde{\omega})$ -módulo elástico adimensional e \blacksquare – $\tilde{G}''(\tilde{\omega})$ - módulo dissipativo adimensional em função da frequência adimensional $\tilde{\omega}$, para a fração volumétrica de 0,05, com barras de erro experimental. Curvas ajustadas aos dados experimentais a partir do modelo de Maxwell com um espectro de tempos de relaxação. Curva tracejada ajustada por $\tilde{G}''(\tilde{\omega}) = \sum_j^5 \frac{\tilde{\eta}_j \tilde{\omega}}{1 + (\tilde{\omega} \tilde{\alpha}_j)^2}$ e a curva sólida ajustada por $\tilde{G}'(\tilde{\omega}) = \sum_j^N \frac{\tilde{\eta}_j \tilde{\alpha}_j \tilde{\omega}^2}{1 + (\tilde{\omega} \tilde{\alpha}_j)^2}$, em que $\alpha_0 = 12,94s$, $\eta_0 = 1,002 \times 10^{-3} Pa.s$. Os parâmetros de ajuste para ambas as curvas encontram-se na tabela (9).



- (b) \circ – $\tilde{G}'(\tilde{\omega})$ -módulo elástico adimensional e \blacksquare – $\tilde{G}''(\tilde{\omega})$ - módulo dissipativo adimensional em função da frequência adimensional $\tilde{\omega}$, para a fração volumétrica de 0,01, com barras de erro experimental. Curvas ajustadas aos dados experimentais a partir do modelo de Maxwell com um espectro de tempos de relaxação. Curva tracejada ajustada por $\tilde{G}''(\tilde{\omega}) = \sum_j^3 \frac{\tilde{\eta}_j \tilde{\omega}}{1 + (\tilde{\omega} \tilde{\alpha}_j)^2}$ e a curva sólida ajustada por $\tilde{G}'(\tilde{\omega}) = \sum_j^3 \frac{\tilde{\eta}_j \tilde{\alpha}_j \tilde{\omega}^2}{1 + (\tilde{\omega} \tilde{\alpha}_j)^2}$, em que $\alpha_0 = 12,94s$, $\eta_0 = 1,002 \times 10^{-3} Pa.s$. Os parâmetros de ajuste para ambas as curvas encontram-se na tabela (9).



- (c) \circ – $\tilde{G}'(\tilde{\omega})$ -módulo elástico adimensional e \blacksquare – $\tilde{G}''(\tilde{\omega})$ - módulo dissipativo adimensional em função da frequência adimensional $\tilde{\omega}$, para a fração volumétrica de 0,005, com barras de erro experimental. Curvas ajustadas aos dados experimentais a partir do modelo de Maxwell com um espectro de tempos de relaxação. Curva tracejada ajustada por $\tilde{G}''(\tilde{\omega}) = \sum_j^3 \frac{\tilde{\eta}_j \tilde{\omega}}{1 + (\tilde{\omega} \tilde{\alpha}_j)^2}$ e a curva sólida ajustada por $\tilde{G}'(\tilde{\omega}) = \sum_j^3 \frac{\tilde{\eta}_j \tilde{\alpha}_j \tilde{\omega}^2}{1 + (\tilde{\omega} \tilde{\alpha}_j)^2}$, em que $\alpha_0 = 12,94s$, $\eta_0 = 1,002 \times 10^{-3} Pa.s$. Os parâmetros de ajuste para ambas as curvas encontram-se na tabela (9).



- (d) \circ – $\tilde{G}'(\tilde{\omega})$ -módulo elástico adimensional e \blacksquare – $\tilde{G}''(\tilde{\omega})$ - módulo dissipativo adimensional em função da frequência adimensional $\tilde{\omega}$, para a fração volumétrica de 400 ppm, com barras de erro experimental. Curvas ajustadas aos dados experimentais a partir do modelo de Maxwell com um espectro de tempos de relaxação. Curva tracejada ajustada por $\tilde{G}''(\tilde{\omega}) = \sum_j^2 \frac{\tilde{\eta}_j \tilde{\omega}}{1 + (\tilde{\omega} \tilde{\alpha}_j)^2}$ e a curva sólida ajustada por $\tilde{G}'(\tilde{\omega}) = \sum_j^2 \frac{\tilde{\eta}_j \tilde{\alpha}_j \tilde{\omega}^2}{1 + (\tilde{\omega} \tilde{\alpha}_j)^2}$, em que $\alpha_0 = 12,94s$, $\eta_0 = 1,002 \times 10^{-3} Pa.s$. Os parâmetros de ajuste para ambas as curvas encontram-se na tabela (9).

Figura 40 – $\tilde{G}'(\tilde{\omega})$ -módulo elástico adimensional e $\tilde{G}''(\tilde{\omega})$ - módulo dissipativo adimensional em função da frequência adimensional $\tilde{\omega}$, para a fração volumétrica de (a) $\phi = 0,05$, (b) $\phi = 0,01$, (c) $\phi = 0,005$ e (d) $\phi = 400$ ppm, com barras de erro experimental.

Uma característica comum aos gráficos mostrados nas figuras (40a), (40b), (40c) e (40d) é a existência de uma frequência crítica de excitação ω_c do sistema, caracterizada por uma intersecção entre os gráficos das funções viscométricas. É importante notar que a caracterização reológica do fluido é indeterminada neste ponto, pois o material encontra-se justamente na transição entre o comportamento dissipativo, característico de líquidos viscosos e o elástico, associado a sólidos hookeanos.

Além disso, depreende-se dos gráficos apresentados nas figuras (40a), (40b), (40c) e (40d) que abaixo da frequência crítica, o módulo dissipativo adimensional (\tilde{G}'') apresenta valores superiores ao módulo elástico adimensional (\tilde{G}') para todas as concentrações. Tal observação confirma o fato de que em baixas frequências a solução viscoelástica apresenta um caráter mais dissipativo, comportando-se como um líquido viscoso. De forma análoga,

para frequências acima da crítica, observa-se exatamente o contrário, indicando que o comportamento da solução é majoritariamente elástico, no entanto o efeito dissipativo não deve ser negligenciado, dado que \tilde{G}'' apresenta valores próximos a \tilde{G}' .

Outra observação importante retirada dos gráficos supracitados é o fato de o módulo elástico adimensional (\tilde{G}') apresentar um valor elevado para frequências de excitação superiores a ω_c e tender a zero em baixas frequências. Este fato é compreendido levando-se em conta a relação entre a escala de tempo característica do experimento (α_{esc}), definida como o inverso da frequência de excitação e a do material (α_p), estabelecida por seu tempo de relaxação principal. Em um regime de altas frequências, α_{esc} é pequeno em comparação a α_p , fazendo com que o escoamento perceba as macromoléculas já distendidas, o que, indicando uma preponderância do caráter sólido (elástico) do material, dado que a estrutura polimérica tenta relaxar mas é impedida pelo escoamento. Dado que (\tilde{G}') é um indicador do caráter elástico da solução, este apresenta-se com valor elevado nesta situação.

O contrário também é válido, implicando que ao submeter uma amostra da solução viscoelástica a uma frequência de excitação pequena em relação à crítica, o tempo característico do escoamento será muito superior ao do fluido. Nesta condição, as macromoléculas não são afetadas pelo escoamento, mantendo sua estrutura relaxada e portanto sem adicionar elasticidade à solução, a qual, por conseguinte, comporta-se como um líquido viscoso. Tal fato corrobora a tese de \tilde{G}' tender a zero nesta situação.

Percebe-se através de uma análise numérica cuidadosa dos dados obtidos que as soluções aquosas de poliacrilamida aniônica apresentam uma boa adequação ao modelo de fluido de Maxwell generalizado, cuja equação constitutiva é mostrada na equação (4.25). Os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados ao referido modelo estão dispostos na tabela (9), da qual depreende-se que quanto maior a fração volumétrica de polímero na solução, mais elementos de Maxwell são necessários para modelar o seu comportamento reológico, o que está ligado a um aumento da complexidade das interações entre as macromoléculas constituintes das soluções.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos na modelagem das soluções aquosas de PAMA como fluidos de Maxwell com um espectro de tempos de relaxação em regime de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude.

| Fração volumétrica de PAMA ϕ | Tempo de relaxação principal α_p [s] | Elemento de Maxwell (j) | $\tilde{\eta}_j = \eta_j/\eta_w$ | $\tilde{\alpha}_j$ |
|-----------------------------------|---|-------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| 0,05 | $4,35 \times 10^1$ | 1 | $2,75 \times 10^5$ | $1,00 \times 10^0$ |
| | | 2 | $2,21 \times 10^4$ | $1,34 \times 10^{-1}$ |
| | | 3 | $6,27 \times 10^4$ | $4,29 \times 10^{-2}$ |
| | | 4 | $1,25 \times 10^4$ | $1,56 \times 10^{-2}$ |
| | | 5 | $2,36 \times 10^3$ | $3,56 \times 10^{-3}$ |
| 0,01 | $3,25 \times 10^1$ | 1 | $8,72 \times 10^3$ | $1,00 \times 10^0$ |
| | | 2 | $1,63 \times 10^3$ | $1,18 \times 10^{-1}$ |
| | | 3 | $4,52 \times 10^3$ | $1,78 \times 10^{-2}$ |
| 0,005 | $2,70 \times 10^1$ | 1 | $2,70 \times 10^3$ | $1,00 \times 10^0$ |
| | | 2 | $3,83 \times 10^2$ | $8,58 \times 10^{-2}$ |
| | | 3 | $1,29 \times 10^3$ | $1,27 \times 10^{-2}$ |
| 400 ppm | $2,13 \times 10^{-2}$ | 1 | $1,91 \times 10^2$ | $1,00 \times 10^0$ |
| | | 2 | $3,82 \times 10^2$ | $3,94 \times 10^{-1}$ |

A figura (41) apresenta a frequência crítica de excitação (ω_c) em função da fração volumétrica de polímero (ϕ). Depreende-se deste gráfico que para valores pequenos de fração volumétrica, ou seja, para soluções diluídas a frequência crítica é muito superior àquela verificada para soluções concentradas. Fisicamente, tal observação é explicada levando-se em conta o fato de que para soluções diluídas o tempo de relaxação principal é consideravelmente menor do que em soluções concentradas, dado a pequena quantidade de polímero em solução. Em função disto, é necessário a aplicação de uma alta frequência de excitação para que a escala de tempo experimental (α_{esc}) seja da mesma ordem de grandeza que o tempo de relaxação do fluido (α_p) a fim de que a microestrutura do líquido possa interagir com o escoamento e, assim, possibilitar a alteração do comportamento reológico do material.

O resultado mostrado na figura (41) é condizente com a realidade física, já que a água pura (limite quando ϕ é zero) apresenta um tempo de relaxação extremamente pequeno $\mathcal{O}(10^{-13})_s$ (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989), o que implica em uma frequência de excitação absurdamente elevada para que fosse verificado o mínimo comportamento elástico para este material. No limite oposto, tem-se o tempo de relaxação de um sólido hookeano ($\phi = 1$) que tende a infinito, subentendendo uma frequência de excitação crítica extremamente pequena para que algum caráter dissipativo seja apreciável neste tipo de material.

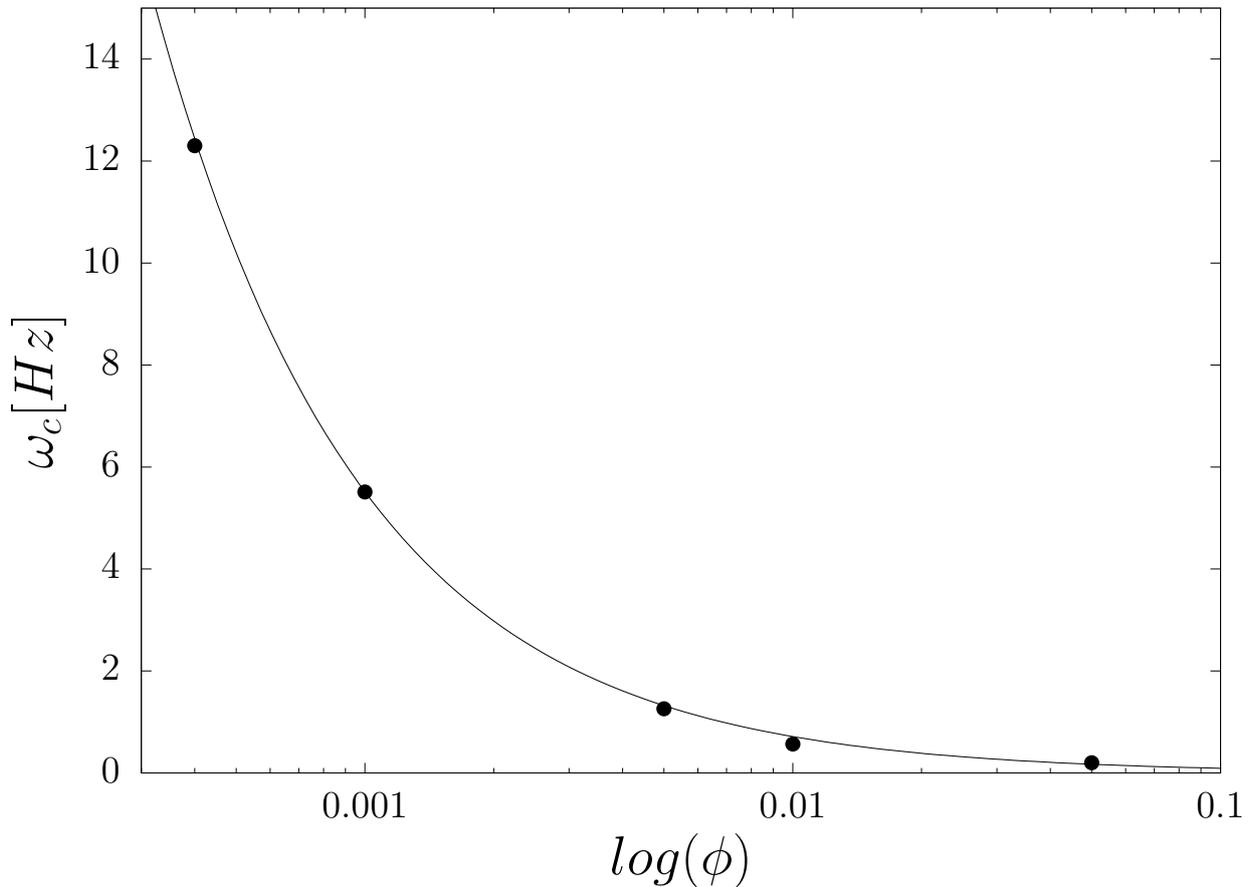


Figura 41 – Frequência de excitação crítica em função da fração volumétrica de polímero. A curva sólida é um ajuste dos dados experimentais a uma lei de potência do tipo $\omega_c = a\phi^b$, com $a = 0,012$ e $b = -0,888$.

