

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

VALDECIR MORINIGO JUNIOR

**VERIFICAÇÃO TEÓRICO-NUMÉRICA DE MODELO
CONSTITUTIVO APLICADO A FLUIDOS TIXOTRÓPICOS
COMPOSTOS POR DUAS ESTRUTURAS DISTINTAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2

CURITIBA

2017

VALDECIR MORINIGO JUNIOR

**VERIFICAÇÃO TEÓRICO-NUMÉRICA DE MODELO
CONSTITUTIVO APLICADO A FLUIDOS TIXOTRÓPICOS
COMPOSTOS POR DUAS ESTRUTURAS DISTINTAS**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Hilbeth Parente Azikri de Deus

CURITIBA

2017

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a Monografia de Projeto de Pesquisa “VERIFICAÇÃO TEÓRICO-NUMÉRICA DE MODELO CONSTITUTIVO APLICADO A FLUIDOS TIXOTRÓPICOS COMPOSTOS POR DUAS ESTRUTURAS DISTINTAS”, realizada pelo aluno VALDECIR MORINIGO JUNIOR, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Hilbeth Parente Azikri de Deus
UTFPR – DAMEC - NuMAT

Avaliador: Prof. Dr. Admilson Teixeira Franco
UTFPR - DAMEC

Avaliador: Prof. Dr. Paulo Roberto de Oliveira Bonifácio
IFSC

RESUMO

A aplicação de fluidos tixotrópicos em diversos setores industriais tais como, químico, alimentício e petrolífero são exemplos da motivação para buscar a compreensão do comportamento tixotrópico dos fluidos. Normalmente são utilizadas duas equações para descrever um sistema tixotrópico, uma equação de estado ou constitutiva e uma equação referente à sua evolução microestrutural. O trabalho em questão, tem como principal objetivo, avaliar do ponto de vista numérico-computacional o comportamento de modelo matemático para material tixotrópico, que possui dois tipos de microestruturas distintas representadas por seus respectivos parâmetros estruturais, os quais definem o nível de estruturação do fluido. Além disso, a construção teórica das equações representativas do modelo é baseada na consideração relevante de que o módulo de cisalhamento e a viscosidade aparente são propriedades dependentes do tempo e do nível de estruturação da amostra do fluido tixotrópico. A verificação teórico-numérica do modelo foi feita através de código implementado na plataforma MATLAB, onde simulações numéricas e ajustes baseados em testes reológicos foram realizados. A equação constitutiva derivada do modelo de Jeffrey modificado, e a equação da evolução estrutural fundamentada em dois fenômenos que ocorrem concomitantemente no material, a desestruturação e a reestruturação microestrutural, mostraram-se eficazes na simulação do comportamento de 3 tipos diferentes de materiais tixotrópicos reais submetidos à cargas de cisalhamento.

Palavras-chave: Fluido tixotrópico, Equação constitutiva, Parâmetro estrutural, Verificação teórico-numérica.

ABSTRACT

The application of thixotropic fluids in several industrial sectors such as chemical, food and petroleum are examples of the motivation to seek the understanding of thixotropic fluid behavior. Two equations are usually used to describe a thixotropic system, a state or constitutive equation, and an equation for its microstructural evolution. The main objective of this work is to evaluate numerically and computationally the behavior of a mathematical model for thixotropic material, which has two different types of microstructures represented by their respective structural parameters, which define the level of structure of the fluid. In addition, the theoretical construction of the equations representative of the model is based on the relevant consideration that the shear modulus and apparent viscosity are properties dependent on the time and structuring level of the thixotropic fluid sample. The theoretical-numerical verification of the model was done through code implemented in the MATLAB platform, where numerical simulations and adjustments based on rheological tests were performed. The constitutive equation derived from the modified Jeffrey model, and the equation of structural evolution based on two phenomena that occur concomitantly in the material, destruction and microstructural reconstruction, have proved effective in simulating the behavior of 3 different types of real thixotropic materials submitted to shear loads.

Keywords: Thixotropic fluid, Constitutive equation, Structural parameter, Theoretical-numerical verification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 - Ilustração da exploração do óleo cru da plataforma para a costa litorânea.	19
Figura 1-2 - Extremidade da broca de perfuração.....	20
Figura 1-3 - Sistema de circulação do fluido de perfuração.	21
Figura 2-1 - Classificação reológica de fluidos independentes do tempo.....	24
Figura 2-2 - Classificação reológica de fluidos dependentes do tempo.	25
Figura 2-3 - Resposta típica de um material viscoelástico submetido a um degrau de tensão cisalhante.	27
Figura 2-4 - Resposta em tensão de cisalhamento de alguns materiais, sob a aplicação de uma deformação constante.....	28
Figura 2-5 - Configurações mecânicas que podem representar materiais viscoelásticos.	29
Figura 2-6 - Modelo de Maxwell.	29
Figura 2-7 – Item (a): Teste de degrau com queda de taxa de deformação; Item (b): Resposta em tensão de cisalhamento para um material viscoelástico; Item (c): Resposta em tensão de cisalhamento para um material tixotrópico inelástico; Item (d): Resposta em tensão de cisalhamento para um material tixotrópico viscoelástico.....	32
Figura 2-8 – Ilustração da dinâmica da reestruturação e desestruturação ao longo do tempo de uma amostra particulada em solução.....	33
Figura 2-9 - Teste de patamar de tensão de cisalhamento para uma solução de bentonita, mudança na taxa de cisalhamento ao longo do tempo para diferentes níveis de tensão de cisalhamento aplicada imediatamente após o pré- cisalhamento aplicando uma tensão de cisalhamento de 26 Pa durante 60 segundos.....	34
Figura 2-10 - Viscosidade de uma amostra de óleo cru, sob diversas condições experimentais de tensão de cisalhamento, em função do tempo.....	35

Figura 2-11 - Curva da viscosidade em função da tensão de cisalhamento para uma solução de óxido de ferro disperso em óleo mineral: dois patamares de viscosidade.	36
Figura 3-1 - Analogia mecânica baseada no modelo de Jeffrey.....	43
Figura 4-1 - Modelo de Jeffrey modificado com 2 microestruturas distintas.....	48
Figura 4-2 - Comportamento da viscosidade de um fluido tixotrópico em cisalhamento após longo e curto tempo de repouso.	50
Figura 4-3 - Microestrutura e curvas de equilíbrio para um material tixotrópico.	53
Figura 4-4 - Representação da cadeia de partículas.....	57
Figura 5-1 – <i>Frame</i> inicial da interface com o usuário.....	67
Figura 5-2 – Esquema descritivo do método numérico para a equação de transporte.	68
Figura 6-1 – Algoritmo usado para a solução de sistemas não lineares do modelo..	73
Figura 6-2 – <i>Frame</i> de entrada de dados e estimativa dos parâmetros α_1 , α_2 , η_{01} e η_{02}	76
Figura 6-3 – <i>Frame</i> exemplo de avanço e dos valores já estimados para os parâmetros α_1 , α_2 , η_{01} e η_{02}	77
Figura 6-4 – Curva do parâmetro m em função do parâmetro G_0 gerada a partir das equação (6.39) para um material hipotético.	84
Figura 6-5 – <i>Frame</i> de entrada de dados da rotina computacional para o ajuste do modelo em regime permanente.	86
Figura 6-6 – Influência do aumento do parâmetro α_1 mantendo os outros parâmetros constantes na curva de escoamento em regime permanente.	87
Figura 6-7 – Influência do aumento do parâmetro η_{01} mantendo os outros parâmetros constantes na curva de escoamento em regime permanente.	87
Figura 6-8 – Influência do aumento do parâmetro κ_1 mantendo os outros parâmetros constantes na curva de escoamento em regime permanente.	88

Figura 6-9 – Influência do aumento do parâmetro β_1 mantendo os outros parâmetros constantes na curva de escoamento em regime permanente.....	88
Figura 6-10 – Influência do aumento do parâmetro β_2 mantendo os outros parâmetros constantes na curva de escoamento em regime permanente.....	89
Figura 6-11 – Comparação entre a curva de escoamento teórica dada pelo modelo matemático desenvolvido aqui nesta monografia e os dados experimentais da curva de escoamento do material 1 retirados da literatura de (Tarcha et al., 2015).	90
Figura 6-12 – Comparação entre a curva de escoamento teórica dada pelo modelo matemático desenvolvido aqui nesta monografia e os dados experimentais da curva de escoamento do material 2 retirados do trabalho de (Ardakani et al., 2011).....	90
Figura 6-13 – Comparação entre a curva de escoamento teórica dada pelo modelo matemático desenvolvido aqui nesta monografia e os dados experimentais da curva de escoamento do material 3 retirados do trabalho de (Soares et al., 2013).	91
Figura 6-14 – Comportamento do parâmetro estrutural 1 (λ_{1eq}) previsto pelo modelo deste trabalho para o material 1.....	92
Figura 6-15 – Comportamento do parâmetro estrutural 2 (λ_{2eq}) previsto pelo modelo deste trabalho para o material 1.....	92
Figura 6-16 – Comportamento da viscosidade aparente (η) previsto pelo modelo deste trabalho para o material 1.	93
Figura 6-17 – Rampa entre os testes de patamar de taxa de deformação e tensão de cisalhamento.....	94
Figura 6-18 – Resposta da tensão de cisalhamento em regime permanente para o material hipotético.	96
Figura 6-19 – Resposta da viscosidade em regime permanente para o material hipotético.....	96

Figura 6-20 – Resposta dos parâmetros estruturais 1 e 2 em regime permanente para o material hipotético.	97
Figura 6-21 – <i>Frame</i> de entrada de dados da rotina para teste de patamar de taxa de deformação incremental.....	99
Figura 6-22 – Comportamento do parâmetro estrutural 1 no teste de patamar de taxa de deformação incremental.....	101
Figura 6-23 –Comportamento do parâmetro estrutural 2 no teste de patamar de taxa de deformação incremental.....	101
Figura 6-24 – Resultado em tensão de cisalhamento do teste de patamar de taxa de deformação incremental para as taxas de $0,07 s^{-1}$ e $0,2 s^{-1}$	102
Figura 6-25 – Resultado em tensão de cisalhamento para algumas taxas do teste de patamar de taxa e deformação incremental.	102
Figura 6-26 – Resultado em viscosidade aparente para algumas taxas do teste de patamar de taxa de deformação incremental.	103
Figura 6-27 – Comportamento do percentual de deformação elástica no teste de patamar de taxa de deformação incremental.	104
Figura 6-28 – Comportamento da taxa de variação temporal do módulo de cisalhamento no teste de patamar de taxa de deformação incremental para algumas taxas de deformação.	105
Figura 6-29 – Comportamento da taxa de variação temporal da viscosidade aparente da estrutura 2 no teste de patamar de taxa de deformação incremental para algumas taxas de deformação.	106
Figura 6-30 – Comparação entre os resultados experimentais de um teste real e de um teste teórico para taxa de deformação constante incremental.	107
Figura 6-31 – <i>Frame</i> de entrada de dados da rotina para teste de patamar de taxa de deformação incremental seguido por queda.	110
Figura 6-32 – Evolução estrutural após cessar a taxa de deformação no teste patamar de taxa de deformação incremental.	111

Figura 6-33 – Evolução da viscosidade aparente após cessar a taxa de deformação no teste patamar de taxa de deformação incremental.	111
Figura 6-34 – Evolução da tensão de cisalhamento após cessar a taxa de deformação no teste patamar de taxa de deformação incremental.	112
Figura 6-35 – <i>Frame</i> de entrada de dados da rotina para teste de patamar de tensão de cisalhamento incremental.....	114
Figura 6-36 – Comportamento da taxa de deformação no tempo para teste de patamar de tensão de cisalhamento constante incremental.	116
Figura 6-37 – Comportamento da viscosidade aparente no tempo para teste de patamar de tensão de cisalhamento constante incremental.	116
Figura 6-38 – Viscosidade e função da tensão de cisalhamento na condição de regime permanente caracterizando a bifurcação da viscosidade aparente em torno de 10 Pa.....	117
Figura 6-39 – Comportamento do parâmetro estrutural 1 no tempo para teste de patamar de tensão de cisalhamento constante incremental.	118
Figura 6-40 – Comportamento do parâmetro estrutural 2 no tempo para teste de patamar de tensão de cisalhamento constante incremental.	118

LISTA DE QUADROS

Quadro 4-1 - Resumo de restrições aos funcionais para dois tipos de microestruturas.	54
Quadro 4-2 - Resumo das taxas de evolução da desestruturação para dois tipos de microestruturas.	59
Quadro 4-3 - Resumo das taxas de evolução da desestruturação para dois tipos de microestruturas.	61
Quadro 4-4 - Resumo das equações representativas do modelo.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 6-1 – Parâmetros do modelo deste trabalho para os 3 materiais	91
Tabela 6-2 – Parâmetros do modelo para um material hipotético	95
Tabela 6-3 – Valores para o teste de patamar de taxa de deformação.....	98
Tabela 6-4 – Valores para o teste de patamar de tensão de cisalhamento constante	113

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos

η	Viscosidade aparente	[Pa.s]
G	Módulo de cisalhamento	[Pa]
τ	Tensão de cisalhamento	[Pa]
γ	Deformação total por cisalhamento	[s ⁻¹]
G_r	Módulo de relaxação	[Pa]
t	Tempo	[s]
λ	Parâmetro estrutural	[-]
k_1, k_2	Constantes do modelo proposto em Mujumdar (2002), [Equação 3.1] e Ardakani (2011), [Equação 3.8]	[-]
K	Constante de proporcionalidade da tensão viscosa do modelo proposto em Mujumdar (2002), [Equação 3.3]	$\left[\frac{Pa}{s^{n^{**}}} \right]$
n^{**}	Expoente da taxa de deformação na tensão viscosa do modelo proposto em Mujumdar (2002), [Equação 3.3]	[-]
t_0	Tempo característico de estruturação espontânea e completa do material no modelo proposto em Coussot et al., 2002), [Equação 3.4]	[s]
α^{**}	Constante de proporcionalidade da parcela destrutiva no modelo proposto em (Coussot et al., 2002), [Equação 3.4]	[-]
n^*	Expoente do parâmetro estrutural na viscosidade aparente do modelo proposto em (Coussot et al., 2002), [Equação 3.5]	[-]
τ_y	Tensão limite de escoamento do modelo proposto em Ardakani (2011), [Equação 3.7]	[Pa]
ξ	Parâmetro estrutural do modelo proposto em Ardakani (2011), [Equação 3.7]	[-]
m^*	Constante da parte elástica do modelo proposto em Ardakani (2011), [Equação 3.7]	[s]