7.3.3 Dependência da viscosidade relativa $\tilde{\eta}$ em relação à fração volumétrica de polímero ϕ em solução

Uma propriedade muito importante do fluido que pode ser avaliada através do cisalhamento oscilatório de pequena amplitude é a sua viscosidade efetiva (μ). Tal propriedade é avaliada a partir do módulo viscoso $\eta'(\omega)$ na condição limite de ausência de cisalhamento, ou seja quando a frequência de excitação tende a zero. Esta condição é expressa matematicamente por

$$\mu = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega). \quad (7.8)$$

Aplicando a metodologia supracitada aos dados experimentais, calcularam-se as viscosidades efetivas referentes a cada amostra de solução analisada. A tabela (10) apresenta os valores da viscosidade relativa, definida como o quociente entre a viscosidade efetiva da amostra e a viscosidade dinâmica da água a $20^\circ C$, para as diferentes frações volumétricas analisadas. A figura (42) apresenta os referidos dados de forma gráfica.

A figura (42) mostra que as amostras da solução de poliacrilamida analisadas podem ser divididas em duas classes em função de sua fração volumétrica de polímero. As

Tabela 10 – Viscosidade relativa - $\tilde{\eta}$ em função da fração volumétrica de polímero para a condição de frequência tendendo a zero. Note que $\tilde{\eta} = \mu/\eta_w$, em que η_w é a viscosidade da água a $20^\circ C$, $1,002 \times 10^{-3} Pa.s$.

| Amostra | Fração volumétrica ϕ | Viscosidade relativa - $\tilde{\eta}$ |
|---------|---------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 0,05 | $4,16 \times 10^5$ |
| 2 | 0,01 | $1,82 \times 10^4$ |
| 3 | 0,005 | $6,08 \times 10^3$ |
| 4 | 0,001 | $1,38 \times 10^2$ |
| 5 | 500 ppm | $1,15 \times 10^2$ |
| 6 | 400 | $8,03 \times 10^1$ |
| 7 | 300 | $4,69 \times 10^1$ |
| 8 | 200 | $3,12 \times 10^1$ |
| 9 | 100 | $1,79 \times 10^1$ |

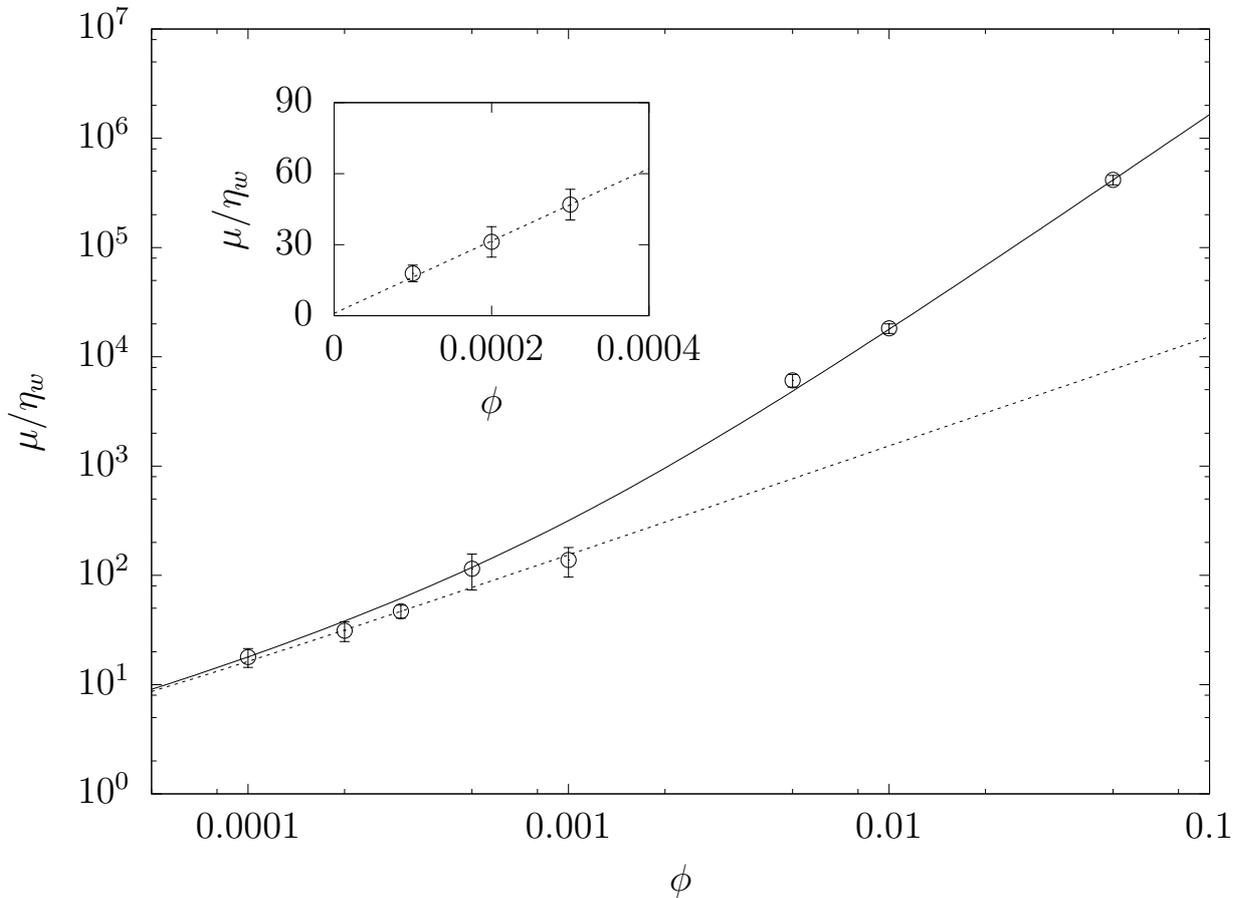


Figura 42 – Viscosidade relativa em função da fração volumétrica de polímero, com barras de erro experimental. linha tracejada ajustada pelo modelo da viscosidade de Einstein (EINSTEIN, 1905), $\mu/\eta_w = 1 + 1,53 \times 10^5 \phi$. Curva sólida ajustada pelo modelo de viscosidade de Batchelor-Green (BATCHELOR; GREEN, 1972), segundo uma série Virial em ϕ , $\mu/\eta_w = 1 + 1,53 \times 10^5 \phi + 1,63 \times 10^8 \phi^2$.

diluídas ($\phi \leq 0,001$), para as quais uma dependência linear entre a viscosidade relativa e fração volumétrica foi observada e as concentradas ($\phi > 0,001$), para as quais tal relação apresenta-se não-linear.

Os dados experimentais da viscosidade do polímero em função de ϕ no limite

diluído (i.e. $\phi \leq 0,001$) são muito bem descritos por uma expressão ordem $\mathcal{O}(\phi)$ similar a da teoria de Einstein para a viscosidade de uma suspensão diluída de esferas rígidas (EINSTEIN, 1905), dada por

$$\mu/\eta_w = 1 + c_1\phi, \quad (7.9)$$

em que c_1 é uma constante dependente do fluido. No caso das soluções de poliácridamida aniônica $c_1 = 1,53 \times 10^5$. Além disso, o comportamento não-linear mostrou-se compatível a teoria de segunda ordem de Batchelor e Green (1972) que já considera a influência das interações hidrodinâmicas envolvendo pares de partículas (i.e macromoléculas), sendo esta expressa matematicamente como uma expansão Virial de ordem $\mathcal{O}(\phi^2)$ da viscosidade efetiva,

$$\mu/\eta_w = 1 + c_1\phi + c_2\phi^2, \quad (7.10)$$

em que c_2 é também uma constante dependente do fluido, cujo valor, para as soluções analisadas é de $c_2 = 1,63 \times 10^8$. É importante salientar que a elevada ordem de grandeza dos constantes está intimamente associada ao fato de que a poliácridamida aniônica é um polímero de elevado peso molecular, sendo esta de aproximadamente $10^6 g/mol$.

A boa compatibilidade dos dados experimentais ao modelo da viscosidade de Einstein (1905) sugere, do ponto de vista físico, que as soluções diluídas podem ser entendidas como sistemas formados por grandes esferas randomicamente dispersas no fluido base, nas quais cada macromolécula do polímero é encapsulada. Além disso, considera-se que as esferas estão suficientemente distantes de forma a não interagirem hidrodinamicamente. No entanto, à medida que a fração volumétrica de polímero aumenta, as macromoléculas começam a interagir hidrodinamicamente, culminando na relação não-linear $\mathcal{O}(\phi^2)$ observada entre η e ϕ , aqui descrita pelo modelo de viscosidade de Batchelor-Green.

A constante c_1 do modelo da viscosidade de Einstein apresenta um caráter universal para o fluido em análise, o que significa que ela não se altera em função do tipo de escoamento a ele aplicado. Isto se deve ao fato de que neste modelo a interação hidrodinâmica entre as partículas constituintes da solução é desprezada, haja vista a grande distância entre estas resultante da condição de regime diluído. A constante c_2 , no entanto, é dependente do tipo de escoamento aplicado ao fluido, pois o modelo de Batchelor-Green considera as interações hidrodinâmicas entre pares de partículas. Em função disso, a tensão que uma dada partícula experimenta depende não só do escoamento em si, mas também da tensão gerada pelas outras partículas sobre ela, o que, por conseguinte, implica que a tensão depende da configuração das partículas. Dado que a configuração pode ser alterada pelo escoamento, conclui-se a tensão também o será, resultando no fato de que c_2 é intrínseca ao tipo de escoamento aplicado.

Em concentrações ainda mais elevadas, as macromoléculas começam a agregar (entrelaçamento), formando estruturas complexas, resultando em grandes valores de viscosidade. Este processo faz com que a relação entre a viscosidade e a fração volumétrica do polímero torne-se fortemente não linear.

7.4 Impulso de deformação isotérmico

7.4.1 Função relaxação de tensão

Realizaram-se ensaios experimentais em regime de transiente do tipo impulso de deformação (*Step-strain*) para as soluções poliméricas com as seguintes frações volumétricas de poli(acrilamida aniônica): 0,05, 0,01, 0,005, 0,001 e 400 ppm. Os experimentos seguiram o protocolo experimental definido na seção (5.4.5).

A partir da realização destes ensaios, obtiveram-se as funções relaxação de tensão $\Phi(s)$ para cada amostra em análise, as quais são adimensionalizadas levando-se em conta o tempo de relaxação principal do fluido α_p e a viscosidade da água η_w a $20^\circ C$, o que é feito da seguinte forma:

$$\tilde{\Phi}(\tilde{s}) = \frac{\Phi(s/\alpha_p)\alpha_p}{\eta_w} = \frac{\Phi(\tilde{s})\alpha_p}{\eta_w}, \quad (7.11)$$

em que $\tilde{\Phi}(\tilde{s})$ é a função relaxação de tensão adimensional e \tilde{s} o tempo adimensional.