η_{∞}	Viscosidade aparente para o material totalmente destruído no modelo proposto em Ardakani (2011), [Equação 3.7]	[Pa.s]
η_s	Viscosidade aparente para o elemento de Maxwell no modelo proposto em Mendes (2011) [Equação 3.9]	[Pa.s]
η_{∞}^*	Viscosidade aparente para o elemento viscoso no modelo proposto em Mendes (2011) [Equação 3.9]	[Pa.s]
G_s	Módulo de cisalhamento para o elemento de Maxwell no modelo proposto em Mendes (2011) [Equação 3.9]	[Pa]
θ_1	Parâmetro do modelo proposto em Mendes (2011) [Equação 3.9]	[s]
θ_2	Parâmetro do modelo proposto em Mendes (2011) [Equação 3.10]	[s]
λ_{ss}	Parâmetro estrutural em regime permanente do modelo proposto em Mendes (2011) [Equação 3.13]	[-]
a, b, c	Parâmetros ajustáveis do modelo proposto em Mendes (2011) [Equação 3.13]	[-]
$N(t)$	Número de ligações na cadeia no instante atual	[-]
N_0	Número de ligações na cadeia no instante inicial de cisalhamento	[-]
η_{01}, η_{02}	Coeficientes constantes de viscosidade aparente das estruturas 1 e 2 respectivamente no modelo deste trabalho	[Pa.s]
α_1, α_2	Parâmetros que indicam a sensibilidade da resposta viscosa, no modelo deste trabalho, em relação à variação estrutural 1 e 2 respectivamente no material	[-]
G_0	Parâmetro, no modelo matemático proposto para esta monografia, que representa a máxima influência da parcela elástica no comportamento do material submetido à carga de cisalhamento	[Pa]
m	Parâmetro, no modelo matemático proposto para esta monografia, que indica a sensibilidade da resposta elástica em relação à variação estrutural do material	[-]
κ_1, κ_2	Parâmetros, no modelo matemático proposto para esta monografia, que incorporam os efeitos que independem do tamanho dos flocos e podem aumentar ou diminuir a taxa de construção nas estruturas 1 e 2 respectivamente	$\left[\frac{J}{m^3} \right]$

β_1, β_2	Parâmetros, no modelo matemático proposto para esta monografia, que indicam a sensibilidade da variação microestrutural no fenômeno da reestruturação nas estruturas 1 e 2 respectivamente	$[-]$
ζ_1, ζ_2	Parâmetros, no modelo matemático proposto para esta monografia, que influenciam de forma inversamente proporcional na taxa de variação da microestrutural 1 e 2 respectivamente	$\left[\frac{J \cdot s}{m^3}\right]$
$K_{\psi 1}^*, K_{\psi 2}^*$	Parâmetros, no modelo matemático proposto para esta monografia, que incorporam efeitos de natureza estrutural	$\left[\frac{kg}{m \cdot K}\right]$
u	Energia interna específica em termos de volume	$\left[\frac{J}{m^3}\right]$
s	Entropia específica em termos de volume	$\left[\frac{J}{m^3 K}\right]$
θ	Temperatura absoluta da amostra	$[K]$
ψ	Energia livre de Helmholtz em termos de volume	$\left[\frac{J}{m^3}\right]$
$K(x, y)$	Fator de coagulação	$[s^{-1}]$
x, y	Dimensões de floco	$[-]$
f	Função escalar	$[-]$
Δx	Intervalo espacial que define os estados dos valores discretos no domínio	$[-]$
Δt	Intervalo temporal que define os estados dos valores discretos no domínio	$[s]$
A_1	Relação entre tensão cisalhante e taxa de deformação respectivamente, para baixas taxas de deformação	$[Pa \cdot s]$
A_2	Relação entre tensão cisalhante e taxa de deformação respectivamente, para altas taxas de deformação	$[Pa \cdot s]$
$\Delta T_1, \Delta T_2$	Tempo de recuperação estrutural 1 e 2 respectivamente, estimado pelo modelo matemático proposto para esta monografia	$[s]$

Superscritos

$(\dot{ })$	Derivada em relação ao tempo
$(\ddot{ })$	Derivada segunda em relação ao tempo

() <i>eq</i>	Estado de equilíbrio
() <i>i</i>	Valor do i-ésimo instante de tempo
() <i>taxa_cte</i>	Em condição de teste de taxa de deformação constante
() <i>flow_curve</i>	Valor obtido da curva de escoamento em regime permanente
() <i>taxa_cte_queda</i>	Em condição de teste de taxa de deformação constante seguido por queda de taxa até valor nulo
() <i>def_cte</i>	Em condição de teste de deformação constante
() <i>tensao_cte</i>	Em condição de teste de tensão cisalhante constante

Subscritos

() <i>e</i>	Referente ao elemento elástico
() <i>v</i>	Referente ao elemento viscoso de Maxwell
() <i>μ</i>	Referente ao elemento viscoso
() <i>1</i>	Referente ao estado microestrutural 1
() <i>2</i>	Referente ao estado microestrutural 2
() <i>eq</i>	Estado de equilíbrio/Regime permanente
() <i>inicial</i> , () <i>final</i>	Referente a condição inicial e final em testes reológicos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Características fundamentais de materiais tixotrópicos	17
1.2	Aplicações para fluidos tixotrópicos	18
1.3	Objetivo do modelo matemático proposto neste trabalho	21
1.4	Justificativa para abordagem usada no problema	22
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1	Conceitos fundamentais de viscoelasticidade	26
2.2	Relação entre tixotropia e viscoelasticidade	31
2.2.1	Identidade tixotrópica	31
2.2.2	Reestruturação/desestruturação da microestrutura e bifurcação da viscosidade	32
2.3	Síntese do capítulo	37
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	38
3.1	Introdução a alguns modelos tixotrópicos	38
3.2	Proposições recentes para sistemas tixotrópicos	39
3.3	Síntese do capítulo	46
4	DESCRIÇÃO E DESENVOLVIMENTO DO MODELO	47
4.1	Características gerais do modelo proposto	47
4.2	Interpretação física dos parâmetros estruturais	48
4.3	Análise funcional do módulo de cisalhamento e da viscosidade	49
4.4	Restrições aos funcionais associados ao modelo	52
4.5	Tratamento matemático da equação constitutiva	54
4.6	Taxa de variação temporal das estruturas	56
4.6.1	Tratamento matemático da quebra estrutural	56
4.6.2	Tratamento matemático da reestruturação microestrutural	59
4.7	Equações da taxa de variação temporal das estruturas	61
4.8	Síntese das equações e parâmetros do modelo	62
4.9	Síntese do capítulo	64
5	METODOLOGIA	66
5.1	Metodologia da solução numérico-computacional	66
5.2	Condições iniciais e de contorno associados ao equacionamento do modelo	69
5.3	Curva de escoamento em regime permanente	69
5.4	Curvas de escoamento em regime transiente	70
5.5	Síntese do capítulo	70
6	ANÁLISE E RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO MODELO	71
6.1	Análise em estado estacionário do modelo	71
6.2	Análise em estado transiente do modelo	73
6.3	Estimativa dos parâmetros para o modelo	74
6.3.1	Estimativa dos parâmetros ($\alpha 1$, $\alpha 2$, $\eta 01$ e $\eta 02$)	75
6.3.2	Estimativa dos parâmetros ($\kappa 1$ e $\kappa 2$)	77
6.3.3	Estimativa dos parâmetros ($\beta 1$ e $\beta 2$)	78
6.3.4	Estimativa dos parâmetros ($\zeta 1$ e $\zeta 2$)	80
6.3.5	Estimativa dos parâmetros ($G 0$ e m)	80
6.3.6	Estimativa dos parâmetros ($K\psi 1 *$ e $K\psi 2 *$)	84
6.4	Ajuste dos parâmetros do modelo em estado estacionário	85
6.5	Exemplos teóricos experimentais para curva de escoamento em regime estacionário	89

6.6	Condições iniciais de tensão de cisalhamento e taxa de deformação para os testes	93
6.7	Aplicação dos testes ao modelo	95
6.8	Comportamento em regime estacionário do material hipotético	95
6.9	Teste de patamar de taxa de deformação incremental	97
6.9.1	Comportamento dos parâmetros estruturais 1 e 2 em função do tempo	100
6.9.2	Comportamento da tensão de cisalhamento em função do tempo	101
6.9.3	Comportamento da viscosidade aparente em função do tempo	103
6.9.4	Comportamento da deformação elástica da estrutura 1 em função do tempo	103
6.9.5	Comportamento da taxa de variação temporal do módulo de cisalhamento e da taxa de variação temporal da viscosidade aparente na estrutura 2	105
6.9.6	Exemplo teórico experimental para teste de patamar de taxa de deformação incremental	107
6.10	Teste de patamar de taxa de deformação seguido por queda	107
6.11	Teste de patamar de tensão de cisalhamento incremental	112
6.12	Síntese do capítulo	118
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	120
	REFERÊNCIAS	122

1 INTRODUÇÃO

O modelo matemático proposto por este trabalho pretende simular o comportamento reológico de fluido tixotrópico genérico, sendo importante definir alguns conceitos referentes ao comportamento tixotrópico, para entender em teoria as características reológicas que um material tixotrópico real deve apresentar.

1.1 Características fundamentais de materiais tixotrópicos

Nesta seção são fornecidas informações a respeito da evolução do conceito de tixotropia e de como é entendida na comunidade científica, além disso, alguns conceitos básicos para o esclarecimento qualitativo de sua definição são expostos.

A observação de que, o óxido de ferro (Fe_3O_2) aquoso na forma de gel¹ quando agitado isotermicamente estabelecia-se em um estado físico de sol², realizada em 1923 por Schalek e Szegvari (Barnes, 1997) subsidiou a utilização do termo tixotropia por Peterfi em 1927, que é uma composição de duas palavras gregas “Thixis” (agitar) e “Trepo” (mudar), e já entre 1930 e 1940 a literatura do tema já tinha uma ampla extensão.

Um fluido quando submetido a uma carga mecânica e leva um tempo para recuperar sua microestrutura inicial, devido ao rearranjo espacial local dos componentes (Barnes, 1997), apresenta característica tixotrópica. Esse tipo de material pode geralmente desestruturar-se em um curto espaço de tempo devido ao cisalhamento e por outro lado, necessitar de longo período para reconstruir-se, porém essa situação em condição isotérmica pode ser repetida várias vezes, o que levou os cientistas na década de 30 do século passado a considerar ter sido descoberta uma nova espécie de mudança de fase, uma vez que, esse fenômeno físico caracterizado

¹ Condição na qual o material possui uma fase estruturada bem estabelecida em forma de cadeia que engloba uma segunda fase contínua e líquida.

² Condição na qual existe uma fase sólida completamente dispersa em uma fase líquida, onde as partículas condicionam-se no meio líquido de forma suspensa, pois a ação gravitacional é desprezível devido ao tamanho relativo das partículas.

pela tixotropia, ocorria apenas quando havia gradiente de temperatura atuando em substâncias específicas. Em 1934 Pryce-Jones definiu a tixotropia como o crescimento da viscosidade aparente de um material submetido ao repouso absoluto, e o decréscimo quando submetida a ação de uma tensão de cisalhamento constante. Conceitos mais recentes mostram que a definição de tixotropia está baseada na viscosidade aparente do material, como por exemplo, o escoamento induz uma diminuição dependente do tempo de sua viscosidade aparente, sendo esse efeito reversível quando o escoamento é diminuído ou interrompido (Mewis; Wagner, 2009), numa definição mais geral dada por (Mendes, 2011), o comportamento dos materiais tixotrópicos é dependente do tempo, e a viscosidade em regime permanente, decai com a taxa de deformação, sendo estas mudanças reversíveis.

Considerando as definições anteriores aliadas à característica reestruturativa temporal do material, pode-se propor como hipótese para este trabalho que a concorrência entre os fenômenos de desestruturação e reestruturação na microestrutura definem seu comportamento tixotrópico, e que tais fenômenos são regidos basicamente pelo menor ou maior número de ligações físicas moleculares da sua microestrutura (Azikri de Deus; Negrão; Franco, 2015).

1.2 Aplicações para fluidos tixotrópicos

A descrição de forma consistente das características e do comportamento de fluidos tixotrópicos mediante a aplicação de esforços mecânicos é imprescindível atualmente, devido à gama de aplicação na indústria. Setores industriais tais como, químico, alimentício e petrolífero que utilizam esse material demandam cada vez mais a necessidade de aplicação do conhecimento científico a respeito do comportamento de fluidos tixotrópicos, para desenvolver novos produtos relacionados direta ou indiretamente a fluidos tixotrópicos. Com isso tem-se a possibilidade de maior controle e eficiência dos processos que envolvem a manipulação do material em questão, com o dimensionamento mais preciso, por exemplo de, bombas hidráulicas, trocadores de calor, misturadores, tubulações, motores acionadores entre outros equipamentos.

Com o conhecimento e previsão do comportamento tixotrópico, o desenvolvimento de novas tecnologias pode ser facilitado, como por exemplo, o

advento de um conceito diferente de exploração de petróleo no qual, pode-se executar uma logística mais eficiente do óleo cru retirado da plataforma em alto mar, como ilustra a figura Figura 1-1, trasladando o óleo diretamente da plataforma produtiva através de tubulações até a costa litorânea, reduzindo custos e diminuindo o tempo de transporte do óleo até a costa litorânea (Ronningsen,1992).

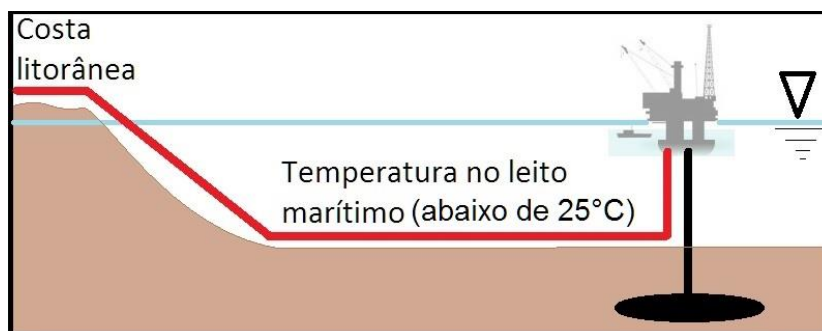


Figura 1-1 - Ilustração da exploração do óleo cru da plataforma para a costa litorânea.

Fonte: Autoria própria 3.

Entretanto, com eventuais paradas no escoamento dentro das tubulações submarinas, para manutenção por exemplo, o óleo tende a se encontrar em baixa temperatura (abaixo de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) onde pode iniciar o processo de “gelificação” (Rosso, 2014), ou seja, a formação de gel composto de cristais de parafina depositados em uma matriz viscosa que dificulta o reinício do escoamento, pois o óleo cru nessas condições é classificado como um fluido tixotrópico (Barnes, 1997).

Uma questão não menos urgente que o desenvolvimento de uma logística mais eficiente para agilizar a produção de petróleo, é a remoção dos cascalhos gerados pela ação da broca na etapa de perfuração do poço utilizando fluido de perfuração que possui características tixotrópicas como mostra a Figura 1-2 que ilustra o procedimento de remoção de cascalhos na perfuração.

À medida que os cascalhos levados pelo fluido afastam-se da região de intenso cisalhamento próxima à broca a viscosidade aparente do fluido aumenta

³ Todas as figuras, tabelas e quadros no presente trabalho em que nas quais não estiver indicado a referência da fonte, podem ser consideradas de autoria própria.

mantendo os cascalhos em suspensão facilitando sua remoção através do escoamento do fluido até a superfície. Já em eventuais manutenções após a cessão do movimento da broca, o fluido deve apresentar-se em forma ainda mais viscosa (Mendes, 2011), mantendo os cascalhos em suspensão, para evitar a deposição dos resíduos de perfuração no fundo (Rocha; Santos, 2010). Além disso, o fluido exerce a função de contrabalancear a pressão hidrostática entre a região anular e o reservatório.

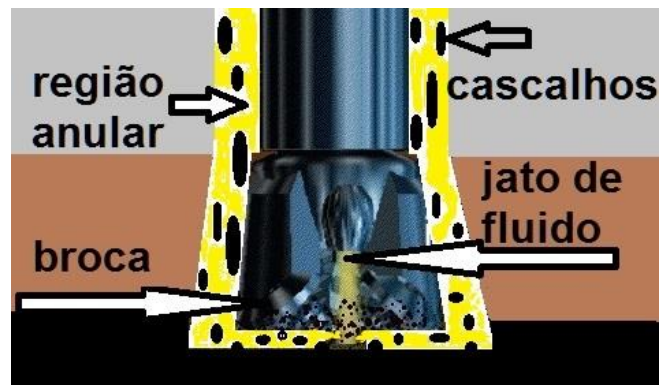


Figura 1-2 - Extremidade da broca de perfuração.

Fonte: Adaptado de (Lima, 2001).

O armazenamento do fluido de perfuração, também designado de lama de perfuração, é ilustrado na Figura 1-3, e é armazenado no tanque (c), após esse armazenamento o fluido é então injetado por bombas (d) dentro da coluna de perfuração (b) chegando até a extremidade da broca (a), onde ocorre o cisalhamento e a diminuição da sua viscosidade aparente propiciando a remoção dos cascalhos através do seu escoamento pela região anular entre a canal perfurado e a coluna de perfuração, retornando então ao tanque de armazenamento após a realização de uma filtragem para remoção de fragmentos de rochas e demais impurezas (e), com isso a reutilização torna-se possível (Santos, 2010).

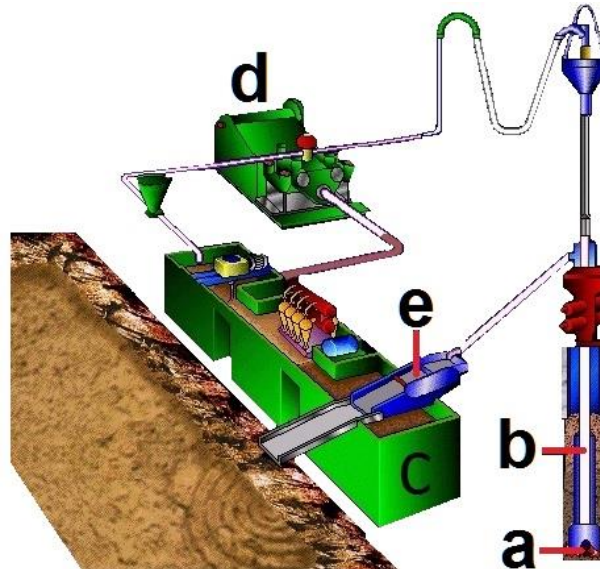


Figura 1-3 - Sistema de circulação do fluido de perfuração.

Fonte: Adaptado de (Lima, 2001).

Portanto, os exemplos de aplicação de fluidos tixotrópicos, revelam a necessidade de se ter um modelo capaz de prever o comportamento reológico da tixotropia.

1.3 Objetivo do modelo matemático proposto neste trabalho

Com o intuito de conhecer as principais características e simular o comportamento de um fluido tixotrópico, quando submetido a esforços mecânicos cisalhantes, será realizada uma extensão do modelo matemático que foi primeiramente analisado por (Silva, 2015). Entretanto, neste trabalho, ao invés de contemplar que apenas um tipo de microestrutura compõe o fluido tixotrópico como realizado por (Silva, 2015), a proposta é considerar que o fluido é composto por 2 tipos distintos de microestruturas e desenvolver as equações de estado e de variação temporal da microestrutura.

Através de uma implementação numérico-computacional a partir do modelo matemático desenvolvido, será verificado se os resultados obtidos são numericamente estáveis e semelhantes aos resultados de alguns testes reológicos clássicos postulados na literatura, que serão discutidos em seções posteriores. Além

disso, pretende-se também verificar se essa implementação numérico-computacional é capaz de simular o comportamento que diferentes materiais tixotrópicos reais apresentam na prática quando submetidos à aplicação de cargas cisalhantes, tanto em regime permanente quanto em regime transiente.

Serão deduzidas maneiras teóricas para estimar os 14 parâmetros constantes das equações do modelo matemático, onde a influência e o significado de cada parâmetro na resposta para o regime permanente e regime transiente será avaliada em seções posteriores, após a estimativa dos parâmetros será feito o ajuste dos parâmetros numericamente usando testes reológicos experimentais para minimizar o erro entre a resposta do modelo matemático e a resposta experimental do material tixotrópico.

1.4 Justificativa para abordagem usada no problema

A hipótese geral de considerar que o material é constituído por 2 microestruturas diferentes é usada, para que a resposta do modelo deste trabalho seja melhor do que a obtida por (Silva, 2015) e outras literaturas sobre o tema. É justificável a abordagem do problema da forma anteriormente colocada, para possibilitar a construção teórica de um modelo matemático para tixotropia que seja mais abrangente, ou seja, para que o modelo seja aplicável a qualquer tipo de material tixotrópico. São feitas algumas considerações que tornam o modelo deste trabalho mais completo em relação a algumas outras literaturas, por exemplo, em trabalhos como os de (Mujumdar et al., 2002), (Coussot et al., 2002) e (Dullaert; Mewis, 2006), o fato de que o material pode possuir mais de um tipo de estrutura é desprezado. Também propriedades como, o módulo de cisalhamento e a viscosidade aparente, são consideradas independentes do estado microestrutural⁴ do material e além disso, nenhum desses trabalhos faz menção a uma interpretação física do parâmetro estrutural que define o estado atual do material em seus modelos.

⁴ A palavra microestrutural utilizada no escopo deste trabalho refere-se a uma estrutura caracterizada à luz da mecânica do contínuo.

Finalmente, os conceitos de áreas como, a mecânica não newtoniana, a termodinâmica e a mecânica estrutural, podem ser utilizados para fundamentar a construção teórica e possibilitar também a interpretação física do nível de estruturação do material estudado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Uma definição reológica importante é a de fluido newtoniano onde a tensão de cisalhamento é proporcional e constante à taxa de cisalhamento, e a constante de proporcionalidade é a familiar viscosidade dinâmica ou absoluta (Krishnan et.al, 2010).

O desvio do comportamento newtoniano ocorre quando a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento ainda é proporcional e constante, entretanto, essa relação não passa pela origem, outra forma de um fluido apresentar desvio do comportamento newtoniano é apresentar uma relação não linear, dependente ou não do tempo, entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (Krishnan et.al, 2010), a Figura 2-1 mostra as curvas de (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) que caracterizam materiais cuja viscosidade aparente é independente do tempo.

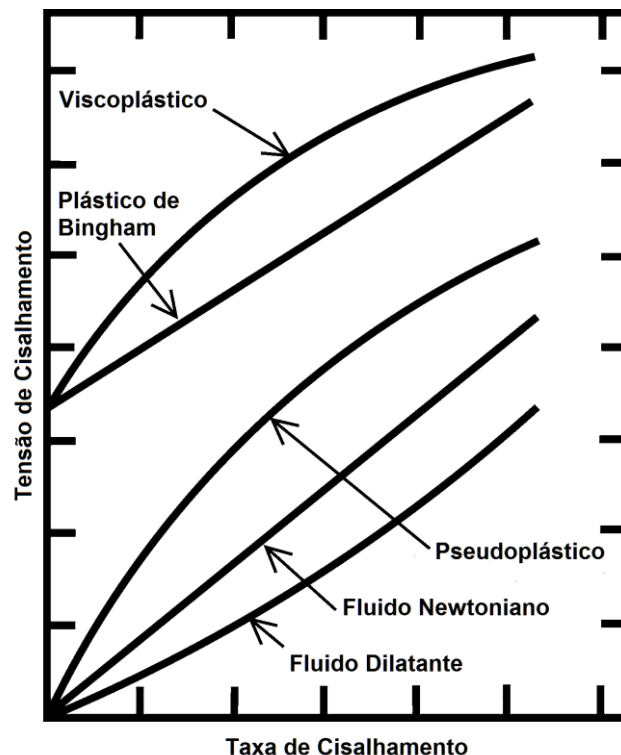


Figura 2-1 - Classificação reológica de fluidos independentes do tempo.

Fonte: Adaptado de (Krishnan et.al, 2010).

A não linearidade e independência temporal da viscosidade aparente do fluido garante propriedades dilatantes, pseudoplásticas ou viscoplásticas (Krishnan et.al, 2010). Um fluido dilatante apresenta aumento da viscosidade aparente quando submetido ao aumento da taxa de cisalhamento, já os pseudoplásticos e viscoplásticos têm suas viscosidades aparente diminuídas com o aumento da taxa de cisalhamento (Krishnan et.al, 2010). Fluido cuja viscosidade aparente é não linear e apresenta dependência temporal, pode apresentar propriedades tixotrópicas ou reopéticas (Krishnan et.al, 2010) de acordo com a Figura 2-2, quando a viscosidade aparente decai em regime permanente com o aumento da taxa de deformação aplicada o fluido é classificado como tixotrópico, um comportamento contrário, em termos de viscosidade aparente, para as mesmas condições é observado para fluidos reopéticos, ou seja, a viscosidade aparente e fluidos reopéticos aumenta com o aumento da taxa de deformação aplicada no material.

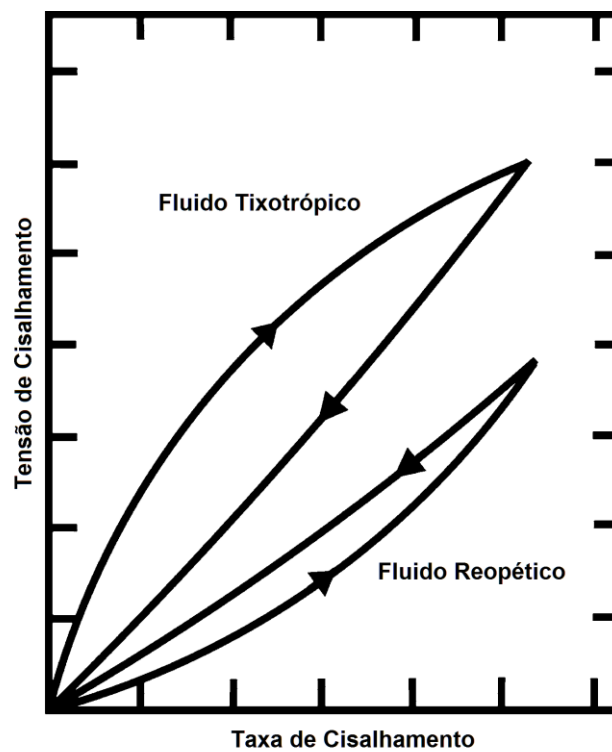


Figura 2-2 - Classificação reológica de fluidos dependentes do tempo.

Fonte: Adaptado de (Krishnan et.al, 2010).

A viscosidade aparente será a propriedade utilizada neste trabalho para definir a resistência à deformação mecânica dos fluidos, uma vez que, a mesma está definida

como a relação, não necessariamente linear, entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação e pode ser dependente não só do estado estrutural do material e do tempo, mas também, da pressão e temperatura o que a torna uma propriedade termodinâmica (Moran; Shapiro, 2009).

As principais características reológicas que definem a tixotropia por vezes, estão presentes em outros tipos de materiais, como exemplo, pode-se citar o conceito de pseudoplasticidade, que foi utilizado por (Goodeve, 1939) para definir incompletamente tixotropia, sua afirmativa de que um fluido tixotrópico apresentava isotermicamente decaimento reversível de sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, já era uma mostra de que a relação da tixotropia com outros materiais é estreita.

Não é incomum alguns materiais apresentarem simultaneamente mais de uma característica reológica, por isso, é extremamente importante discorrer a respeito dos fenômenos reológicos que efetivamente fazem parte do comportamento tixotrópico estabelecendo assim, uma diferenciação clara entre esse e outros materiais.

Posto isso, será feita a distinção entre a viscoelasticidade e a tixotropia, uma vez que viscoelasticidade e a tixotropia são classificações reológicas frequentemente confundidas (Mewis; Wagner, 2009), a seção inicial definirá estrategicamente o conceito de viscoelasticidade, afim de estabelecer na segunda e terceira seções uma distinção qualitativa entre os dois termos. Isto fundamentará a proposta desta monografia que pretende criar um modelo matemático, baseado num sistema mecânico viscoelástico, para descrever o comportamento tixotrópico.

Alguns fenômenos como, tensão limite de escoamento do material, reestruturação, desestruturação e bifurcação da viscosidade serão discutidos.