Com base na análise dos dados experimentais coletados para a função relaxação de tensão adimensional, estudou-se a viabilidade de descrevê-la a partir do modelo de um fluido de Maxwell generalizado em sua forma adimensional. A equação deste modelo é determinada substituindo sua expressão dimensional, equação (4.27), na equação (7.11), da qual obtém-se que:

$$\tilde{\Phi}(\tilde{s}) = \frac{\Phi(s/\alpha_p)\alpha_p}{\eta_w} = \sum_{j=1}^N \frac{\tilde{\eta}_j}{\tilde{\alpha}_j} \exp(-\tilde{s}/\tilde{\alpha}_j), \quad (7.12)$$

definindo,

$$A_j = \frac{\tilde{\eta}_j}{\tilde{\alpha}_j}, \quad (7.13)$$

tem-se que:

$$\tilde{\Phi}(\tilde{s}) = \sum_{j=1}^N A_j \exp(-\tilde{s}/\tilde{\alpha}_j), \quad (7.14)$$

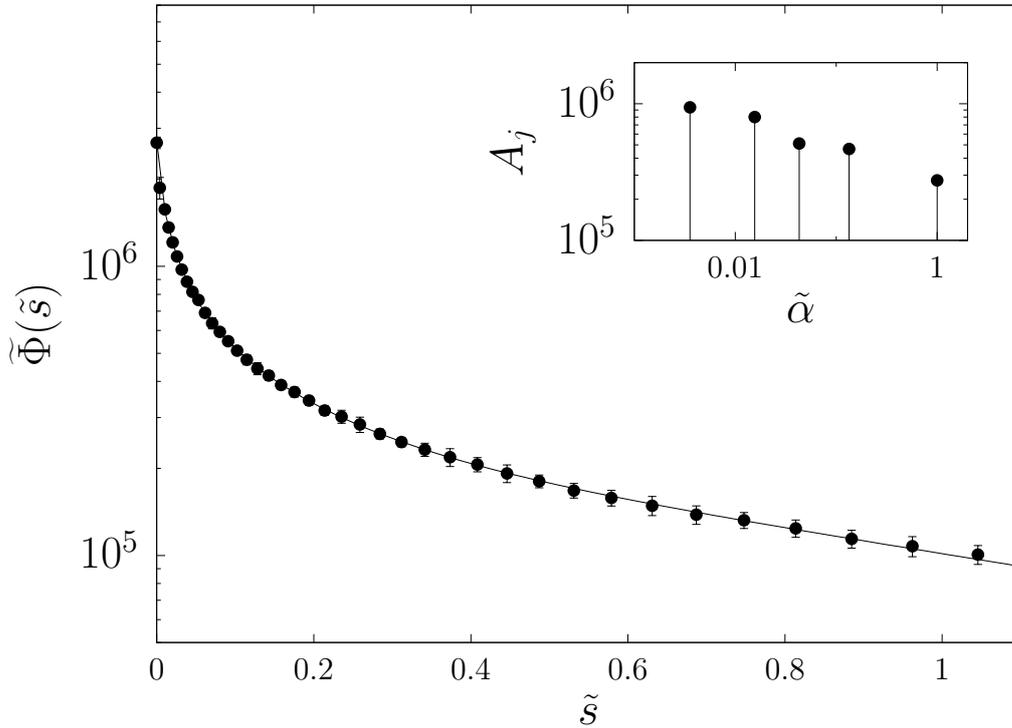
na qual $\tilde{\Phi}(\tilde{s})$ é a função relaxação de tensão adimensional para um fluido de Maxwell generalizado, A_j é a amplitude de tensão adimensional, \tilde{s} é o tempo adimensional e $\tilde{\alpha}_j$ é o tempo de relaxação adimensional associado ao j -ésimo elemento de Maxwell.

Como resultado desta análise, obtiveram-se os tempos de relaxação adimensionais $\tilde{\alpha}_j$ e as amplitudes de tensão adimensionais A_j a eles associadas, os quais estão dispostos na tabela (11).

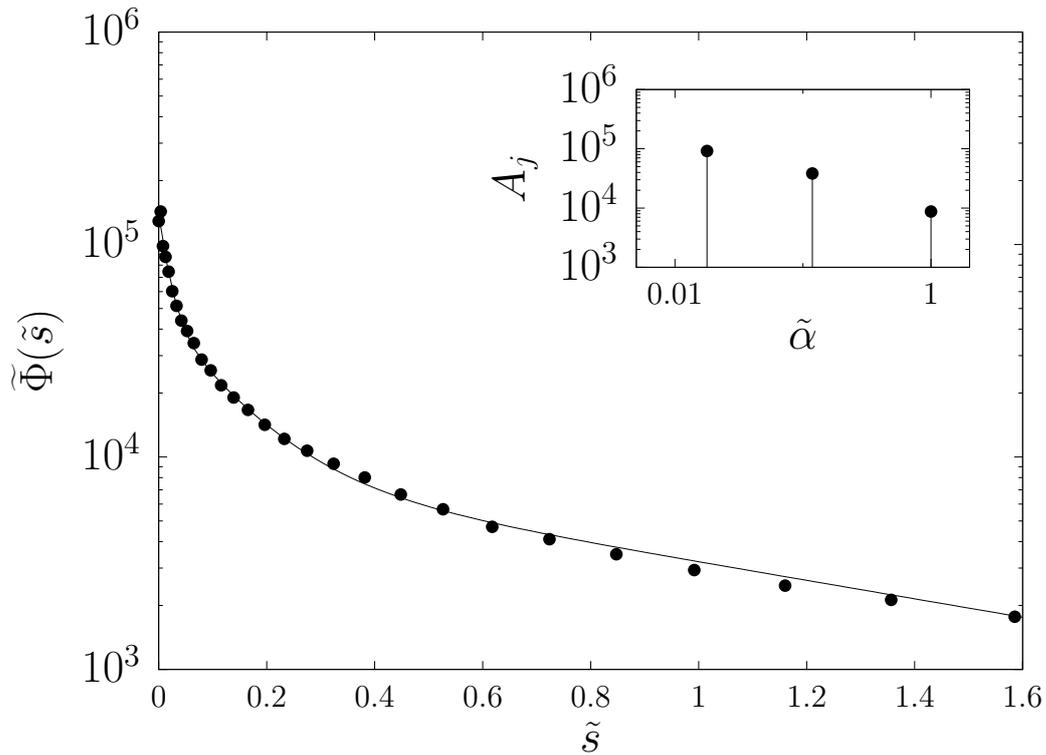
A figura (43) apresenta a função relaxação de tensão adimensional em função do tempo adimensional para as amostras de solução analisadas. Em cada gráfico há também um encarte que consiste no espectro de relaxação, sendo este uma representação gráfica da amplitude de tensão A_j associada a cada tempo de relaxação do fluido $\tilde{\alpha}_j$, ambos adimensionalizados.

Tabela 11 – Parâmetros obtidos na modelagem das soluções aquosas de PAMA como fluidos de Maxwell com memória complexa através do ensaio de *Step-strain*. Note que a amplitude de tensão adimensional é dada por $A_j = (\eta_j \alpha_p) / (\eta_w \alpha_j)$ e o j-ésimo tempo de relaxação adimensional por $\tilde{\alpha}_j = \alpha_j / \alpha_p$.

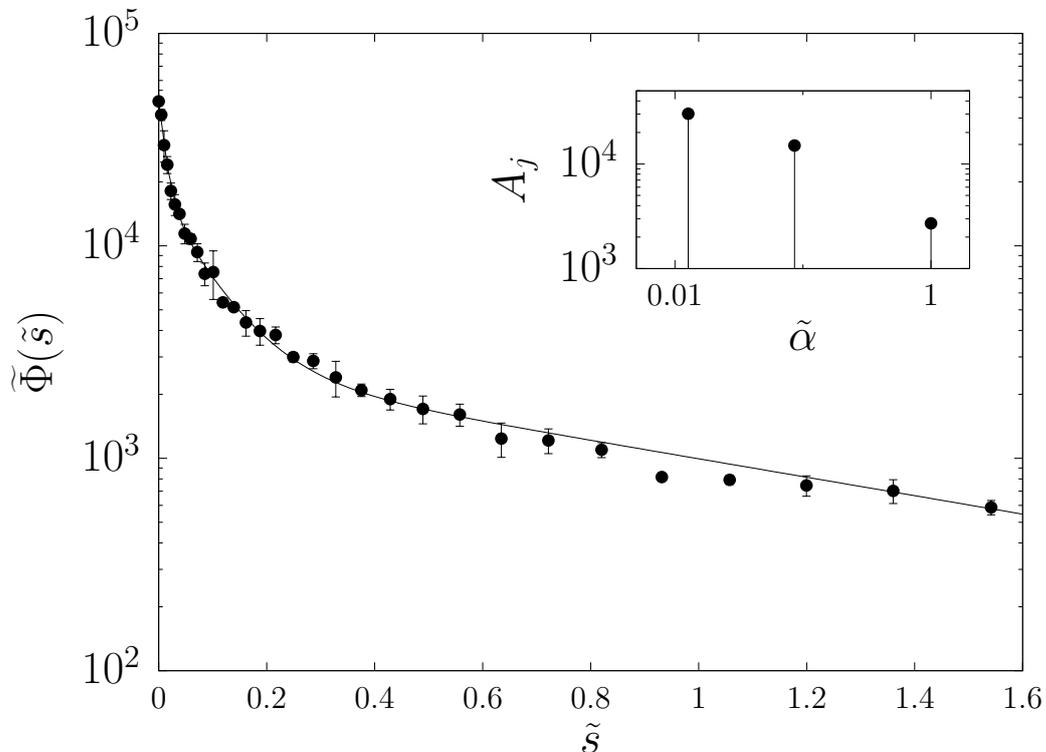
| Fração volumétrica de PAMA ϕ | Tempo de relaxação principal α_p [s] | Elemento de Maxwell (j) | A_j | $\tilde{\alpha}_j$ |
|-----------------------------------|---|-------------------------|--------------------|-----------------------|
| 0,05 | $4,35 \times 10^1$ | 1 | $9,42 \times 10^5$ | $3,56 \times 10^{-3}$ |
| | | 2 | $8,00 \times 10^5$ | $1,56 \times 10^{-2}$ |
| | | 3 | $5,12 \times 10^5$ | $4,29 \times 10^{-2}$ |
| | | 4 | $4,67 \times 10^5$ | $1,34 \times 10^{-1}$ |
| | | 5 | $2,75 \times 10^5$ | $1,00 \times 10^0$ |
| 0,01 | $3,25 \times 10^1$ | 1 | $9,17 \times 10^4$ | $1,78 \times 10^{-2}$ |
| | | 2 | $3,82 \times 10^4$ | $1,18 \times 10^{-1}$ |
| | | 3 | $8,72 \times 10^3$ | $1,00 \times 10^0$ |
| 0,005 | $2,70 \times 10^1$ | 1 | $3,02 \times 10^4$ | $1,27 \times 10^{-2}$ |
| | | 2 | $1,50 \times 10^4$ | $8,58 \times 10^{-2}$ |
| | | 3 | $2,70 \times 10^3$ | $1,00 \times 10^0$ |
| 0,001 | $9,01 \times 10^0$ | 1 | $2,62 \times 10^2$ | $4,91 \times 10^{-2}$ |
| | | 2 | $7,59 \times 10^1$ | $1,00 \times 10^0$ |
| 400 ppm | $2,13 \times 10^{-2}$ | 1 | $9,68 \times 10^2$ | $3,94 \times 10^{-1}$ |
| | | 2 | $1,90 \times 10^2$ | $1,00 \times 10^0$ |



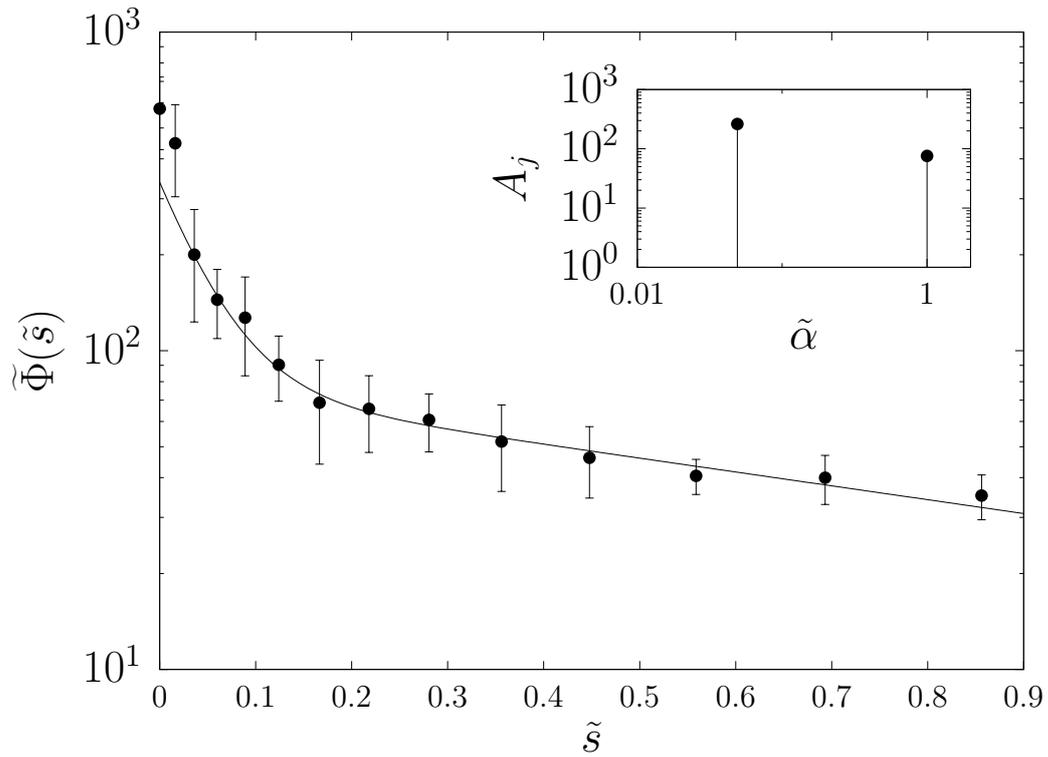
- (a) Função relaxação de tensão adimensional $\tilde{\Phi}(\tilde{s})$, em função de $\tilde{s} = s/\alpha_p = (t - t_0)/\alpha_p$ para a fração volumétrica de 0,05 de PAMA, com barras de erro experimental. Curva ajustada a partir do modelo de fluido de Maxwell com um espectro de tempos de relaxação a partir da equação $\tilde{\Phi}(\tilde{s}) = \sum_{j=1}^6 \tilde{\Phi}_j(\tilde{s}) = \sum_{j=1}^6 A_j \exp(-\tilde{s}/\tilde{\alpha}_j)$. As constantes obtidas do ajuste estão dispostas na tabela (11).