2.1 Conceitos fundamentais de viscoelasticidade

Muitos materiais apresentam simultaneamente comportamento elástico e viscoso (Reese; Govindjee, 1997), a viscoelasticidade guarda memória parcial do seu histórico de deformação, ou seja, caso haja a cessão da deformação a amostra em questão recupera-se parcialmente. As características que singularizam uma estrutura

viscoelástica consistem em, um decaimento da tensão cisalhante sob a ação de uma deformação mantida constante no tempo, designado relaxação de tensão, e sob a ação de uma tensão cisalhante constante a estrutura viscoelástica apresenta contínuo aumento da deformação (Macosko; Larson, 1994), o teste que evidencia esse comportamento é o *creeping test* (Mendes, 2011), onde se aplica uma tensão cisalhante constante ao longo do tempo como indicado na Figura 2-3, onde pode-se observar que ao aplicar uma tensão de cisalhamento constante na etapa 1 a deformação cresce monotonamente e após cessar a tensão cisalhante na etapa 2 a deformação cai até um valor que está acima do valor inicial de deformação do teste, mostrando que o material possui capacidade de recuperar uma parte da deformação.

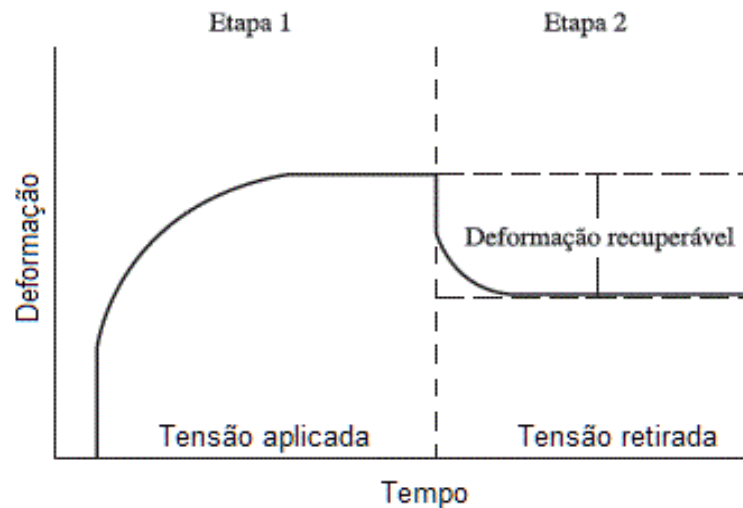


Figura 2-3 - Resposta típica de um material viscoelástico submetido a um degrau de tensão cisalhante.

Fonte: Adaptado de (C.-Y. Wang et al, 2012).

Para efeitos comparativos tem-se a Figura 2-4, que mostra o comportamento da tensão de cisalhamento no tempo quando uma deformação constante é aplicada, para um sólido elástico, um fluido newtoniano e um material viscoelástico, nota-se que a tensão de cisalhamento do sólido elástico (item b) da Figura 2-4 e do fluido newtoniano (item c) da Figura 2-4 após um instante curto de tempo estabiliza-se num valor constante. No entanto, para o material viscoelástico (item d) da Figura 2-4 a tensão de cisalhamento diminui gradualmente corroborando a afirmativa de que materiais viscoelásticos demonstram comportamento dependente do tempo quando submetidos a esforços mecânicos.

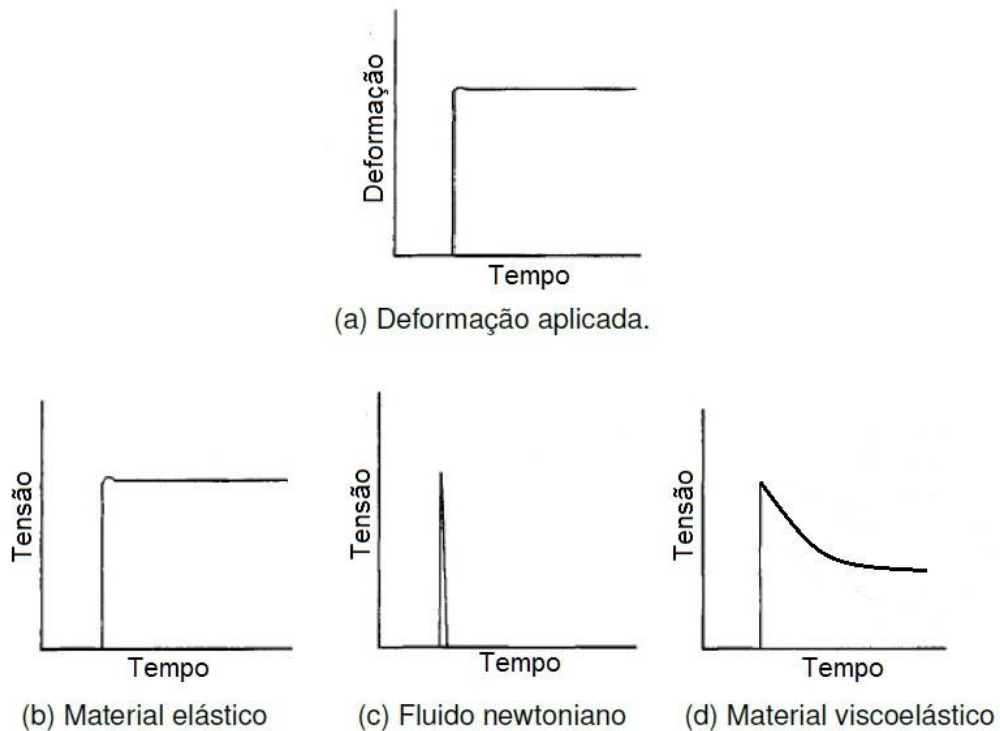


Figura 2-4 - Resposta em tensão de cisalhamento de alguns materiais, sob a aplicação de uma deformação constante.

Fonte: Adaptado de (Macosko; Larson, 1994).

De acordo com a mecânica do contínuo, utilizam-se modelos mecânicos para representar materiais viscoelásticos lineares (Bird et al., 1977; Macosko; Larson, 1994). Geralmente é feita uma associação de molas e amortecedores, as molas são elementos mecânicos responsáveis pela representatividade da parcela elástica do material, já os amortecedores representam a parcela viscosa.

As equações dinâmicas, desses elementos mecânicos quando submetidos à ação de forças, são utilizadas para estabelecer uma analogia junto aos modelos constitutivos formulados para prever o comportamento do material viscoelástico linear e para isso algumas configurações foram apresentadas na literatura, como por exemplo, a de Maxwell, a de Kelvin-Voigt e a de Jeffrey (Bird et al., 1977; Macosko; Larson, 1994) mostradas na Figura 2-5 respectivamente, onde a letra grega η (*eta*) representa a viscosidade aparente, a letra G representa o módulo de cisalhamento e a letra grega τ (*tau*) representa a tensão de cisalhamento aplicada no elemento mecânico.

As configurações de Kelvin-Voigt e de Jeffrey estão sendo modificadas atualmente para atender a modelos não lineares de viscoelasticidade bem como a modelos tixotrópicos (Mendes, 2011), (Mendes; Thompson, 2013), (Azikri de Deus; Dupim, 2013), (Silva; Azikri de Deus; Negrão, 2014).

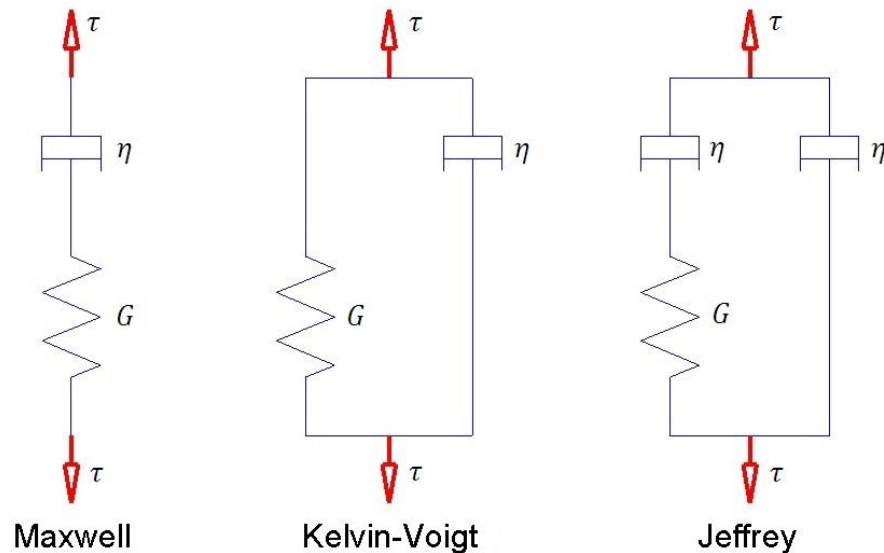


Figura 2-5 - Configurações mecânicas que podem representar materiais viscoelásticos.

Para demonstrar como se pode obter as equações constitutivas a partir de uma configuração mecânica viscoelástica genérica, usa-se de exemplo, a configuração proposta por Maxwell esquematicamente representado na Figura 2-6, onde γ_e , γ_v e γ são as deformações, elástica, viscosa, e total respectivamente, e a viscosidade aparente é representada por η_v assim como o módulo de cisalhamento e a tensão de cisalhamento aplicada são representados por G e τ respectivamente.

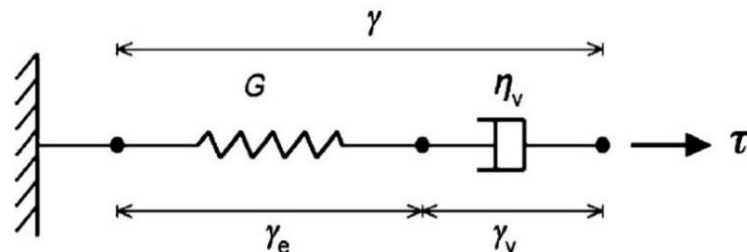


Figura 2-6 - Modelo de Maxwell.

Fonte: Adaptado de (Azikri de Deus; Dupim, 2013).

De acordo com (Macosko; Larson, 1994) a relação entre tensão de cisalhamento τ e deformação γ é determinada pela equação:

$$G_r(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma}, \quad (2.1)$$

na equação (2.1) $G_r(t)$ é o módulo de relaxação, $\tau(t)$ e γ são a tensão de cisalhamento e deformação de cisalhamento, respectivamente. Observando a equação (2.1) é possível inferir que a tensão de cisalhamento tem dependência da deformação e portanto, para pequenas deformações, esse material comporta-se linearmente, no entanto, quando essa tensão de cisalhamento sofre influência não somente do tempo mas também do nível de deformação a não linearidade torna-se evidente (Macosko; Larson, 1994), conseqüentemente o módulo de relaxação será também uma função da deformação e do tempo como mostra a equação (2.2).

$$G_r(t, \gamma) = \frac{\tau(t, \gamma)}{\gamma} \quad (2.2)$$

No elemento de Maxwell observa-se a partição da deformação em uma componente elástica e outra viscosa (equação 2.3).

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v \quad (2.3)$$

Logo a relação constitutiva para o elemento de Maxwell pode ser designada pela equação (2.4) (Azikri de Deus; Dupim, 2013), onde $\dot{\gamma}_e$, $\dot{\gamma}_v$ e $\dot{\gamma}$ são as taxas de deformação elástica, viscosa e total, e $\dot{\tau}$ é a taxa de variação temporal da tensão de cisalhamento.

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v = \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\dot{\tau}}{2\eta_v} \quad (2.4)$$

Em última análise há que se atentar para um fator importante, que é a dependência temporal de algumas variáveis que formam essas equações constitutivas de modelos baseados nos conceitos da mecânica do contínuo. Por exemplo, tem-se que para um material viscoelástico linear é consistente a consideração de que o módulo de cisalhamento G e o coeficiente de viscosidade aparente $2\eta_v$ são constantes. No entanto, para materiais tixotrópicos modelados de forma semelhante essas hipóteses não são necessariamente válidas.

Neste sentido, isso pode causar confusões interpretativas quanto à distinção entre materiais viscoelásticos e tixotrópicos (Mewis; Wagner, 2009), por isso na seção subsequente serão discutidos vários aspectos que podem ser considerados no momento de avaliar se uma amostra é tixotrópica ou viscoelástica.

2.2 Relação entre tixotropia e viscoelasticidade

A distinção entre materiais tixotrópicos e viscoelásticos por vezes é complicada, pois esses materiais podem apresentar algumas características fenomenológicas comuns, por exemplo, as estruturas tixotrópica e viscoelástica, mostram dependência temporal e do histórico de deformação quando submetidas a esforços mecânicos.

2.2.1 Identidade tixotrópica

Materiais tixotrópicos podem exibir efeitos elásticos, por exemplo, após um tempo específico de repouso a estrutura gel estabelece-se no fluido tixotrópico que comporta-se como uma espécie de sólido elástico com ligações moleculares fracas, que em tese não pode escoar em tensões baixas. Mesmo durante o escoamento componentes de tensão elástica podem ser detectadas em materiais ditos tixotrópicos, verifica-se nesse caso uma analogia a materiais viscoelásticos. Afim de entender de forma clara o que é tixotropia pode-se observar a Figura 2-7, que representa no item (a) da Figura 2-7 o teste de degrau com queda na taxa de deformação, aplicado em três materiais distintos, onde $\dot{\gamma}$ representa o eixo de taxa de deformação, $\dot{\gamma}_i$ é a taxa de deformação no instante de tempo t imediatamente anterior à aplicação do degrau de taxa, $\dot{\gamma}_e$ é a taxa de deformação no instante de tempo t imediatamente posterior à aplicação do degrau de taxa e σ representa a variação da tensão no tempo.

O material será viscoelástico, onde houver após o degrau de taxa aplicado, uma variação monotônica e diminuição linear ou não linear da tensão de cisalhamento a partir do seu valor inicial de teste, até um valor de regime permanente, conforme o item (b) da Figura 2-7. Já os itens (c) e (d) da Figura 2-7, são característicos de materiais tixotrópicos, uma vez que, pode-se observar a recuperação, dependente do

tempo, da tensão de cisalhamento e consequente viscosidade aparente. Nesse sentido é pertinente observar que materiais tixotrópicos podem ou não ser viscoelásticos, e que a tixotropia do material está ligada intrinsecamente à sua reversibilidade (Mewis; Wagner, 2009).