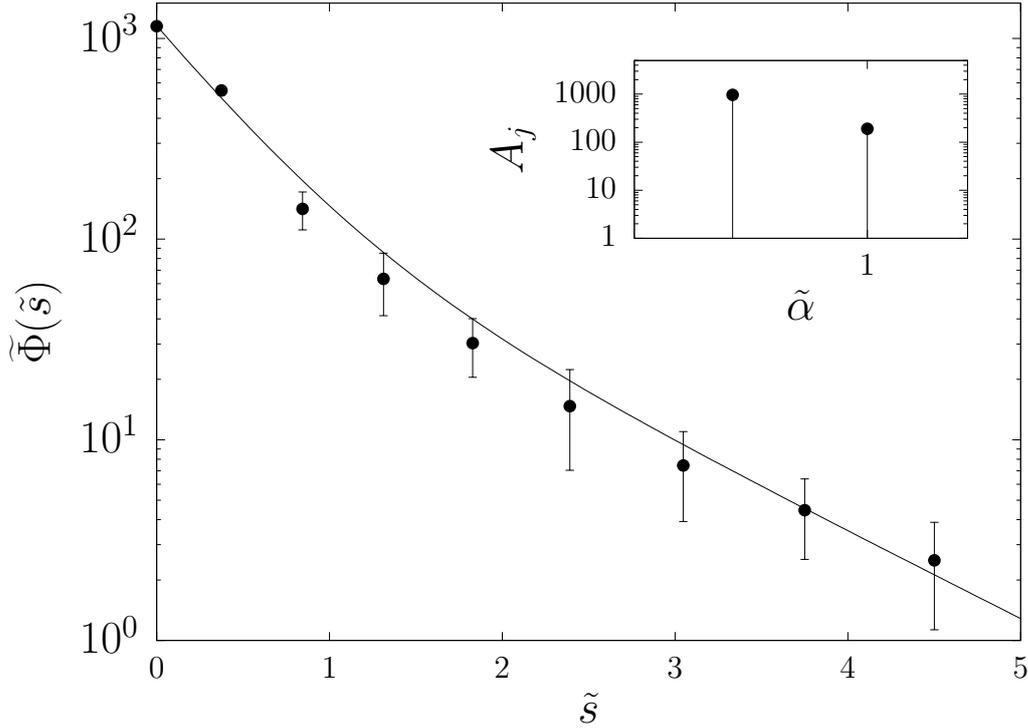
(b) Função relaxação de tensão adimensional $\tilde{\Phi}(\tilde{s})$, em função de $\tilde{s} = s/\alpha_p = (t - t_0)/\alpha_p$ para a fração volumétrica de 0,01 de PAMA, com barras de erro experimental. Curva ajustada a partir do modelo de fluido de Maxwell com um espectro de tempos de relaxação a partir da equação $\tilde{\Phi}(\tilde{s}) = \sum_{j=1}^3 \tilde{\Phi}_j(\tilde{s}) = \sum_{j=1}^3 A_j \exp(-\tilde{s}/\tilde{\alpha}_j)$. As constantes obtidas do ajuste estão dispostas na tabela (11).



(c) Função relaxação de tensão adimensional $\tilde{\Phi}(\tilde{s})$, em função de $\tilde{s} = s/\alpha_p = (t - t_0)/\alpha_p$ para a fração volumétrica de 0,005 de PAMA, com barras de erro experimental. Curva ajustada a partir do modelo de fluido de Maxwell com um espectro de tempos de relaxação a partir da equação $\tilde{\Phi}(\tilde{s}) = \sum_{j=1}^3 \tilde{\Phi}_j(\tilde{s}) = \sum_{j=1}^3 A_j \exp(-\tilde{s}/\tilde{\alpha}_j)$. As constantes obtidas do ajuste estão dispostas na tabela (11).



(d) Função relaxação de tensão adimensional $\tilde{\Phi}(\tilde{s})$, em função de $\tilde{s} = s/\alpha_p = (t - t_0)/\alpha_p$ para a fração volumétrica de 0,001 de PAMA, com barras de erro experimental. Curva ajustada a partir do modelo de fluido de Maxwell com um espectro de tempos de relaxação a partir da equação $\tilde{\Phi}(\tilde{s}) = \sum_{j=1}^2 \tilde{\Phi}(\tilde{s})_j = \sum_{j=1}^2 A_j \exp(-\tilde{s}/\tilde{\alpha}_j)$. As constantes obtidas do ajuste estão dispostas na tabela (11).



(e) Função relaxação de tensão adimensional $\tilde{\Phi}(\tilde{s})$, em função de $\tilde{s} = s/\alpha_p = (t - t_0)/\alpha_p$ para a fração volumétrica de 400ppm de PAMA, com barras de erro experimental. Curva ajustada a partir do modelo de fluido de Maxwell com um espectro de tempos de relaxação a partir da equação $\tilde{\Phi}(\tilde{s}) = \sum_{j=1}^2 \tilde{\Phi}(\tilde{s})_j = \sum_{j=1}^2 A_j \exp(-\tilde{s}/\tilde{\alpha}_j)$. As constantes obtidas do ajuste estão dispostas na tabela (11).

Figura 43 – Função relaxação de tensão adimensional $\tilde{\Phi}(\tilde{s})$ em função do tempo adimensional $\tilde{s} = (t - t_0)/\alpha_p$ e espectro de relaxação para soluções aquosas com diferentes frações volumétricas de PAMA.

É imediato dos gráficos mostrados na figura (43) que a tensão relaxa muito mais rapidamente quanto menor é a fração volumétrica de polímero na solução. Esta observação é perfeitamente adequada aos modelos teóricos, dado que uma maior concentração de soluto implica em uma solução com características elásticas mais pronunciadas, o que se relaciona ao fato de que as cadeias poliméricas interagem mais efetivamente em soluções concentradas, formando estruturas muito complexas que apresentam uma grande capacidade de se deformarem quando uma taxa de cisalhamento externa é aplicada. Além disso, tais estruturas tendem a retornar à sua configuração inicial na ausência de escoamento.

Em adição a isto, depreende-se da figura (43) tais estruturas defasam a relaxação da tensão, a qual passa a não ser mais instantânea e, portanto, diz-se que a microestrutura polimérica da solução injeta elasticidade neste sistema, fazendo com que o fluido passe a apresentar memória.

Uma maneira interessante de se verificar a contribuição de cada elemento de Maxwell sobre a relaxação total da tensão resultante da deformação angular inicial aplicada a uma determinada amostra de solução durante o ensaio de impulso de deformação (*step-strain*), é plotando seu o espectro de relaxação. Este gráfico é obtido dispondo a am-

plitude de tensão η_j/α_j em função do tempo de relaxação para cada elemento de Maxwell. Este procedimento foi realizado para as amostras em análise, sendo mostrado nos encartes dos gráficos da figura (43).

É importante notar dos encartes da figura (43), que a partir deles pode-se depreender o número de tempos de relaxação verificados para cada fração volumétrica de polímero analisada. Bird, Armstrong e Hassager (1987) afirmam que os tempos de relaxação estão intimamente ligados aos mecanismos físicos de interação entre as macromoléculas das soluções, já que deles advém o processo de relaxação da tensão.

Além disso, desta análise percebe-se que existem modos principais de relaxação e outros não tão importantes, já que a amplitude de tensão se distribui de forma desigual entre os modos. O tempo de relaxação principal é definido como o maior tempo de relaxação, representando o mecanismo principal de interação entre as macromoléculas. Ao fim deste tempo característico, uma parte significativa da tensão terá relaxado. A ele se seguem diversos outros tempos de relaxação secundários, aos quais está associado o término do processo de relaxação da tensão, ou seja, o retorno do material a sua condição não deformada.

7.5 Estratégias de verificação da condição de viscoelasticidade linear

Além da invariância do módulo elástico (G') quando submetido a uma rampa de deformação angular, discutido na seção (7.3.1), pode-se avaliar a adequação do regime de escoamento aplicado ao regime de viscoelasticidade linear através das relações de Kramers-Kronig (K-K) e do cálculo dos módulos viscoelásticos em função da frequência a partir da transformada de Fourier complexa da função relaxação de tensões.

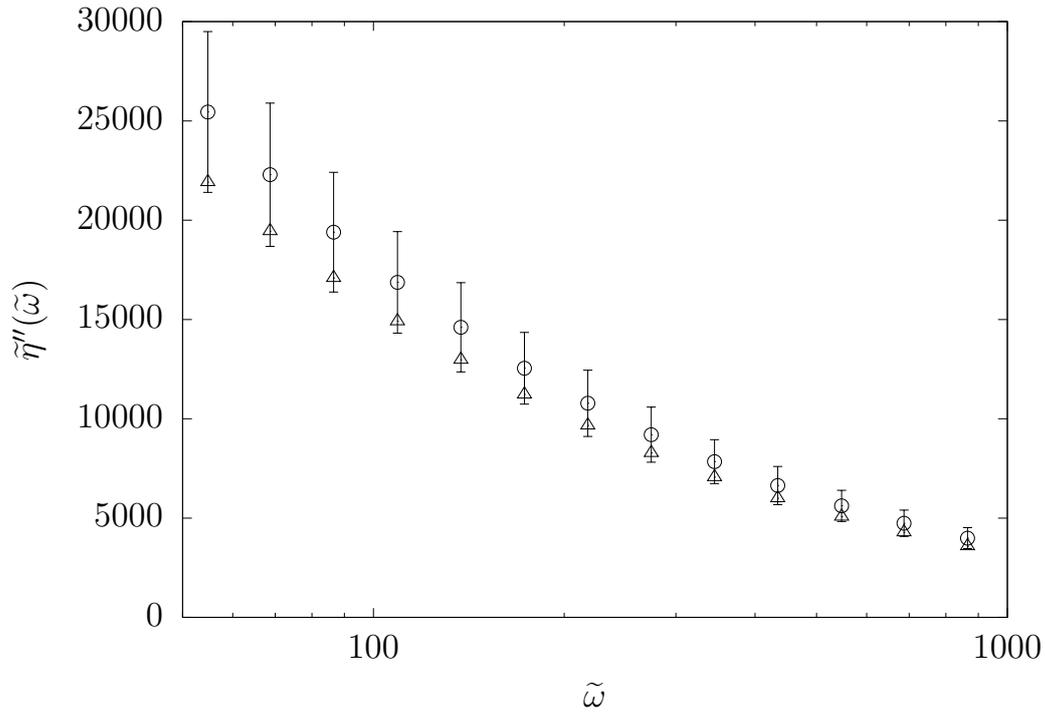
Implementou-se um algoritmo em *Matlab* a fim de obter, a partir das relações K-K, O módulo de armazenamento adimensional $\tilde{\eta}''(\tilde{\omega})$, a partir dos dados experimentais obtidos para o módulo viscoso adimensional $\tilde{\eta}'(\tilde{\omega})$ nos experimentos de cisalhamento oscilatório em pequena amplitude (isotérmico).

As relações K-K em sua forma adimensional são obtidas a partir da adimensionalização das equações (4.60 e 4.61) :

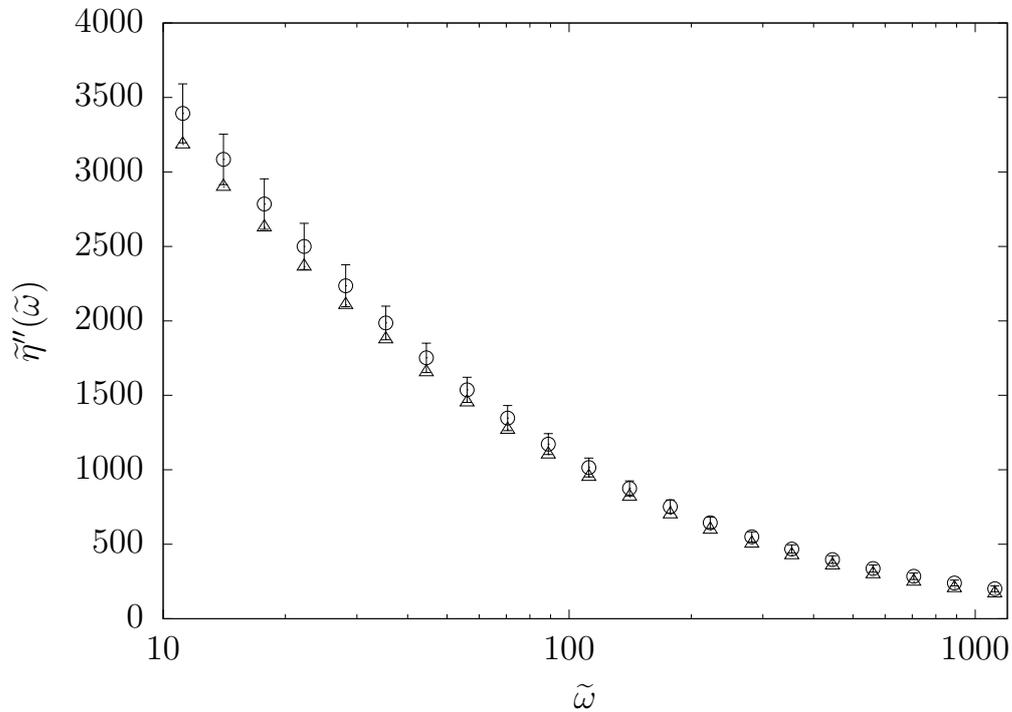
$$\tilde{\eta}'(\tilde{\omega}) - \tilde{\eta}'(\infty) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\tilde{x}\tilde{\eta}''(\tilde{x}) - \tilde{\omega}\tilde{\eta}''(\tilde{\omega})}{\tilde{x}^2 - \tilde{\omega}^2} d\tilde{x}, \quad (7.15)$$

$$\tilde{\eta}''(\tilde{\omega}) = \frac{2\tilde{\omega}}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\tilde{\eta}'(\tilde{x}) - \tilde{\eta}'(\tilde{\omega})}{\tilde{x}^2 - \tilde{\omega}^2} d\tilde{x}, \quad (7.16)$$

em que $\tilde{\eta}'(\tilde{\omega}) = \eta'(\tilde{\omega})/\eta_w$ é o módulo viscoso adimensional, $\tilde{\eta}''(\tilde{\omega}) = \eta''(\tilde{\omega})/\eta_w$ é o módulo elástico adimensional, $\tilde{\omega} = \omega\alpha_p$ é a frequência angular adimensional, e $\tilde{x} = x\alpha_p$ é uma variável muda de integração.



(a) $\triangle - \tilde{\eta}''(\tilde{\omega})$ calculado a partir de $\circ - \tilde{\eta}'(\tilde{\omega})$ obtido experimentalmente para $\phi = 0,05$, com barras de erro experimental. Cálculos realizados a partir da seguinte relação K-K: $\tilde{\eta}''(\tilde{\omega}) = \frac{2\tilde{\omega}}{\pi} \int_0^\infty \frac{\tilde{\eta}'(\tilde{x}) - \tilde{\eta}'(\tilde{\omega})}{\tilde{x}^2 - \tilde{\omega}^2} d\tilde{x}$.



(b)

Figura 44 – $\triangle - \tilde{\eta}''(\tilde{\omega})$ calculado a partir de $\circ - \tilde{\eta}'(\tilde{\omega})$ obtido experimentalmente para as amostras das soluções aquosas de PAMA nas frações volumétricas de (a) - $\phi = 0,05$ e (b) - $\phi = 0,01$, com barras de erro. Cálculos realizados a partir da seguinte relação K-K: $\tilde{\eta}''(\tilde{\omega}) = \frac{2\tilde{\omega}}{\pi} \int_0^\infty \frac{\tilde{\eta}'(\tilde{x}) - \tilde{\eta}'(\tilde{\omega})}{\tilde{x}^2 - \tilde{\omega}^2} d\tilde{x}$.

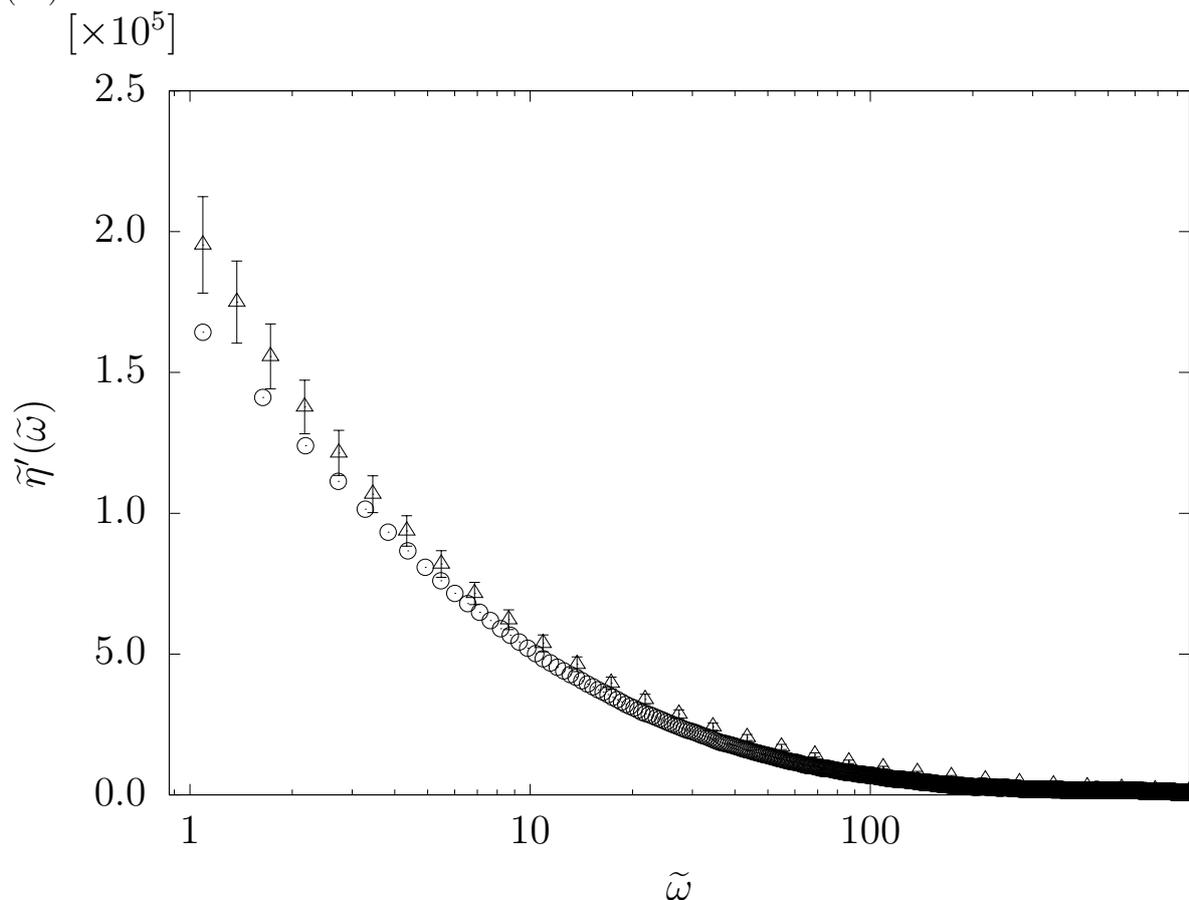
Da figura (44), percebe-se que as relações K-K se aplicaram relativamente bem aos dados coletados, mostrando que o cisalhamento oscilatório aplicado operou em regime de viscoelasticidade linear. A diferença avaliada entre as duas abordagens se deve ao método numérico utilizado para computar as integrações impróprias definidas pelas relações de Kramers-Kronig, o qual, para apresentar uma precisão maior necessita de uma grande quantidade de pontos experimentais, implicando em experimentos de muito longa duração.

Mostrou-se na seção (4.2.5) que o módulo viscoso $\eta'(\omega)$ e o de armazenamento $\eta''(\omega)$, podem ser calculados, respectivamente, a partir da transformada de Fourier cosseno, equação (4.55), e seno, equação(4.56), da função relaxação de tensão $\Phi(s)$. Tais equações em sua forma adimensionalizada são expressas por:

$$\tilde{\eta}'(\tilde{\omega}) = \int_{-\infty}^t \tilde{\Phi}(\tilde{s}) \cos(\tilde{\omega}\tilde{s})d\tilde{s} \quad (7.17)$$

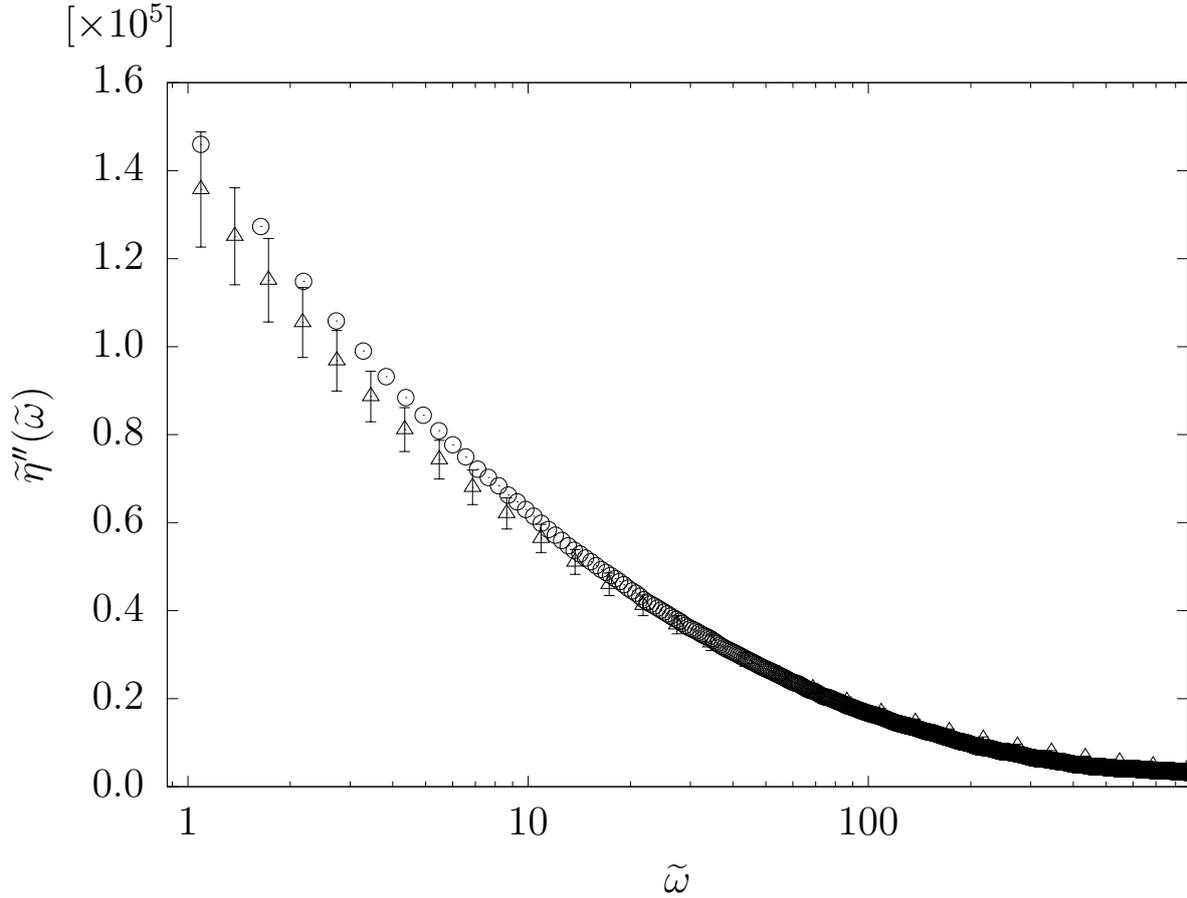
$$\tilde{\eta}''(\tilde{\omega}) = \int_{-\infty}^t \tilde{\Phi}(\tilde{s}) \sin(\tilde{\omega}\tilde{s})d\tilde{s}. \quad (7.18)$$

Aplicando esta técnica calcularam-se os dois módulos supracitados, através de um código de transformada rápida de Fourier (FFT¹) que gerou os resultados apresentados na figura (45).



(a) ○ – $\tilde{\eta}'(\tilde{\omega})$ calculado a partir da transformada de Fourier cosseno de $\Phi(\tilde{s})$, $\tilde{\eta}'(\tilde{\omega}) = \int_{-\infty}^t \tilde{\Phi}(\tilde{s}) \cos(\tilde{\omega}\tilde{s})d\tilde{s}$, e △ – $\tilde{\eta}'(\tilde{\omega})$ obtido experimentalmente, para $\phi = 0,05$, com barras de erro experimentais.

¹ Tradução livre do termo em língua inglesa *Fast Fourier Transform*.



(b) \circ - $\tilde{\eta}''(\tilde{\omega})$ calculado a partir da transformada de Fourier seno de $\Phi(\tilde{s})$, $\tilde{\eta}''(\tilde{\omega}) = \int_{-\infty}^t \tilde{\Phi}(\tilde{s}) \sin(\tilde{\omega}\tilde{s}) d\tilde{s}$, e \triangle - $\tilde{\eta}''(\tilde{\omega})$ obtido experimentalmente, para $\phi = 0,05$, com barras de erro experimentais.

Figura 45 - (a) - $\tilde{\eta}'(\tilde{\omega})$ e (b) - $\tilde{\eta}''(\tilde{\omega})$ calculados, respectivamente, através das transformadas de Fourier cosseno e seno da função relaxação de tensão adimensional $\tilde{\Phi}(\tilde{s})$.

O processo foi realizado para a fração volumétrica de 0,05, em virtude dos dados coletados para a função relaxação $\Phi(s)$ para esta concentração apresentarem-se em maior número, dado que sua alta característica elástica, resultante de sua complexa microestrutura polimérica, implica em uma lenta relaxação de tensão. Como já foi dito, é necessário um grande número de pontos experimentais para que o erro associado ao método numérico seja mitigado. Analisando a figura (45), percebe-se que os módulos calculados a partir da transformada de Fourier fornecem um resultado muito consistente com os dados experimentais, principalmente para as regiões de alta frequência, corroborando a tese de que o escoamento utilizado operava em regime de viscoelasticidade linear.

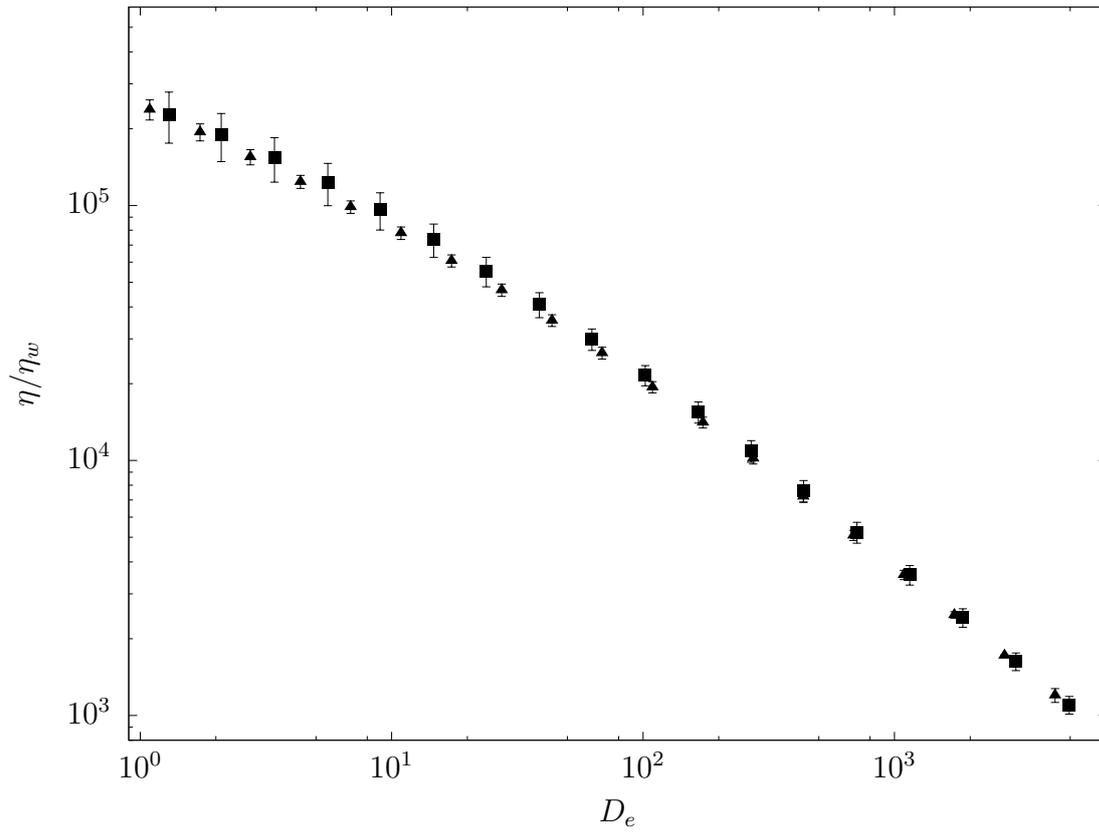
7.6 Comparações entre os resultados obtidos pelo cisalhamento simples permanente e o oscilatório através da regra de Cox-Merz

Neste trabalho, grande parte das análises que serão apresentadas nas seções que se seguem serão baseadas na possibilidade de obterem-se, a partir de dados coletados em experimentos de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude, funções materiais normalmente associadas a escoamentos em regime de cisalhamento simples permanente.