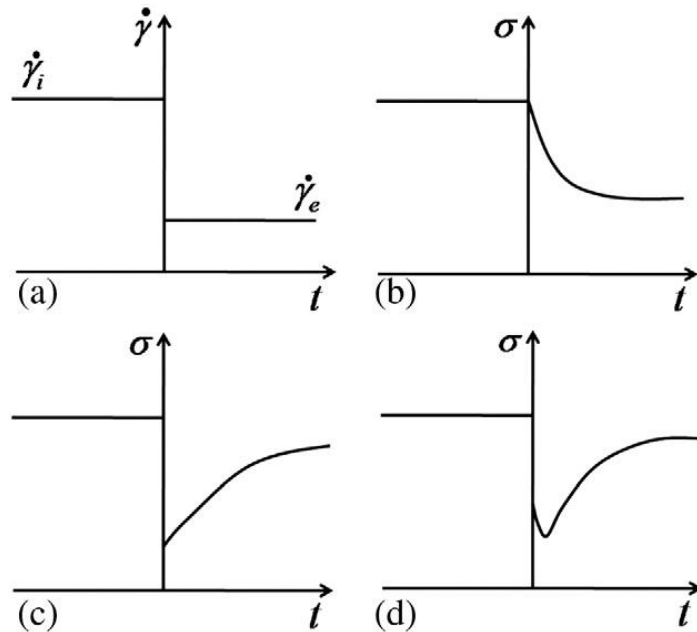


Figura 2-7 – Item (a): Teste de degrau com queda de taxa de deformação; Item (b): Resposta em tensão de cisalhamento para um material viscoelástico; Item (c): Resposta em tensão de cisalhamento para um material tixotrópico inelástico; Item (d): Resposta em tensão de cisalhamento para um material tixotrópico viscoelástico.

Fonte: (Mewis; Wagner, 2009).

2.2.2 Reestruturação/desestruturação da microestrutura e bifurcação da viscosidade

De acordo com (Coussot et al., 2002), (Mendes, 2011) e (Mendes; Thompson, 2013) a tixotropia apresenta os fenômenos da reestruturação, desestruturação e bifurcação da viscosidade.

Uma forma objetiva de quantificar a reestruturação (*Aging*) é através de um parâmetro estrutural representado por λ (Mewis; Wagner, 2009), à medida que a amostra repousa ou submete-se a um escoamento muito lento, ocorre reestruturação, conseqüentemente, sua viscosidade aparente aumenta (Mewis; Moller; Bonn, 2006).

O movimento browniano é usado por muitos autores para explicar a reestruturção, em tese o movimento browniano dos constituintes da microestrutura do material e/ou devido às colisões geradas a partir do escoamento provocariam a reestruturção (Barnes, 1997),(Azikri de Deus; Dupim, 2013), devido a estas colisões as partículas ou cadeias de partículas iriam se acoplar a outras, estruturando o material. Outra abordagem feita nesse contexto, segue uma diretriz análoga a anterior no que diz respeito ao movimento estrutural, nessa abordagem o material apresenta em sua constituição flocos (Figura 2-8), que é resultado da aglomeração de cadeias poliméricas formadas em um material estruturado (Barnes,1997), que podem se coalescer a outros ou se desintegrar, condições estas que dependem dos esforços mecânicos aos quais o material está submetido (Azikri de Deus; Dupim, 2013).

Pode-se entender a desestruturção (*Rejuvenation*), como a quebra das ligações intermoleculares da microestrutura, devido a esforços mecânicos. A predominância da desestruturção ou reestruturção no material, se dará dependendo do nível do esforço mecânico ao qual o material estará submetido. A ação concorrente na microestrutura entre desestruturção e reestruturção leva à bifurcação da viscosidade também conhecida como efeito avalanche (Mewis; Moller; Bonn, 2006).

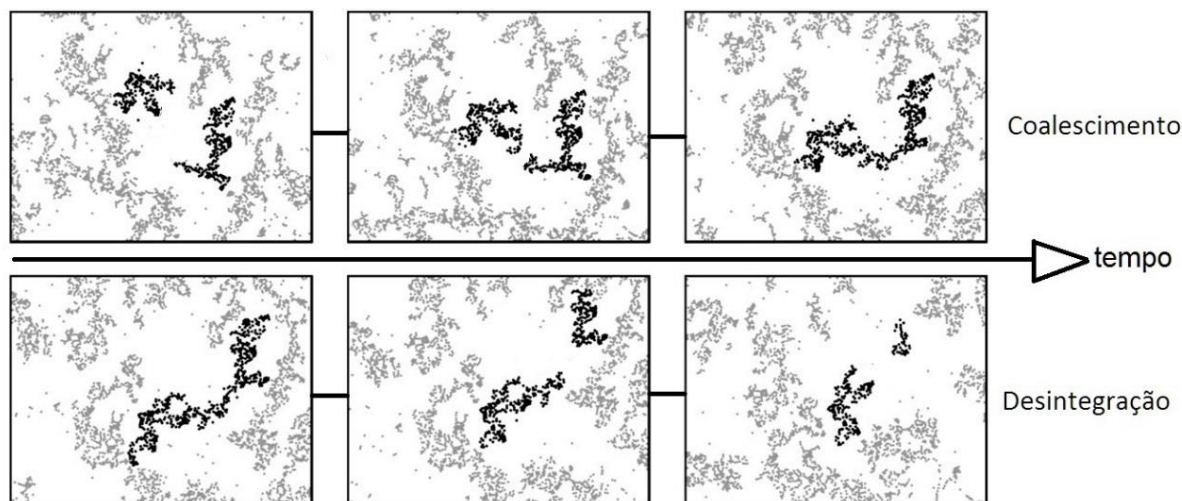


Figura 2-8 – Ilustração da dinâmica da reestruturção e desestruturção ao longo do tempo de uma amostra particulada em solução.

Fonte: Adaptado de (Mewis; Wagner, 2009).

Afim de compreender a bifurcação da viscosidade aparente e considerando que a viscosidade do material resulta da competição entre os processos de reestruturação e desestruturação associados com a organização ou desorganização da microestrutura do fluido (Coussot et al., 2002), um teste de patamar de tensão de cisalhamento (“*Aging test*”) (Soares; Thompson; Machado, 2013) pode ser realizado. Na Figura 2-9 observa-se que para baixas tensões de cisalhamento há uma queda significativa da taxa de cisalhamento indicando um incremento na magnitude da viscosidade aparente. Com isso, há a predominância da reestruturação.

Já para tensões mais elevadas tem-se a pouca variação da taxa de cisalhamento indicando que a viscosidade aparente está com pequena variação e encontra-se em torno de um valor baixo. Com isso, há a predominância do efeito da desestruturação estrutural.

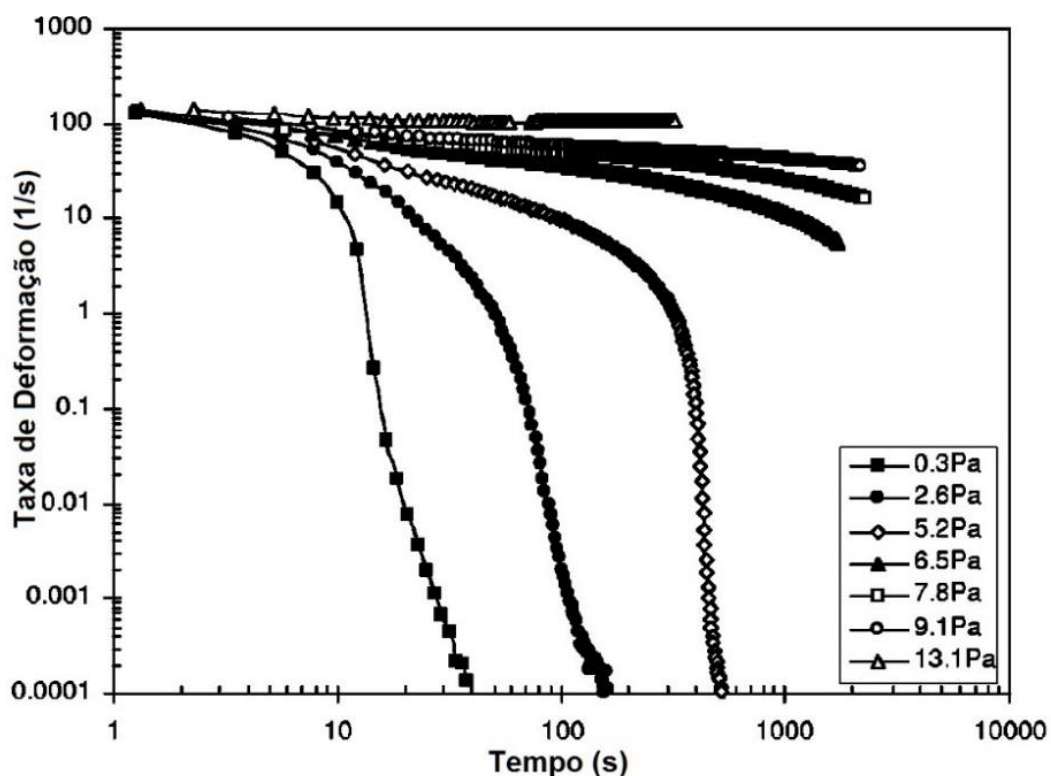


Figura 2-9 - Teste de patamar de tensão de cisalhamento para uma solução de bentonita, mudança na taxa de cisalhamento ao longo do tempo para diferentes níveis de tensão de cisalhamento aplicada imediatamente após o pré-cisalhamento aplicando uma tensão de cisalhamento de 26 Pa durante 60 segundos.

Fonte: Adaptado de (Coussot et al., 2002).

Como anteriormente citado a concorrência entre reestruturação e desestruturação provoca a bifurcação da viscosidade (Figura 2-10), e a partir do teste de patamar de tensão, utilizando a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, é possível obter o comportamento da viscosidade aparente, onde η é a viscosidade aparente de unidade dada em Pascal vezes segundo (*Pa.s*) e t é o tempo dado em segundos (*s*).

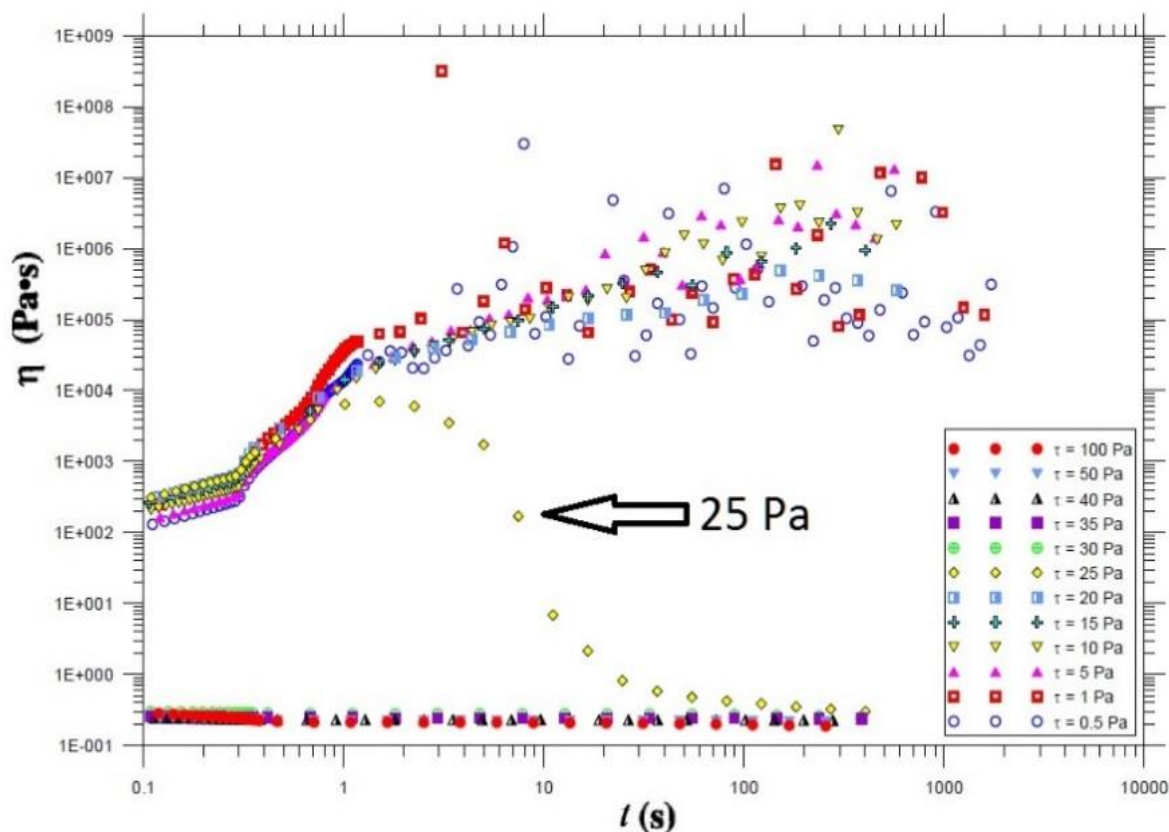


Figura 2-10 - Viscosidade de uma amostra de óleo cru, sob diversas condições experimentais de tensão de cisalhamento, em função do tempo.

Fonte: (Soares; Thompson; Machado, 2013).

Com isso, é possível destacar que abaixo da tensão de cisalhamento que delimita a bifurcação da viscosidade ($25 Pa$) a predominância é da reestruturação, muito embora a desestruturação ocorra também. No entanto, em tensões de teste acima deste patamar limite a influência da desestruturação é muito maior em relação à reestruturação, justificando a manutenção da viscosidade em torno de um valor praticamente constante (Mendes,2011).

Apesar da definição da tensão limite de escoamento e deformação limite de escoamento ainda ser controversa no meio acadêmico o teste de patamar de tensão de cisalhamento, pode ser utilizado para determinar a tensão limite de escoamento do material (Soares; Thompson; Machado, 2013; Mendes; Thompson, 2013).

A Figura 2-11 mostra o comportamento da viscosidade aparente em função da tensão de cisalhamento para uma solução de óxido de ferro disperso em óleo mineral, apresentando dois *plateaus* newtonianos e uma região de decaimento na qual ocorre a lei de potência (BIRD et al., 1977), onde η é a viscosidade aparente dada em Pascal segundo ($Pa \cdot s$) e τ é a tensão de cisalhamento dada em Pascal (Pa). Espera-se que o modelo proposto neste trabalho apresente curva semelhante para a viscosidade aparente em função da tensão de cisalhamento.