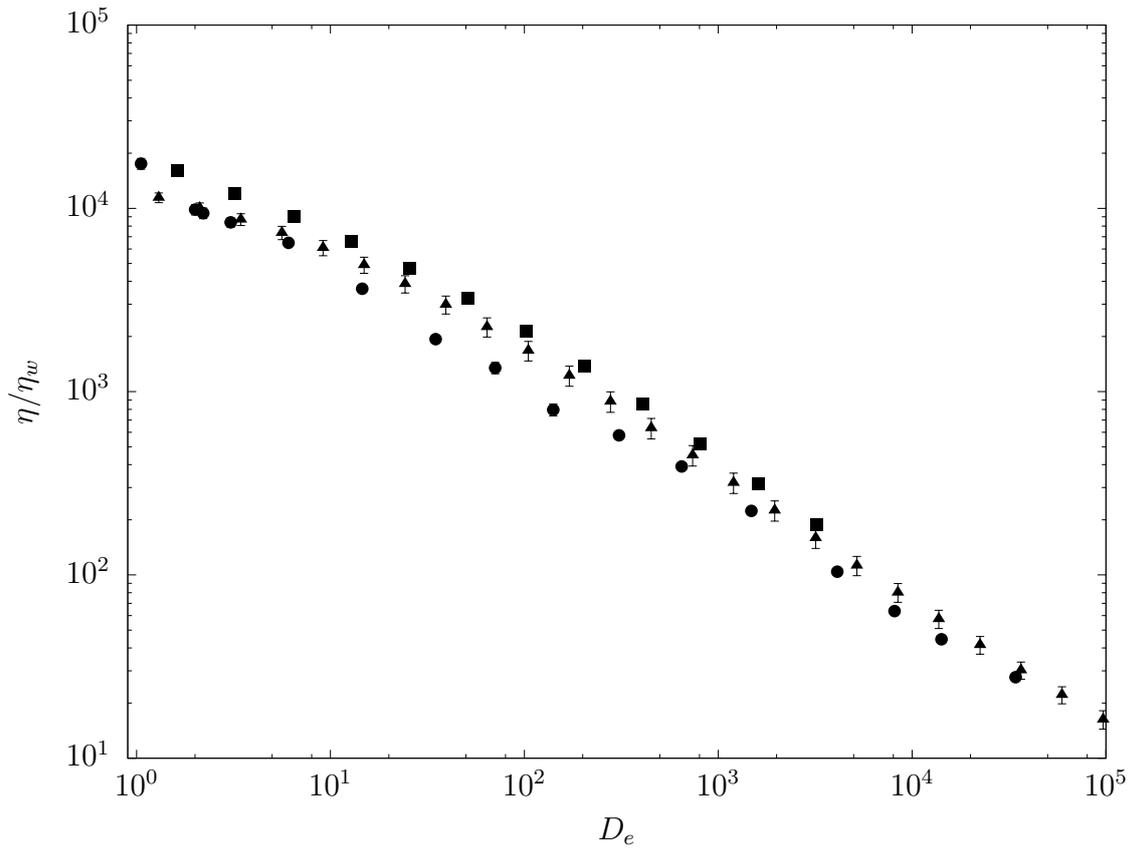
Conforme foi discutido na seção (3.5), no regime viscoelástico linear tal compatibilização é possível a partir da regra de Cox-Merz (COX; MERZ, 1959), embora dependa do fluido em análise, funcionando com maior efetividade para alguns tipos de soluções poliméricas do que para outras. É necessário portanto, verificar a aplicabilidade desta regra às diferentes soluções aquosas de poliacrilamida aniônica em estudo neste trabalho.

É interessante notar que funções materiais como a primeira diferença de tensões normais N_1 e a viscosidade efetiva μ são muito complicadas de se obter a partir de medidas diretas em experimentos realizados em regime de cisalhamento simples permanente, mas através da relação de Cox-Merz podem ser facilmente obtidas a partir das funções materiais derivadas de análises experimentais em regime de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude, como discutido por Bird, Armstrong e Hassager (1987).

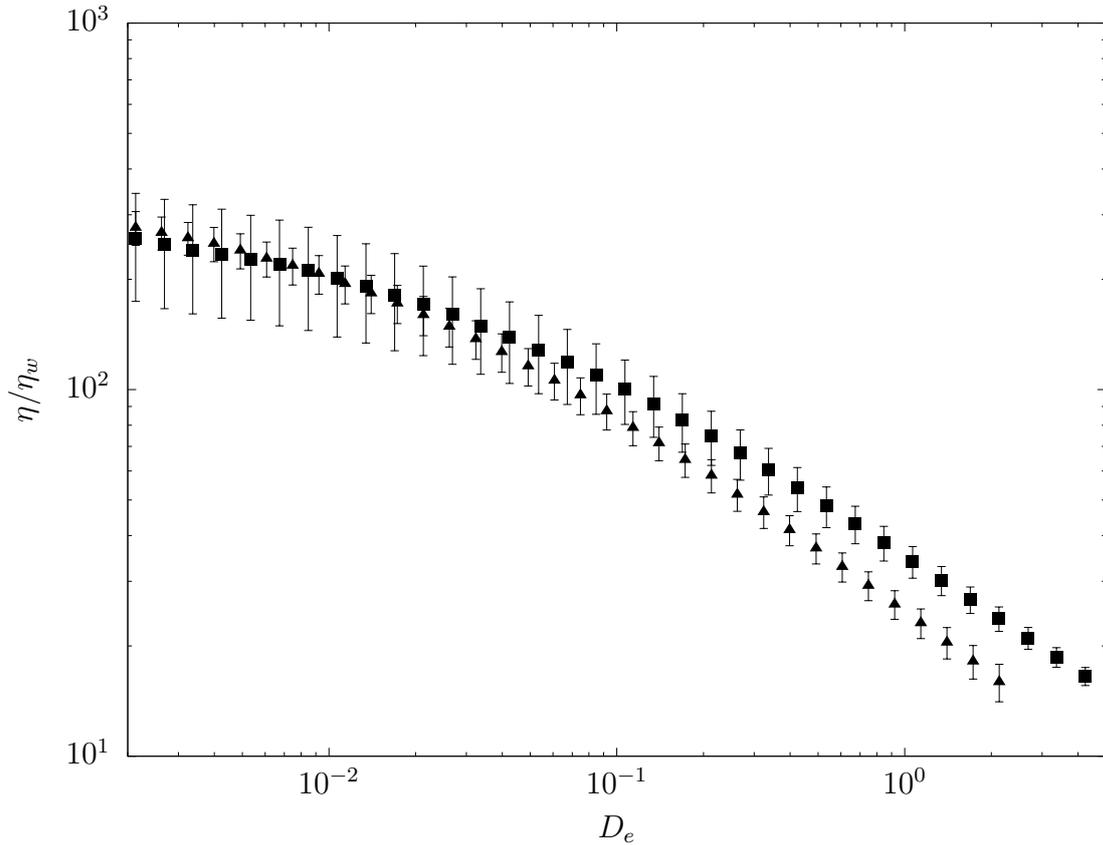
A figura (46) apresenta o comportamento da viscosidade relativa obtida através do cisalhamento simples permanente e do módulo da viscosidade complexa obtido do cisalhamento oscilatório de pequena amplitude, ambos em função do número de Deborah De , para três frações volumétricas distintas: (a) $\phi = 0,05$, (b) $\phi = 0,01$ e (c) $\phi = 400$ ppm. Note que nos gráficos da figura (46) o número de Deborah De é definido como a taxa de cisalhamento adimensional, a qual é definida para o cisalhamento simples permanente como $De = \tilde{\gamma} = \dot{\gamma}\alpha_p$ e para o oscilatório de pequena amplitude como $De = \tilde{\gamma} = \dot{\gamma}\alpha_p = \omega\gamma_0\alpha_p$.



(a) $\phi = 0,05$: ■ - Cisalhamento oscilatório, ▲ - Cisalhamento simples. ($\eta_w = 1,002 \times 10^{-3} Pa.s$ e $\alpha_p = 43,38s$)



(b) $\phi = 0,01$: ■ - Cisalhamento oscilatório, ▲ - Cisalhamento simples entre discos paralelos, ● - Cisalhamento quadrático em tubo capilar (SINZATO; CUNHA, 2017). ($\eta_w = 1,002 \times 10^{-3} Pa.s$ e $\alpha_p = 32,35s$).



(c) $\phi = 400\text{ppm}$: ■ - Cisalhamento oscilatório, ▲ - Cisalhamento simples entre discos paralelos. ($\eta_w = 1,002 \times 10^{-3} \text{Pa.s}$ e $\alpha_p = 0,02\text{s}$).

Figura 46 – Viscosidade relativa (η/η_0) em função do número de Deborah D_e para para diferentes frações volumétricas de polímero, com barras de erro experimental

Depreende-se dos gráficos da figura (46) que em toda a gama de frações volumétricas analisadas, há uma boa compatibilidade entre os valores de $\eta(De)$ e $|\eta_c| = \sqrt{(\eta'(De))^2 + (\eta''(De))^2}$, em regiões de pequenos De , nas quais é verificado o regime viscoelástico linear. Em função disto, é razoável considerar a aplicabilidade da regra de Cox-Merz para as soluções em estudo.

A figura 46b apresenta, além dos resultados obtidos em cisalhamento oscilatório de pequena amplitude e em cisalhamento simples permanente, o dados experimentais obtidos por (SINZATO; CUNHA, 2017) para a viscosidade em função da solução de poliacrilamida aniônica $\phi = 0,01$ em um escoamento em tubo capilar. Depreende-se da comparação dos resultados que a descrição da variação da viscosidade do fluido em função da taxa de cisalhamento mostrou-se aproximadamente similar apesar dos três diferentes métodos de análise experimental utilizados.

Além disso, os gráficos da figura (46) mostram uma adequação mais efetiva á regra de Cox-Merz das soluções com maior fração volumétrica de polímero. Este fato está relacionado à maior imprecisão da medida do torque pelo reômetro em testes nos quais fluidos de baixa viscosidade são submetidos a baixas frequências e pequenas amplitudes de oscilação.

7.7 Primeira diferença de tensões normais N_1 no limite de pequenos De

A primeira diferença de tensões normais foi calculada a partir dos dados experimentais obtidos para o módulo elástico adimensional $\tilde{G}'(\tilde{\omega})$ através da regra de Cox-Merz (COX; MERZ, 1959). A referida regra afirma que em um regime de viscoelasticidade linear em pequenas frequências existe uma compatibilidade entre a primeira diferença de tensões normais N_1 que seria obtida a partir de um experimento em regime de cisalhamento simples permanente e o módulo elástico, obtido através de experimentos em regime de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude. Tal relação é definida da seguinte forma:

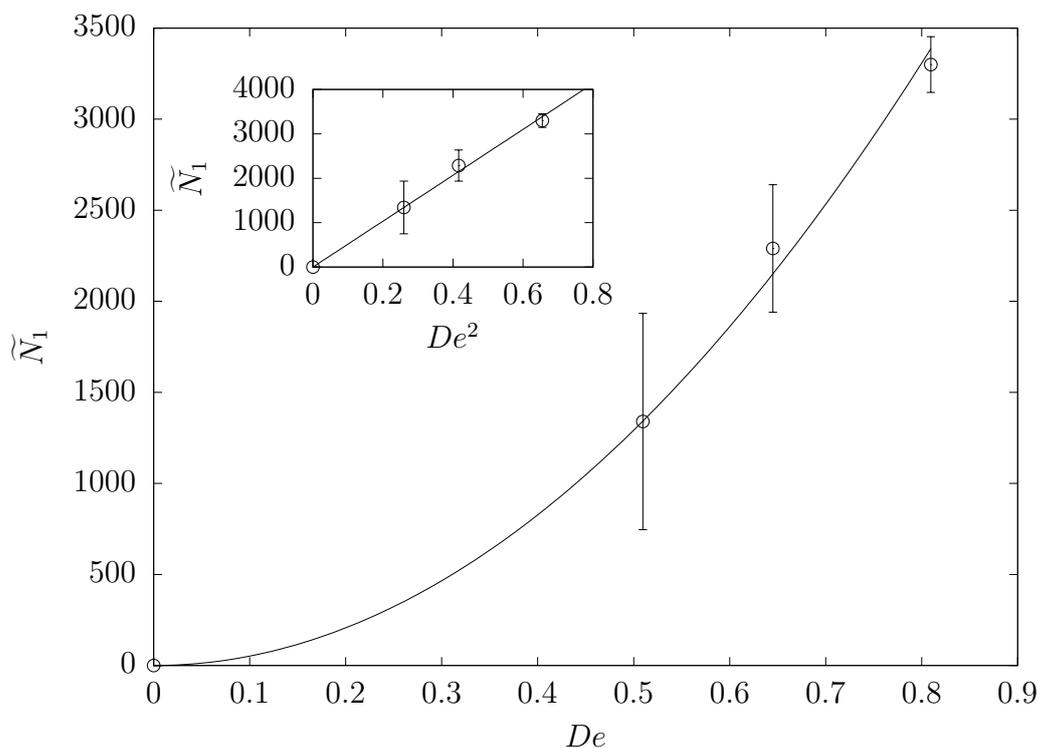
$$N_1(\dot{\gamma}) = 2G'(\omega) \quad (7.19)$$

em que a taxa de cisalhamento é dada por $\dot{\gamma} = \gamma\omega$, na qual γ é a deformação angular. Em termos de parâmetros adimensionais, a equação (7.19) é escrita da seguinte forma:

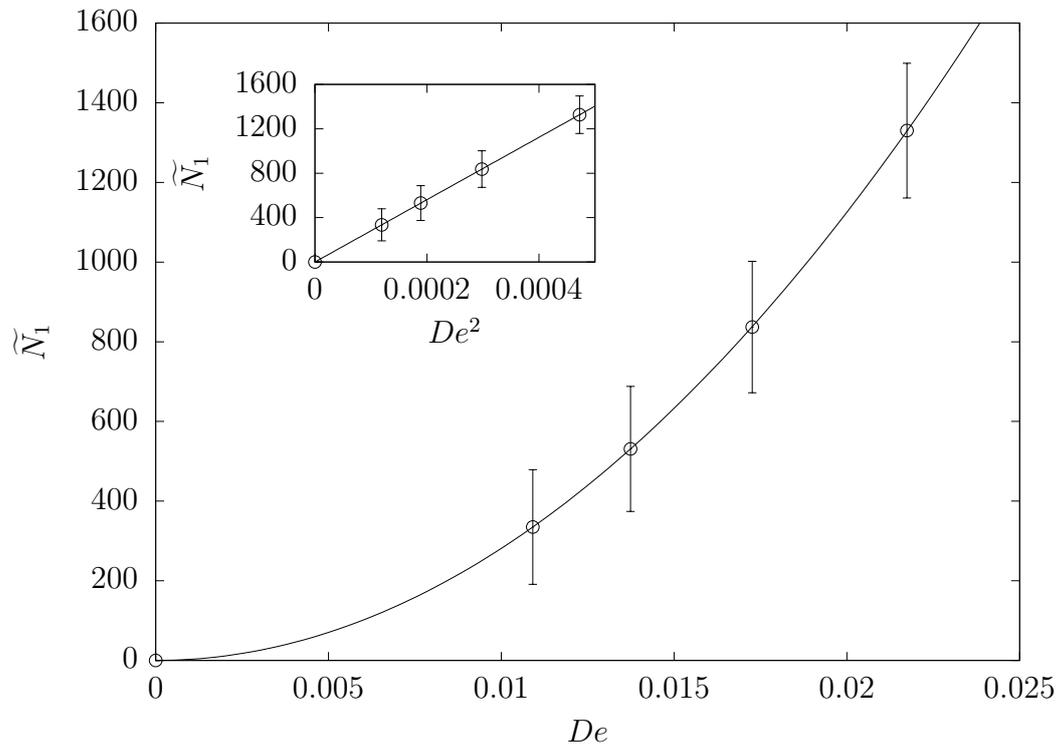
$$\tilde{N}_1(De) = 2\tilde{G}'(\tilde{\omega}), \quad (7.20)$$

na qual $De = \tilde{\gamma} = \dot{\gamma}\alpha_p$, $\tilde{\omega} = \omega\alpha_p$, $\tilde{N}_1(De) = N_1(De)\alpha_p/\eta_w$ e $\tilde{G}'(\tilde{\omega}) = G'(\tilde{\omega})\alpha_p/\eta_w$. α_p é o tempo de relaxação principal do fluido e η_w a viscosidade da água a $25^\circ C$, $1,002 \times 10^{-3} Pa.s$.

A figura (47) mostra a primeira diferença de tensões normais N_1 obtida pelo procedimento detalhado acima para as soluções com $\phi = 0,05$, $\phi = 0,01$ e $\phi = 400ppm$.



(a)



(b)

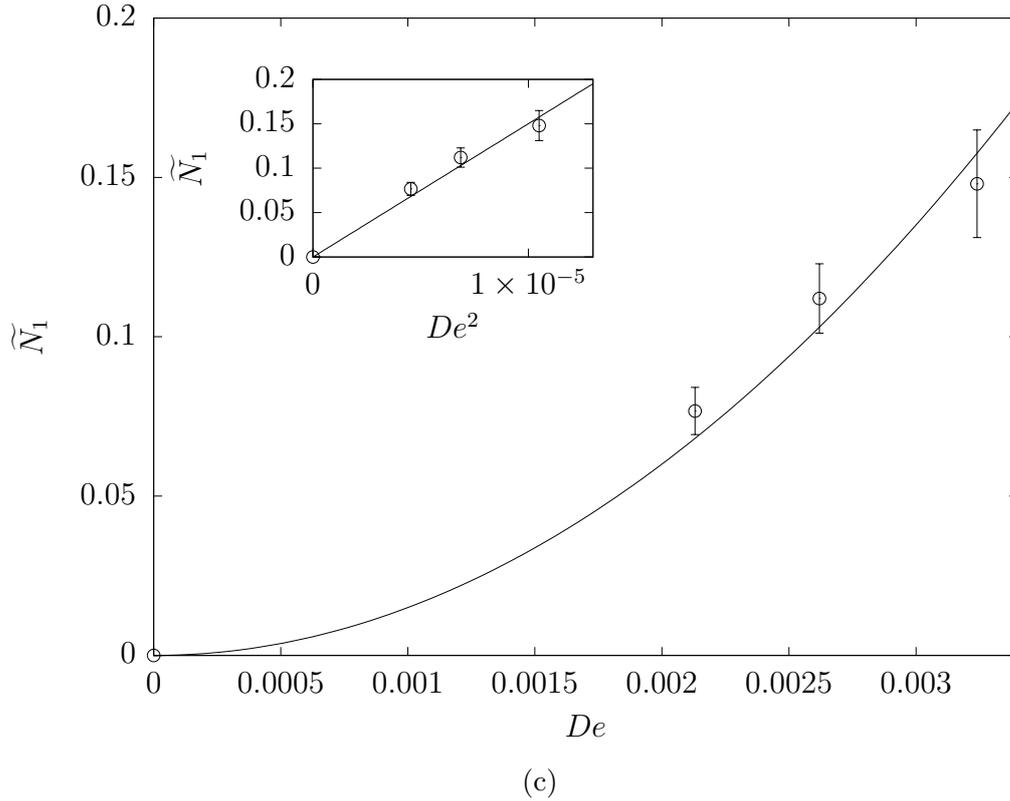


Figura 47 – Primeira diferença de tensões normais \tilde{N}_1 em função do número de Deborah De para (a) $\phi = 0,05$, (b) $\phi = 0,01$ e (c) $\phi = 400$ ppm, com barras de erro experimental. As curvas sólidas representam um ajuste dos dados experimentais por um polinômio do segundo grau, $\tilde{N}_1(De) = k(De)^2$. Os valores da constante k são (a) $k = 2,81 \times 10^6$, (b) $5,17 \times 10^3$ (c) $k = 1,50 \times 10^4$. Nas inserções é mostrado a dependência de \tilde{N}_1 de De^2 , com barras de erro. As linhas sólidas representam ajustes dos dados experimentais obtidos por regressão linear, $\tilde{N}_1(De^2) = c(De^2)$. As constantes c são (a) $c = 2.81 \times 10^6$, (b) $5,17 \times 10^3$ (c) $c = 1.50 \times 10^4$.

Os gráficos da figura (47) mostram que primeira diferença de tensões normais é maior para soluções mais concentradas. Tal constatação é entendida com base no fato de que um fração volumétrica maior de polímero em solução introduz características elásticas mais intensas neste sistema. Além disso, uma maior quantidade de macromoléculas gera uma anisotropia de tensões mais acentuada haja vista que a tendência à relaxação das macromoléculas se opõe de forma mais forte á inércia do escoamento que tenta alinhá-las com as linhas de corrente.

A partir dos gráficos da figura (47), percebe-se que para as três frações volumétricas analisadas \tilde{N}_1 apresenta uma dependência quadrática de De . No encarte é mostrada a dependência linear da primeira diferença de tensões normais em relação a De^2 , a qual foi prevista analiticamente por Cunha, Salas e Oliveira (2005) a partir de uma análise assintótica de um modelo Dumbell-FENE (RALLISON; HINCH, 1988) para soluções poliméricas aquosas diluídas.

7.8 Variação da viscosidade relativa $\eta(\dot{\gamma})$ em função da temperatura (T)

Realizaram-se ensaios experimentais de acordo com o método definido no final da seção (5.4.2) a fim de avaliar a dependência da viscosidade aparente das soluções de Poliacrilamida aniônica em relação à temperatura. Ao contrário das soluções de Poloxamer, que apresentam um comportamento anômalo, as soluções de PAMA apresentaram o comportamento padrão de líquidos, caracterizado por um decréscimo exponencial daquela propriedade em função de um aumento deste parâmetro, que pode ser muito bem modelado através da fórmula de Arrhenius, equação (5.37).

A figura (48) apresenta o resultado obtido para a solução de PAMA na concentração de 1%, submetida a uma taxa de cisalhamento de 50 s^{-1} e rampa de temperatura com taxa de aquecimento linear de $1^\circ/\text{min}$ entre 20 e 50°C .

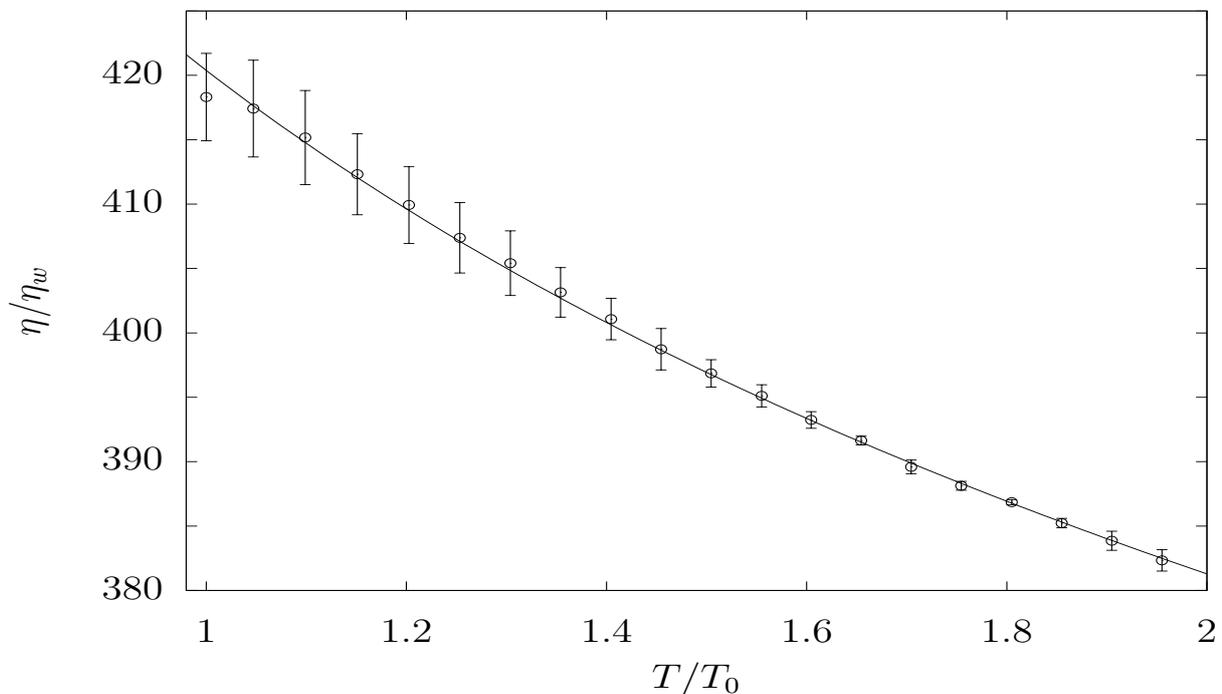


Figura 48 – Viscosidade relativa em função da temperatura adimensional para a solução com $\phi = 0,01$, com barras de erro experimental ($T_0 = 25^\circ\text{C}$). A curva sólida é obtida através do ajuste da fórmula de Arrhenius (5.37) aos dados experimentais. As seguintes constantes foram obtidas: $c_1 = 7,96$, $c_2 = -3,97$ e $b = -0,04$.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

8.1 Conclusões

As soluções aquosas de poliacrilamida aniônica apresentaram um comportamento pseudoplástico, que foi caracterizado com sucesso pelo modelo de Cross para fluidos newtonianos generalizados. As amostras com maior fração volumétrica de polímero apresentaram maiores valores de viscosidade de equilíbrio η_0 do que as diluídas. Este fato está fisicamente relacionado com as mudanças topológicas experimentadas pelas cadeias de polímero, desde a forma aleatória enrolada até a distendida, causada pela ação da taxa de cisalhamento. À medida que as macromoléculas esticadas se alinham com as linhas de corrente, sua resistência ao escoamento diminui e, como resultado, é observado um decréscimo da viscosidade.