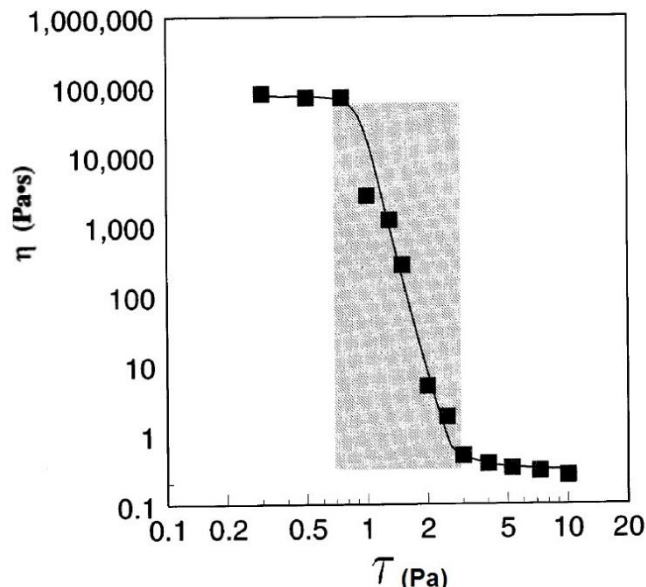


Figura 2-11 - Curva da viscosidade em função da tensão de cisalhamento para uma solução de óxido de ferro disperso em óleo mineral: dois patamares de viscosidade.

Fonte: (Barnes, 1999).

Para a compreensão de outros modelos matemáticos, que serão discutidos em seções posteriores, que tratam do comportamento tixotrópico. Nesta monografia será considerado, que o termo referente à tensão limite de escoamento é o limiar parametrizado por duas grandezas físicas, a tensão e a deformação limites de escoamento, que por sua vez estabelecem-se como condições necessárias a serem

superadas para que o material escoe e sofra desestruturação mediante cisalhamento (Fernandes, 2016).

Essa abordagem está baseada na ideia de que apesar de a tensão limite de escoamento ser um conceito fictício, sua praticidade para a engenharia é consistentemente fundamentada (Barnes, 1999; Dimitriou, 2013).

2.3 Síntese do capítulo

Neste capítulo foram discutidos os conceitos que definem a tixotropia, a definição de tixotropia foi a principal pauta do capítulo porque não é incomum alguns materiais apresentarem simultaneamente mais de uma característica reológica dificultando a distinção entre um material tixotrópico e outros tipos. Para uma compreensão adequada do modelo a ser analisado é fundamental ter claramente definido o que é um material tixotrópico, com esse intuito foi feita:

- Definição de viscoelasticidade, com ênfase numa análise linear e uma abordagem quanto ao modelo matemático que pode representar esse tipo de material, sem deixar de citar a não linearidade que pode também estar presente no comportamento viscoelástico.

- Análise das relações existentes entre a viscoelasticidade e tixotropia, bem como suas principais diferenças.

- Discussão dos fenômenos de reestruturação, desestruturação e bifurcação da viscosidade.

- Considerações qualitativas a respeito do limite de escoamento.

No capítulo seguinte será realizada uma revisão bibliográfica contemplando os principais modelos, referentes à descrição do comportamento tixotrópico, propostos pela literatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Introdução a alguns modelos tixotrópicos

Os modelos propostos para representar sistemas tixotrópicos geralmente são baseados em três diferentes abordagens (Dullaert; Mewis, 2006), uma baseada na mecânica do contínuo, outra contemplando aspectos de sua cinética estrutural e finalmente uma considerando fortemente sua condição microestrutural. Muito embora as duas primeiras formas de tratar a questão comportamental da tixotropia, anteriormente citadas, sejam as formas mais utilizadas de acordo com a literatura para formular modelos tixotrópicos, elas não têm conexão direta com os processos responsáveis pela mudança estrutural do material (Mujumdar et al., 2002).

Para descrever a abordagem referente à mecânica do contínuo, as equações constitutivas são essenciais. Em princípio o desenvolvimento dessas equações constitutivas é bastante simples, por exemplo para uma amostra inelástica, poderia iniciar-se com o estabelecimento de uma relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação através de um fator de proporcionalidade, sendo essa relação constitutiva a lei de Newton para fluidos onde o fator de proporcionalidade seria o coeficiente de viscosidade que deve depender do histórico de deformação.

A incorporação de um parâmetro estrutural λ representativo do nível de estruturação do material, seria feita para desenvolver as equações cinéticas, referentes à evolução microestrutural do material no tempo. Assim sendo, a dependência temporal do material é descrita pela taxa de variação temporal do parâmetro estrutural λ .

As duas formas anteriormente citadas de analisar um material tixotrópico constituem praticamente todo o espectro de modelos disponíveis (Mewis; Wagner, 2009), além disso essas formas de abordagem, podem ser associadas sendo os parâmetros do modelo matemático, em hipótese, uma função de um ou mais parâmetros estruturais λ_n internos, entretanto, a validação dessas abordagens tem sido muitas vezes, com base em conjunto de dados limitado e de confiabilidade duvidosa, cobrindo apenas uma gama restrita de condições de escoamento. Como os

modelos contêm normalmente um número grande de parâmetros ajustáveis, a sua real capacidade preditiva permanece incerta (Dullaert, 2005).

A terceira abordagem busca descrever completamente a evolução do material a partir dos fenômenos físicos ligados à interação entre as macropartículas, por exemplo flocos, dando igual importância de análise a variações microestruturais internas dessas macropartículas que podem ocorrer concomitantemente à estruturação e desestruturação do sistema tixotrópico (Dullaert, 2005).

As mudanças na estrutura de material tixotrópico são bastante complexas e ainda não muito bem compreendidas, efeitos como, evaporação e sedimentação, por exemplo, são alguns dos efeitos que dificultam ainda mais a modelagem matemática destes sistemas. Consequentemente, um modelo geral capaz de descrever todas as particularidades da tixotropia ainda não foi desenvolvido. Entretanto, existem proposições simplificadas, como o tratamento no âmbito da mecânica do contínuo associado a aspectos cinéticos da estrutura, feitas e estudadas que respondem bem à especificidade de alguns materiais tixotrópicos (Mewis; Wagner, 2009).

3.2 Proposições recentes para sistemas tixotrópicos

Com a finalidade de representar os fenômenos dependentes do tempo tais como, elasticidade, viscosidade e limite de escoamento Mujumdar et al. (2002) desenvolveram um modelo onde foi proposto um parâmetro estrutural escalar λ ($0 \leq \lambda \leq 1$) para representar o nível de estruturação instantânea do fluido tixotrópico onde a unidade representa um material completamente estruturado e λ pode assumir valores intermediários entre 0 e 1. A taxa de desestruturação é dependente tanto do tamanho médio dos flocos como da taxa de deformação imposta, já a taxa de reconstrução ou reestruturação é dependente apenas do tamanho dos flocos. A equação (3.1) (Mujumdar et al., 2002) que descreve a cinética de variação estrutural, foi baseada num caso particular de uma equação geral formulada inicialmente por (Goodeve, 1939).

$$\frac{d\lambda}{dt} = -k_1\dot{\gamma}_+\lambda + k_2(1 - \lambda); \dot{\gamma}_+ = \begin{cases} 0 & : \dot{\gamma}\gamma_e \leq 0 \\ |\dot{\gamma}| & : \dot{\gamma}\gamma_e > 0 \end{cases} \quad (3.1)$$

O primeiro termo $-k_1\dot{\gamma}_+\lambda$ representa a desestruturação com k_1 constante e o segundo termo $k_2(1-\lambda)$ representa a taxa de reestruturação devido ao movimento browniano com k_2 constante. A restrição de $\dot{\gamma}_+$ refere-se ao sentido da deformação elástica γ_e dos flocos comparativamente ao sentido da taxa de deformação $\dot{\gamma}$ imposta, ou seja, quando o sentido de ação tanto da deformação elástica quanto o da taxa de deformação forem iguais se terá a influência da desestruturação, caso contrário $\dot{\gamma}_+ = 0$ indicando que a desestruturação é nula. Logo para obter a resposta da variação da estrutura no tempo $\lambda(t)$ basta solucionar a equação (3.1). Para o caso particular em que o fluido é submetido inicialmente a uma deformação de cisalhamento até que se atinja o regime permanente de equilíbrio onde $\dot{\lambda} = 0 \rightarrow \lambda = \lambda_{eq}$, a solução analítica representada pela equação (3.2) pode ser alcançada.

$$\lambda = \lambda_{eq} - (1 - \lambda_{eq})(e^{-(k_1\dot{\gamma}t + k_2t)}); \lambda_{eq} = \frac{k_2}{k_1\dot{\gamma} + k_2} \quad (3.2)$$

No modelo de (Mujumdar et al., 2002) a tensão total é uma combinação das tensões elásticas e viscosas como mostra a equação (3.3) (Mujumdar et al., 2002).

$$\tau_{total} = \tau_e + \tau_v = \lambda(G\gamma_e) + (1 - \lambda)K\dot{\gamma}^{n^{**}} \quad (3.3)$$

O termo γ_e da equação (3.3) representa a deformação elástica dos flocos e a parte elástica é identificada como a memória do material, no entanto, essa memória é parcial, pois uma parte dela é perdida na dissipação viscosa, nota-se que esse modelo possui 3 parâmetros K, G e n^{**} que variam de acordo com o material.

Ao analisar a equação (3.3) é possível inferir que quanto maior o nível de estruturação maior é a influência da parcela elástica no comportamento do material, em contrapartida a parcela viscosa se sobressai quando esse parâmetro estrutural diminui.

O modelo de (Mujumdar et al., 2002) não faz menção a um significado físico do parâmetro estrutural. E por fim uma característica a ser notada nesta proposta, é que o material sofre uma mudança do comportamento elástico para o viscoso de forma gradual.

Seguindo na revisão de modelos propostos recentemente tem-se o analisado em (Coussot et al., 2002), devido ao grau de dificuldade elevado ao efetuar uma abordagem baseada em uma descrição detalhada dos aspectos físicos em escala

microestrutural num fluido tixotrópico, a ideia principal deste modelo, assim como o de (Mujumdar et al., 2002), também baseia-se na interação mecânica entre as partículas, em (Coussot et al., 2002) se pôde verificar experimentalmente o fenômeno da bifurcação da viscosidade (Figura 2-9), com essa observação (Coussot et al., 2002) em hipótese estabeleceram que a viscosidade deve depender de um parâmetro estrutural λ , ou seja, a mesma varia com o nível de estruturação, por isso foi proposto um modelo descritivo dos processos de reestruturação e desestruturação, os quais em concorrência, resultam no comportamento da viscosidade aparente do material. Em (Coussot et al., 2002) é definido que a estruturação ocorre à uma taxa constante de $1/t_0$ onde t_0 é o tempo característico de estruturação espontânea e completa do material. Além disso, para a taxa de variação do parâmetro estrutural, a desestruturação é diretamente proporcional ao nível de estruturação λ e à taxa de deformação $\dot{\gamma}$ imposta, como mostra a equação (3.4), onde α^{**} é uma constante dependente do sistema em análise, ou seja, a ser ajustada de acordo com o material.

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{t_0} - \alpha^{**}\dot{\gamma}\lambda \quad (3.4)$$

Neste sentido para representar o escoamento e a estrutura, a viscosidade aparente é considerada uma função exclusiva do estado instantâneo da amostra:

$$\eta = \eta_0(1 + \lambda^{n^*}), \quad (3.5)$$

na equação (3.5) η_0 corresponde à viscosidade para o material inteiramente destruído, ou mais praticamente, seria a representação da viscosidade onde se poderia desprezar a influência das interações entre as partículas, para (Coussot et al., 2002), o parâmetro n^* é o expoente de estruturação da viscosidade e indica a sensibilidade da viscosidade a variação estrutural do material, a tensão de cisalhamento τ nesse caso, é dada pela equação (3.6).

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \quad (3.6)$$

Em busca de resultados mais abrangentes num sentido prático e quantitativo, (Dullaert; Mewis, 2006), consideraram a comparação entre os resultados experimentais dos testes adquiridos de materiais de avaliação e a solução obtida da simulação de seu modelo. As parcelas elásticas e viscosas estabelecidas como presentes na análise são dependentes da estrutura da amostra. A hipotética atuação

da viscoelasticidade é contemplada no modelo, e bem representada através de uma equação definindo a taxa de variação da deformação elástica do material. A equação de taxa é formulada incorporando os efeitos de quebra e recuperação da estrutura, além do efeito do movimento browniano na recuperação, sem no entanto, pormenorizar os mecanismos que levam o mesmo a influir na reestruturação da microestrutura. Por fim, para este modelo, os resultados teóricos ajustados e obtidos foram relativamente coerentes com o comportamento experimental do material.

Na análise de um creme dental comercial Ardakani et al. (2011), propôs um modelo baseado no conceito de limite de escoamento, indicando que o escoamento necessita de uma energia inicial para ocorrer. Também nesta proposta existe a consideração de uma parte viscosa dependente de um parâmetro estrutural ξ . A equação (3.7) é representativa desse caso, onde o primeiro termo é a influência da tensão limite de escoamento τ_y e da taxa de deformação $\dot{\gamma}$, já a parcela $(1 + \xi)\eta_\infty\dot{\gamma}$ é a influência viscosa. Na parcela viscosa quanto maior o nível de estruturação, maior será participação viscosa no comportamento do escoamento. Neste aspecto quando $\xi = 1$ a estruturação é completa e quando $\xi = 0$, há uma condição de desestruturação total, os parâmetros η_∞ e m^* são parâmetros constantes que são ajustáveis de acordo com o material.

$$\tau = \tau_y(1 - e^{-m^*\dot{\gamma}}) + (1 + \xi)\eta_\infty\dot{\gamma} \quad (3.7)$$

A equação (3.8) é a taxa de variação da estrutura neste modelo, o primeiro termo do lado direito manifesta a desestruturação, já o segundo termo devido ao item $(1 - \xi)$ indica o processo de reestruturação, sendo os demais componentes da equação os parâmetros ajustáveis do modelo.

$$\frac{d\xi}{dt} = -k_1\dot{\gamma}\xi + k_2(1 - \xi) \quad (3.8)$$

Em suma, neste caso houveram algumas discrepâncias entre as simulações e os experimentos, muito embora o modelo possa representar bem fluidos com tensão limite de escoamento, essas divergências podem estar associadas com a desconsideração dos efeitos elásticos.

A utilização de um elemento mecânico elástico-viscoso foi a escolha de (Mendes, 2011) para descrever o comportamento tixotrópico. A construção teórica

lança mão do modelo de Jeffrey no qual, entretanto, é realizada uma modificação que consiste hipoteticamente em considerar, o módulo de cisalhamento G_s e a viscosidade instantânea da microestrutura η_s , como respectivas funções de um parâmetro estrutural λ , que representa o nível de estruturação do material, a Figura 3-1 ilustra a analogia mecânica usada por (Mendes, 2011), onde γ_e , γ_v e γ , são as deformações elástica do elemento de Maxwell, viscosa do elemento de Maxwell e total respectivamente, e τ é a tensão de cisalhamento aplicada ao elemento mecânico.

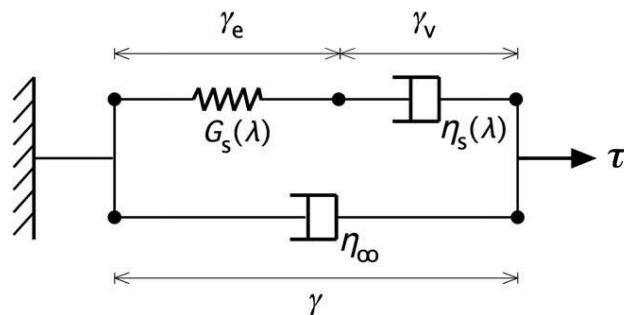


Figura 3-1 - Analogia mecânica baseada no modelo de Jeffrey.

Fonte: (Mendes, 2011).

A equação constitutiva é definida por (Mendes, 2011) como:

$$\tau + \theta_1 \dot{\tau} = (\eta_\infty^* + \eta_s)(\dot{\gamma} + \theta_2 \ddot{\gamma}), \quad (3.9)$$

sendo o componente θ_1 definido pela razão entre η_s e G_s respectivamente e θ_2 representado pela equação (3.10).

$$\theta_2 = \frac{\eta_\infty^*}{(\eta_\infty^* + \eta_s)} \theta_1, \quad (3.10)$$

Neste caso, η_∞^* é a viscosidade do elemento puramente viscoso. Para o material completamente estruturado ($\lambda = 1$) a equação (3.9) aproxima-se do modelo de Kelvin-Voigt para viscoelasticidade conforme a equação (3.11).

$$\dot{\gamma} + \frac{\eta_\infty^*}{G_s} \ddot{\gamma} \approx \frac{\dot{\tau}}{G_s}, \quad (3.11)$$

E para o outro caso em que ($\lambda = 0$), onde o material encontra-se totalmente desestruturado a equação (3.9) é simplificada reduzindo-se ao modelo de fluido newtoniano.

$$\tau = \eta_{\infty}^* \dot{\gamma} \quad (3.12)$$

A evolução do material é demonstrada sob a análise da equação de taxa do parâmetro estrutural, na equação (3.13), o componente t_{eq} é o tempo característico de mudança de λ , já o item da equação λ_{ss} é o parâmetro estrutural em regime permanente e por fim os elementos a, b e c , são os parâmetros ajustáveis do modelo. Nota-se que o primeiro termo representa a reestruturação do material sendo dependente do tempo característico e o segundo mostra a dependência da desestruturação em relação ao tempo característico e também ao parâmetro estrutural em regime permanente.

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{(1 - \lambda)^a}{t_{eq}} - \frac{(1 - \lambda_{ss})^a}{t_{eq}} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{ss}} \right)^b \left(\frac{\tau}{(\eta_{\infty}^* + \eta_s) \dot{\gamma}} \right)^c \quad (3.13)$$

No modelo proposto por (Mendes, 2011), é importante enfatizar que a taxa de variação do módulo de cisalhamento \dot{G}_s não foi considerada, o que contradiz a hipótese de que G_s é função de λ uma vez que esse parâmetro pode ser considerado variável no tempo pelo próprio conceito de tixotropia.

A analogia mecânica feita por (Azikri de Deus; Dupim, 2012) utilizou o modelo constitutivo de Maxwell para deduzir a equação constitutiva. (Azikri de Deus; Dupim, 2012) estabeleceram restrições para os funcionais associados ao modelo, bem como foi proposta uma interpretação física do parâmetro estrutural que consiste em definir que o parâmetro estrutural é a razão entre o número de ligações instantâneo entre as cadeias poliméricas, e o número de ligações inicial, ou seja, se o número instantâneo de ligações é igual ao inicial têm-se um material totalmente estruturado e o parâmetro assume valor unitário, por outro lado se não houver ligação entre as cadeias o material está completamente desestruturado definindo o valor do parâmetro como sendo nulo. A equação de taxa obtida para o material em escoamento isotérmico foi deduzida baseada na equação de Smoluchowski (Mazo, 2008), a construção teórica da equação de taxa, cogitou a influência do movimento browniano, contudo, o coalescimento das cadeias devido às colisões resultantes do escoamento não foi considerado.

O modelo proposto por (Mendes, 2011), foi modificado por (Mendes; Thompson, 2013), a equação constitutiva mantém o mesmo formato e a equação de

taxa passa a depender apenas do parâmetro estrutural referente ao material no equilíbrio, ou seja, quando as taxas de reestruturação e desestruturação são iguais. Além disso, uma hipótese referente ao parâmetro estrutural foi modificada, no modelo proposto por (Mendes, 2011), a variação do parâmetro está num intervalo entre zero a um número positivo, não necessariamente igual a um, caso o parâmetro estrutural tenda a infinito, o comportamento de um material com tensão limite de escoamento verdadeira é alcançado, se não, os fenômenos indicativos de tixotropia tornam-se evidentes. Com isso, o módulo de cisalhamento e a representação do comportamento da viscosidade também foram modificados. Algumas simulações foram apresentadas para os testes de tensão de cisalhamento controlada, taxa de cisalhamento controlada e oscilatório LAOS (*Large Amplitude Oscillatory Shear*) e obtiveram boa concordância com resultados experimentais.

Observa-se que a maioria das soluções, dos modelos apresentados anteriormente, respondem bem e são aplicáveis apenas a determinados casos específicos de sistemas tixotrópicos, como por exemplo, é o caso da proposta de Ardakani et al. (2011). Outro aspecto relevante dessas formulações é o fato de que em hipótese elas apresentam as propriedades do material, módulo de cisalhamento e viscosidade aparente, como dependentes do nível de estruturação. Assim sendo tal dependência, mediante a verificação do comportamento físico esperado para materiais tixotrópicos, indica que as taxas de variação temporal do módulo de cisalhamento e viscosidade aparente não seriam nulas, entretanto, essa inferência não é executada nos modelos, causando certa inconsistência do ponto de vista físico. Além disso, em todos os modelos citados anteriormente, nesta seção, a equação da taxa de variação temporal de um parâmetro estrutural é utilizada para descrever a evolução microestrutural do material, contudo, apenas em Azikri de Deus e Dupim (2012) foi feita uma definição física para esse parâmetro. Em um trabalho mais recente realizado por (Silva, 2015) utilizando como base uma modificação do modelo de Jeffrey, os aspectos carentes dos modelos citados anteriormente são contemplados. Uma definição física do parâmetro estrutural e a consideração da taxa de variação temporal das propriedades do material é feita, e com isso essas hipóteses trazem uma abordagem inovadora ao escopo da tixotropia.

3.3 Síntese do capítulo

Neste capítulo foram discutidas as três primordiais abordagens referente aos modelos propostos para representar sistemas tixotrópicos, sendo duas delas as mais utilizadas, uma à luz da mecânica do contínuo e outra contemplando aspectos de sua cinética estrutural. Alguns modelos recentemente formulados foram apresentados destacando suas principais características e verificando suas limitações quanto a alguns aspectos físicos.

No capítulo seguinte será realizada uma descrição detalhada do modelo que baseará a construção teórica da proposta deste trabalho, justificando essa escolha e fazendo uma extensão do mesmo no âmbito de sua modelagem estrutural.

4 DESCRIÇÃO E DESENVOLVIMENTO DO MODELO

4.1 Características gerais do modelo proposto

O objetivo principal deste trabalho é obter um modelo matemático que atenda a maior gama possível de materiais tixotrópicos, e para isso, será abordado um modelo referenciado na mecânica do contínuo ligado a inserção dos aspectos cinéticos estruturais do fluido.

O modelo a ser descrito a seguir foi escolhido porque pode representar os fenômenos microestruturais da reestruturação e desestruturação.

Para subsidiar o desenvolvimento teórico e construir um modelo que possa representar de maneira consistente o comportamento de materiais tixotrópicos com dois tipos de microestrutura distintas, foi escolhido como referência o modelo primeiramente analisado por (Silva, 2015), o modelo proposto neste trabalho é consistente com a termodinâmica dos meios contínuos (Silva; Azikri de Deus; Negrão, 2014), a equação de taxa é desenvolvida baseando-se em teorias bem estabelecidas na literatura, e também, a taxa de variação temporal do módulo de cisalhamento, bem como da viscosidade aparente é incluída nas deduções matemáticas.

Em suma o equacionamento constitutivo para um sistema tixotrópico nesta monografia, será realizado mediante o estabelecimento de algumas hipóteses e restrições no que diz respeito aos funcionais associados ao modelo. O material será considerado isotrópico e seu escoamento isotérmico e laminar. Dois tipos de microestrutura serão contemplados, onde seus níveis de estruturação podem ser mensurados pelos parâmetros estruturais λ_1 e λ_2 , cuja definição e interpretação física será feita na seção (4.2). Além disso, a taxa de variação dos parâmetros estruturais λ_1 e λ_2 serão descritas matematicamente considerando duas parcelas em suas equações, uma referente a reestruturação microestrutural e outra referente à desestruturação.

O equacionamento será realizado com base no modelo viscoelástico de Jeffrey, não obstante, devido à necessidade e relevância de algumas características fenomenológicas que os fluidos tixotrópicos apresentam, esse modelo será modificado. Assim sendo, as propriedades da viscosidade aparente e do módulo de

cisalhamento serão dependentes dos parâmetros estruturais, bem como suas respectivas taxas de variação temporal serão inseridas e avaliadas nas equações matemáticas. O modelo de Jeffrey é composto basicamente por um elemento de Maxwell, que possui parcelas elástica e viscosa, e um elemento puramente viscoso. A analogia mecânica é aplicada nesse caso com uma mola descrevendo a parte elástica e o amortecedor descrevendo a parte viscosa, o modelo já modificado é apresentado na Figura 4-1, onde G, η_1, η_2 e τ são o módulo de cisalhamento da estrutura 1, viscosidade aparente da estrutura 1, viscosidade aparente da estrutura 2 e tensão de cisalhamento aplicada ao elemento mecânico respectivamente. Dado que o material a ser modelado possui dois tipos de microestrutura, será utilizada a notação indicial $(.)_1$ e $(.)_2$ para referenciar as microestruturas 1 e 2 respectivamente.

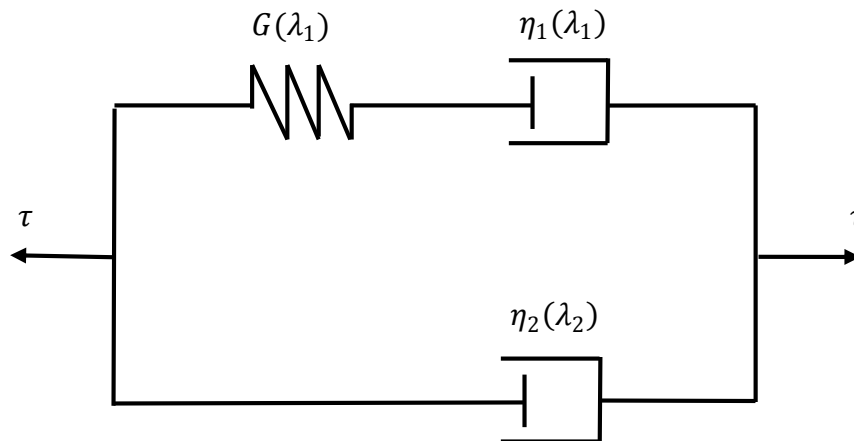


Figura 4-1 - Modelo de Jeffrey modificado com 2 microestruturas distintas.

4.2 Interpretação física dos parâmetros estruturais

O decréscimo da viscosidade aparente sob o efeito de taxa de deformação cisalhante é devido ao efeito de desestruturação citado anteriormente (capítulo 2, seção 2.2.2), e se dá em escala onde abordagem da mecânica do contínuo é tecnicamente factível e aplicável. Serão consideradas dois tipos distintos de microestruturas compondo o material, ou seja, haverá para a amostra totalmente estruturada um $\lambda_1 = 1$ e $\lambda_2 = 1$, no entanto, para a desestruturação total do material se terá $\lambda_1 = 0$ e $\lambda_2 = 0$, onde para atingir o valor nulo de λ_1 e λ_2 , o material com suas microestruturas em tese consideradas contínuas e constituídas de longas cadeias de

partículas é desestruturado, quando submetido ao cisalhamento, em uma rede de cadeias menores denominada de “flocos” e com a manutenção da deformação haverá um isolamento desses “flocos” justificando o valor nulo dos parâmetros estruturais, como o parâmetro estrutural será definido a seguir como a razão entre o número de ligações intermoleculares atual da estrutura e o número de ligações inicial o valor entre os limites 0 e 1 para o parâmetro estrutural é justificado, uma vez que após o início da aplicação do esforço mecânico na estrutura a partir de uma condição totalmente estruturada, o número de ligações atual não pode ser maior que o número de ligações do material totalmente estruturado.

Sob um aspecto físico a definição dos parâmetros estruturais dependerá do número de ligações entre as partículas atuais da microestrutura avaliada, que é descrito por $N(t)$, e também do número inicial de ligações N_0 que essa microestrutura possuía antes do processo de deformação iniciar. A equação (4.1) mostra essa definição física, onde n é um índice representativo da estrutura em análise, e que neste caso, pode assumir valor 1 ou 2, dado que neste modelo são considerados dois tipos de microestruturas diferentes no material.

$$\lambda_n = \frac{N_n(t)}{N_{0n}}, \text{ com } n \in \mathbb{N} \text{ t. q. } 1 \leq n \leq 2, \text{ e } \lambda_n \in \mathbb{R} \text{ t. q. } 0 \leq \lambda_n \leq 1 \quad (4.1)$$

Portanto, devido a existência de mais de um tipo de microestrutura as mesmas responderão de forma distinta à taxa de deformação aplicada. Além disso o parâmetro estrutural pode então ser considerado dependente da taxa de deformação, ou seja, $\lambda_n = \lambda_n(\dot{\gamma}, t)$.

4.3 Análise funcional do módulo de cisalhamento e da viscosidade

A analogia mecânica de Jeffrey é composta de parcelas elástica e viscosa discriminadas respectivamente pelo módulo de cisalhamento G e pela viscosidade aparente η . O modelo de Jeffrey foi usado considerando que a parcela elástica e viscosa do elemento de Maxwell representa microestrutura 1 e a parcela puramente viscosa representa a microestrutura 2. Além disso, nas deduções das equações serão consideradas a taxa de variação temporal do módulo de cisalhamento e da viscosidade aparente. Essas hipóteses são consistentes para arquitetar

matematicamente o modelo, porque essas propriedades são dependentes da estrutura do material.