Os módulos viscoelásticos foram obtidos por meio de experimentos de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude no regime de viscoelasticidade linear. Todas as amostras apresentaram um comportamento viscoelástico, caracterizado por um comportamento viscoso, semelhante a líquidos em baixas frequências (valores elevados do módulo viscoso), um comportamento elástico sólido em altas frequências (valores elevados do módulo de armazenamento) e uma mistura destes dois comportamentos em valores de média frequência. Este fato está relacionado à dependência das escalas de tempo característica dos fluidos não-newtonianos. O comportamento do fluido foi descrito de forma satisfatória pelo modelo generalizado de Maxwell.

As funções relaxação de tensão foram obtidas por experimentos em um regime de escoamento transiente, do tipo impulso de deformação. A partir dessas funções, os tempos de relaxação das amostras foram calculados. Com essas informações foi possível ter uma noção do número e intensidade dos mecanismos físicos envolvidos na relaxação da tensão.

A validade da condição de viscoelasticidade linear do escoamento foi verificada por duas metodologias distintas: por meio do cálculo dos módulos viscoelásticos pela transformada complexa de Fourier da função relaxação de tensão (experimental) e pelo cálculo do módulo de elasticidade a partir do módulo viscoso experimental pelas relações de causa e efeito de Kramers-Kronig.

Mostrou-se a validade, sob a ótica experimental, da regra de Cox-Merz para a com-

patibilização dos resultados experimentais obtidos para o módulo da viscosidade complexa $|\eta^*|$ em função da frequência de excitação ω , resultantes dos ensaios experimentais em regime de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude com os valores obtidos para a viscosidade em função da taxa de cisalhamento decorrente dos experimentos em cisalhamento simples permanente. Uma vez que tal regra mostrou-se aplicável, a primeira diferença de tensões normais N_1 foi determinada com base no módulo elástico $G'(\omega)$ na faixa de pequenos números de Deborah (De). N_1 apresentou uma dependência linear com De^2 .

Pode-se salientar que resultados obtidos para a primeira diferença de tensões normais em função do número de Deborah (De) foram utilizado para calibrar simulações computacionais realizadas a partir do modelo *Dumbell-FENE* de duas equações constitutivas, para os escoamentos viscométricos isotérmicos discutidos neste trabalho.

A viscosidade de equilíbrio apresentou dois comportamentos distintos em função da fração volumétrica de polímero: em frações volumétricas baixas, a relação entre as duas grandezas apresentou-se linear, sendo bem ajustada pelo modelo de viscosidade de Einstein, ao passo que para frações volumétricas elevadas, tal relação mostrou-se não-linear, sendo bem representada pelo modelo $\mathcal{O}(\phi^2)$ proposto por Batchelor e Green.

A dependência da viscosidade das soluções de poliacrilamida aniônica da temperatura foi descrita com sucesso pela fórmula de Arrhenius, sendo este um comportamento típico de líquidos.

As soluções poliméricas de Poloxamer 407 investigadas apresentaram um comportamento pseudoplástico em temperaturas acima da temperatura de micelização. No entanto, as suspensões comportaram-se como um líquidos newtonianos a temperaturas inferiores a T_{sol} , caracterizadas pela invariância da viscosidade relativa do polímero como função em função da taxa de cisalhamento. Além disso, nesta gama de temperaturas mais baixas, a dependência da viscosidade do fluido foi descrita com sucesso pela fórmula de Arrheinius.

Em temperaturas acima de T_{sol} as amostras apresentaram um comportamento anômalo, caracterizado por um rápido crescimento dos módulos viscoelásticos, o que está associado a transições microestruturais envolvendo interações entre as macromoléculas que culmina na no entrelaçamento das cadeias poliméricas em solução. Observou-se que o módulo de dissipativo é maior do que o módulo elástico para todas as amostras testadas em toda a faixa temperaturas, indicando um comportamento predominante dissipativo tal material. No entanto, observou-se também que, embora menor em relação ao módulo dissipativo, o módulo elástico apresentou valores elevados na faixa de temperaturas superior à gelificação, indicando que os efeitos elásticos apresentam grande influência sobre o comportamento reológico da solução nestas condições.

A adição de Clobetazol e SDS às amostras produziu uma diminuição das temperaturas de micelização e gelificação. A presença de tais aditivos promove uma estabilização

da estrutura do fluido evitando a quebra das cadeias à medida que a temperatura ultrapassa a de gelificação. Foi observada uma saturação dos módulos viscoelásticos para temperaturas acima da temperatura de gelificação. Além disso, observou-se um comportamento não-linear para a relação do módulo elástico e da viscosidade efetiva com a fração volumétrica do polímero nas amostras.

8.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como possíveis trabalhos futuros pode-se apontar:

- Realizar uma análise de Fourier para as soluções de poliacrilamida aniônica (PAMA) na condição de viscoelasticidade não-linear ($\gamma \gg 1$), verificando a distribuição de diferentes modos de tensão do fluido (coeficientes de Fourier) e, além disso, obter resultados de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, em função da frequência e da deformação angular, no referido regime;
- O autor pretende, em sua dissertação de mestrado, utilizar as metodologias experimentais e de análise apresentadas nesta obra para determinar as propriedades materiais de ferrofluidos e suspensões magnetoreológicas em regime de cisalhamento permanente e transiente. Pretende-se, nesse contexto, analisar a influência de vários parâmetros, como a fração volumétrica de partículas, a intensidade do campo magnético aplicado, a frequência de excitação do sistema, dentre outros, no comportamento reológico dos fluidos supracitados. Além disso, visa-se determinar experimentalmente o módulo elástico de cisalhamento para esses materiais.

Referências

- ARIS, R. *Vectors, tensors and the basic equations of fluid mechanics*. [S.l.]: Courier Corporation, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 12.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. *An introduction to rheology*. [S.l.]: Elsevier, 1989. v. 3. Citado 16 vezes nas páginas viii, x, 1, 2, 4, 5, 6, 23, 34, 35, 36, 61, 70, 77, 94 e 103.
- BATCHELOR, G.; GREEN, J. The hydrodynamic interaction of two small freely-moving spheres in a linear flow field. *Journal of Fluid Mechanics*, Cambridge Univ Press, v. 56, n. 02, p. 375–400, 1972. Citado 3 vezes nas páginas xii, 105 e 106.
- BATCHELOR, G. K. *An introduction to fluid dynamics*. [S.l.]: Cambridge university press, 2000. Citado 3 vezes nas páginas 4, 9 e 12.
- BIRD, R. et al. Dynamics of polymer liquids vol. 2 kinetic theory. *A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York*, 1987. Citado na página 13.
- BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. Dynamics of polymeric liquids. volume 1: fluid mechanics. *A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York*, 1987. Citado 15 vezes nas páginas ix, 20, 21, 22, 23, 28, 32, 36, 43, 51, 57, 58, 65, 112 e 116.
- BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water research*, Elsevier, v. 41, n. 11, p. 2301–2324, 2007. Citado na página 3.
- BUROW, S. et al. Increasing viscosity of polymer solutions with increasing shear stress. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, Wiley Online Library, v. 2, n. 1, p. 67–70, 1964. Citado na página 22.
- CADOTTE, M. et al. Flocculation, retention and drainage in papermaking: a comparative study of polymeric additives. *Canadian journal of chemical engineering*, Blackwell Publishing Limited, a company of John Wiley & Sons, Inc., v. 85, n. 2, p. 240–240, 2007. Citado na página 3.
- CHRAMBACH, A.; RODBARD, D. Polyacrylamide gel electrophoresis. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 172, n. 3982, p. 440–451, 1971. Citado na página 3.
- COX, W.; MERZ, E. Rheology of polymer melts—a correlation of dynamic and steady flow measurements. In: ASTM INTERNATIONAL. *International Symposium on Plastics Testing and Standardization*. [S.l.], 1959. Citado 3 vezes nas páginas 28, 116 e 120.
- CROSS, M. M. Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of colloid science*, Elsevier, v. 20, n. 5, p. 417–437, 1965. Citado na página 33.

- CUNHA, F. R.; ANDREOTTI, M. A study of the effect of polymer solution in promoting friction reduction in turbulent channel flow. *Journal of fluids engineering*, American Society of Mechanical Engineers, v. 129, n. 4, p. 491–505, 2007. Citado 4 vezes nas páginas x, 3, 64 e 66.
- CUNHA, F. R.; SALAS, F. A.; OLIVEIRA, T. F. de. On the modeling of a microstructural pair of constitutive equations to describe the motion of elastic fluids. *Latin American Journal of Solids and Structures*, v. 2, n. 3, p. 221–235, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 122.
- DUMORTIER, G. et al. A review of poloxamer 407 pharmaceutical and pharmacological characteristics. *Pharmaceutical research*, Springer, v. 23, n. 12, p. 2709–2728, 2006. Citado 5 vezes nas páginas ix, 3, 59, 60 e 88.
- EDSMAN, K.; CARLFORS, J.; PETERSSON, R. Rheological evaluation of poloxamer as an in situ gel for ophthalmic use. *European journal of pharmaceutical sciences*, Elsevier, v. 6, n. 2, p. 105–112, 1998. Citado na página 3.
- EINSTEIN, A. On the movement of small particles suspended in stationary liquids required by the molecular-kinetic theory of heat. *Ann. d. Phys*, v. 17, p. 549–560, 1905. Citado 3 vezes nas páginas xii, 105 e 106.
- GENNES, P.-G. D. *Introduction to polymer dynamics*. [S.l.]: CUP Archive, 1990. Citado na página 66.
- HASHMI, A. A. et al. Rheology and mechanical degradation of high-molecular-weight partially hydrolyzed polyacrylamide during flow through capillaries. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier, v. 105, p. 100–106, 2013. Citado na página 3.
- JUNG, J. C. et al. Rheology and polymer flooding characteristics of partially hydrolyzed polyacrylamide for enhanced heavy oil recovery. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 127, n. 6, p. 4833–4839, 2013. Citado na página 3.
- LIBERATORE, M. W.; POLLAUFG, E. J.; MCHUGH, A. J. Shear-induced structure formation in solutions of drag reducing polymers. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, Elsevier, v. 113, n. 2, p. 193–208, 2003. Citado na página 3.
- LIU, T.; CHU, B. Formation of homogeneous gel-like phases by mixed triblock copolymer micelles in aqueous solution: Fcc to bcc phase transition. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 33, n. 3, p. 727–730, 2000. Citado na página 60.
- MALKIN, A. I. *Rheology fundamentals*. [S.l.]: ChemTec Publishing, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 2.
- MCQUARRIE, D. Statistical mechanics. 2000. *Sausalito, Calif.: University Science Books*, v. 12, p. 641, 2004. Citado na página 43.
- MORRISON, F. A. *Understanding rheology*. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 2001. Citado 6 vezes nas páginas ix, 31, 33, 48, 49 e 50.
- OLDROYD, J. Non-newtonian flow of liquids and solids. *Rheology: theory and applications*, New York: Academic, v. 1, p. 653–682, 1956. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 36.

- RALLISON, J.; HINCH, E. Do we understand the physics in the constitutive equation? *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier, v. 29, p. 37–55, 1988. Citado na página 122.
- REINER, M. The Deborah number. *Physics today*, AIP, v. 17, n. 1, p. 62, 1964. Citado na página 2.
- ROA-ESPINOSA, A. *Refining of edible oil*. Google Patents, 2010. US Patent App. 12/390,570. Disponível em: <<https://www.google.com/patents/US20100215820>>. Citado 2 vezes nas páginas x e 64.
- SALAS, F. M. A. *Modelagem microestrutural de líquidos elásticos em escoamentos*. Dissertação (Mestrado) — Programa de pós-graduação em ciências mecânicas. Universidade de Brasília, Brasília - DF, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 38.
- SALAS, F. M. A.; OLIVEIRA, T. F.; CUNHA, F. R. A note on the extensional viscosity of elastic liquids under strong flows. *Mechanics Research Communications*, Elsevier, v. 33, n. 3, p. 401–414, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 65.
- SANTANDER-ORTEGA, M. et al. Colloidal stability of pluronic f68-coated plga nanoparticles: a variety of stabilisation mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 302, n. 2, p. 522–529, 2006. Citado 2 vezes nas páginas ix e 59.
- SINZATO, Y. Z.; CUNHA, F. R. An experimental investigation of anionic polyacrylamide aqueous solutions under pressure driven flow in capillary. 2017. In preparation. Citado 2 vezes nas páginas 118 e 119.
- SURIANO, R. et al. Rheological and mechanical behavior of polyacrylamide hydrogels chemically crosslinked with allyl agarose for two-dimensional gel electrophoresis. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Elsevier, v. 30, p. 339–346, 2014. Citado na página 3.
- TANNER, R. I. *Engineering rheology*. [S.l.]: OUP Oxford, 2000. v. 52. Citado na página 65.
- TRUESDELL, C.; NOLL, W. The non-linear field theories of mechanics. In: *The non-linear field theories of mechanics*. [S.l.]: Springer, 2004. p. 1–579. Citado 3 vezes nas páginas 13, 16 e 17.
- YAMAGUCHI, H. *Engineering fluid mechanics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2008. v. 85. Citado na página 13.
- YASUDA, K.; ARMSTRONG, R.; COHEN, R. Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes. *Rheologica Acta*, Springer, v. 20, n. 2, p. 163–178, 1981. Citado 2 vezes nas páginas viii e 30.
- ZHANG, R. et al. Rheology of diluted and semi-diluted partially hydrolyzed polyacrylamide solutions under shear: Experimental studies. *Petroleum*, Elsevier, 2016. Citado na página 3.