Um sistema tixotrópico mostra um decaimento da viscosidade aparente e à medida que seu grau de estruturação decresce a deformação cisalhante aumenta (Mendes, 2011). Nesse sentido, é plausível considerar que viscosidade aparente é uma função do parâmetro estrutural λ_n e da taxa de deformação $\dot{\gamma}$. como mostra a equação (4.2).

$$\eta = \eta(\lambda_n, \dot{\gamma}) \quad (4.2)$$

Para construir a equação da viscosidade será considerado a priori que o material encontra-se em condição puramente viscosa, ou seja, a parcela elástica do elemento de Jeffrey é desprezada, então a viscosidade total do elemento de Jeffrey (Figura 4-1) pode ser escrita como:

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 \quad (4.3)$$

Além disso, em respeito a própria definição de tixotropia e do comportamento que a viscosidade apresenta quando está submetida ao cisalhamento ao longo do tempo como na Figura 4-2, é razoável propor um decaimento exponencial da viscosidade à medida que o nível de estruturação decresce, e também nota-se na Figura 4-2 outra característica reológica da tixotropia onde o material apresentará menor estruturação quanto menor for o tempo de repouso.

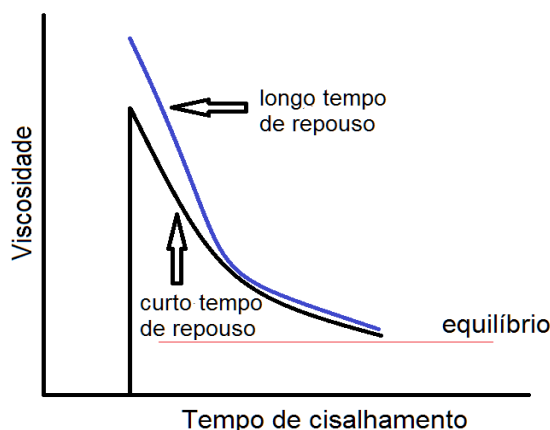


Figura 4-2 - Comportamento da viscosidade de um fluido tixotrópico em cisalhamento após longo e curto tempo de repouso.

Fonte: Adaptado de (Barnes, 1997).

Portanto as equações (4.4) e (4.5) são propostas e definidas para representar o comportamento da viscosidade aparente.

$$\eta_1 = \eta_{01} \exp(\alpha_1 \cdot \lambda_1) ; \forall \eta_0 \in \mathbb{R} t. q \eta_{01} > 0 \wedge \alpha_1 > 0 \quad (4.4)$$

$$\eta_2 = \eta_{02} \exp(\alpha_2 \cdot \lambda_2) ; \forall \eta_0 \in \mathbb{R} t. q \eta_{02} > 0 \wedge \alpha_2 > 0 \quad (4.5)$$

Os termos η_{01} e η_{02} são os valores das viscosidades aparentes da amostra em condição totalmente destruída, e os termos α_1 e α_2 indicam a sensibilidade da resposta viscosa em relação a variação estrutural do material. Observa-se que o conjunto de parâmetros $\eta_{01}, \eta_{02}, \alpha_1$ e α_2 são dependentes do tipo de material e devem assumir valores necessariamente positivos, por causa da restrição imposta pela termodinâmica dos meios contínuos que será melhor explicada na seção (4.4).

É trivial perceber então que para um material com duas microestruturas diferentes e puramente viscoso a viscosidade pode ser dada por:

$$\eta(\lambda_1, \lambda_2) = \eta_{01} \exp(\alpha_1 \lambda_1) + \eta_{02} \exp(\alpha_2 \lambda_2) , \quad (4.6)$$

logo a equação (4.6) corrobora a restrição funcional da seção (4.4).

No que concerne ao módulo de cisalhamento, uma vez que depende da condição estrutural, tem-se que o efeito elástico é relevante quando $G(\lambda_n)$ apresenta valor finito, por outro lado, no limite o módulo de cisalhamento tende a infinito $\lim_{\lambda_n \rightarrow 0} G(\lambda_n) = \infty$ quando o material está desestruturado, sendo assim o efeito elástico pode ser desprezado e o comportamento é predominantemente viscoso (Mendes, 2011), para um valor finito de viscosidade e módulo de cisalhamento o comportamento será viscoelástico, o menor valor de $G(\lambda_n)$ ocorrerá para um material totalmente estruturado e nessa situação a influência elástica é bastante relevante.

Portanto, para garantir que essas condições sejam respeitadas deve-se escolher uma função que obedeça as restrições anteriormente colocadas, mediante essa discussão a equação (4.7) descreve a função do módulo de cisalhamento (Azikri de Deus; Negrão; Franco, 2015),

$$G(\lambda_n) = G_0 \exp(m \lambda_n^{-1}) , \quad (4.7)$$

onde em uma simples verificação observa-se que para $\lambda_n = 1$ o módulo de cisalhamento assume um valor finito, descrevendo efetivamente a influência elástica na estrutura, e à medida que $\lambda_n \rightarrow 0$ o valor de $G(\lambda_n) \rightarrow \infty$ descaracterizando o efeito elástico. O parâmetro m da equação (4.7), indica a sensibilidade da resposta elástica em relação a variação estrutural do material, por exemplo, se m assumir um valor elevado, a resposta elástica fica bastante sensível a pequenas variações da estrutura, entretanto, se m for pequeno o material deverá sofrer uma grande desestruturação para que sua resposta elástica sofra alguma alteração.

O parâmetro G_0 contabiliza a influência diretamente proporcional da resposta elástica, m e G_0 são parâmetros que podem ser ajustados de acordo com o material. O índice n na equação (4.7) do módulo de cisalhamento assume valor 1, uma vez que o elemento de Maxwell está definido como a estrutura 1.

4.4 Restrições aos funcionais associados ao modelo

Afim de tornar o modelo deste trabalho termodinamicamente admissível, lança-se mão da desigualdade de Clausius-Duhem (Azikri de Deus; Negrão; Franco, 2015), que é uma forma usual de expressar a segunda lei da termodinâmica na mecânica do contínuo, e tem-se que a dissipação de energia é definida como a taxa de produção de entropia interna por unidade de volume multiplicada pela temperatura absoluta e para um material real a dissipação é necessariamente maior do que zero (Edelen, 1974). Assim sendo, a viscosidade do material é associada a essa dissipação de energia, portanto, a equação (4.8) mostra a restrição da viscosidade à luz da termodinâmica dos meios contínuos.

$$\eta(\lambda_1, \lambda_2, \dot{\gamma}) > 0 \quad (4.8)$$

De forma qualitativa avalia-se a Figura 4-3, para obter algumas restrições referentes à evolução de um material tixotrópico genérico, à medida que a taxa de deformação aumenta há uma diminuição no tamanho dos “flocos” da estrutura, sendo o estado de equilíbrio (equação 4.9), onde os efeitos da reestruturação e desestruturação são equivalentes, alcançado em um tamanho de floco menor. Por outro lado, quando há uma diminuição da taxa de deformação o equilíbrio é atingido em um tamanho de floco maior, o ciclo (a-a'-b-b'-a) na Figura 4-3 mostra a variação

do tamanho do floco à medida que se varia a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento.

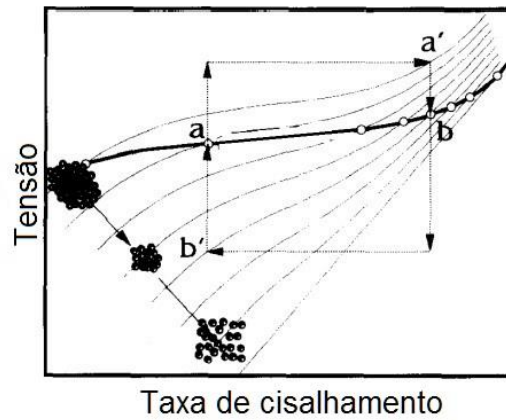


Figura 4-3 - Microestrutura e curvas de equilíbrio para um material tixotrópico.

Fonte: Adaptado de (Barnes, 1997).

Além disso, para uma estrutura com tamanho de floco invariável (linha b-b' da Figura 4-3) a tensão de cisalhamento aumenta monotonicamente com a taxa de deformação, logo é possível escrever que:

$$\dot{\lambda}_n = 0 \rightarrow \lambda_n = \lambda_{eq} \quad (4.9)$$

e

$$\dot{\lambda}_n \neq 0 \rightarrow \frac{\partial \tau_n}{\partial \dot{\gamma}} > 0, \quad (4.10)$$

onde a equação (4.9) define a curva de equilíbrio e a (4.10) é requerida devido à estabilidade mecânica ou fluidodinâmica (Truesdell; Noll, 2010).

Entretanto, em uma situação de escoamento real os flocos mudam de tamanho até atingir o equilíbrio. Exposto isso, seguem as seguintes restrições:

$$\dot{\lambda}_n > 0 \rightarrow \lambda_n < \lambda_{eq} \quad (4.11)$$

e

$$\dot{\lambda}_n < 0 \rightarrow \lambda_n > \lambda_{eq}, \quad (4.12)$$

a inequação (4.11) indica o material em processo de estruturação e o equilíbrio está em um nível em termos de estruturação acima da condição estrutural atual da amostra, em contrapartida, a inequação (4.12) mostra que o escoamento está a

caminho do equilíbrio, porém a partir de uma estruturação, pois o equilíbrio encontra-se em um nível menos estruturado do que a condição estrutural atual da amostra.

Em uma definição formal e matemática para a tixotropia feita por (Cheng; Evans, 1965; Cheng, 1974), tem-se uma restrição (inequação 4.13) que indica a desestruturação da microestrutura com o aumento da taxa de deformação, uma vez que a inequação 4.13 implica necessariamente que $\dot{\lambda}_n < 0$ com $\partial\dot{\gamma} > 0$, onde $\dot{\lambda}_n$ é a taxa de variação temporal da microestrutura do material e $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação.

$$\frac{\partial \dot{\lambda}_n}{\partial \dot{\gamma}} < 0 \quad (4.13)$$

O Quadro 4-1 a seguir mostra um resumo das restrições abordadas anteriormente, já discriminando dois tipos distintos de microestrutura.

Restrições para microestrutura 1	Restrições para microestrutura 2
$\eta_1(\lambda_1, \dot{\gamma}) > 0$ (4.14)	$\eta_2(\lambda_2, \dot{\gamma}) > 0$ (4.20)
$\dot{\lambda}_1 \neq 0 \rightarrow \frac{\partial \tau_1}{\partial \dot{\gamma}} > 0$ (4.15)	$\dot{\lambda}_2 \neq 0 \rightarrow \frac{\partial \tau_2}{\partial \dot{\gamma}} > 0$ (4.21)
$\dot{\lambda}_1 = 0 \rightarrow \lambda_1 = \lambda_{eq}$ (4.16)	$\dot{\lambda}_2 = 0 \rightarrow \lambda_2 = \lambda_{eq}$ (4.22)
$\dot{\lambda}_1 > 0 \rightarrow \lambda_1 < \lambda_{eq}$ (4.17)	$\dot{\lambda}_2 > 0 \rightarrow \lambda_2 < \lambda_{eq}$ (4.23)
$\dot{\lambda}_1 < 0 \rightarrow \lambda_1 > \lambda_{eq}$ (4.18)	$\dot{\lambda}_2 < 0 \rightarrow \lambda_2 > \lambda_{eq}$ (4.24)
$\frac{\partial \dot{\lambda}_1}{\partial \dot{\gamma}} < 0$ (4.19)	$\frac{\partial \dot{\lambda}_2}{\partial \dot{\gamma}} < 0$ (4.25)

Quadro 4-1 - Resumo de restrições aos funcionais para dois tipos de microestruturas.

4.5 Tratamento matemático da equação constitutiva

A equação constitutiva será deduzida a partir do modelo de Jeffrey modificado (Figura 4-1), onde o elemento de Maxwell representa a microestrutura 1 com parâmetro estrutural λ_1 e o elemento puramente viscoso representa a microestrutura 2 com parâmetro estrutural λ_2 .

A tensão de cisalhamento na microestrutura 1 é aplicada na parte elástica e viscosa. Entretanto a deformação na microestrutura 1 divide-se em parcelas elástica e viscosa, neste caso representadas pelos índices $(.)_e$ e $(.)_v$ respectivamente, então as equações (4.26) e (4.27) mostram essas condições.

$$\tau_1 = \eta_1 \dot{\gamma}_v = G \gamma_e \quad (4.26)$$

$$\gamma_1 = \gamma_e + \gamma_v \quad (4.27)$$

A tensão de cisalhamento na microestrutura 2 é dada pela equação (4.28), o termo η_2 é a viscosidade aparente da microestrutura 2 e o termo $\dot{\gamma}_2$ é a taxa de deformação da microestrutura 2.

$$\tau_2 = \eta_2 \dot{\gamma}_2 \quad (4.28)$$

A tensão de cisalhamento total no elemento mecânico de Jeffrey τ , equação (4.29), é dada pela soma das tensões na microestrutura 1, τ_1 , e microestrutura 2, τ_2 .

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 \quad (4.29)$$

A deformação total da microestrutura 1 γ_1 é igual à deformação total na microestrutura 2 γ_2 o que implica que a soma da taxa de deformação total na microestrutura 1 $\dot{\gamma}_1$ é igual à taxa de deformação total na microestrutura 2 $\dot{\gamma}_2$. Portanto, a equação (4.30) mostra a taxa de deformação total $\dot{\gamma}$ no elemento mecânico de Jeffrey.

$$\dot{\gamma}_1 = \dot{\gamma}_2 = \dot{\gamma} \leftrightarrow \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v = \dot{\gamma} \quad (4.30)$$

A equação (4.29) implica que a taxa de variação temporal da tensão de cisalhamento total $\dot{\tau}$ no elemento é representada pela equação (4.31).

$$\dot{\tau} = \dot{\tau}_1 + \dot{\tau}_2 \quad (4.31)$$

Agora derivando a tensão de cisalhamento 1 em relação ao tempo tem-se a equação (4.32):

$$\dot{\tau}_1 = G \dot{\gamma}_e + \dot{G} \gamma_e, \quad (4.32)$$

sabe-se que a tensão de cisalhamento 1, também pode ser dada pela equação (4.33):

$$\tau_1 = \tau - \eta_2 \dot{\gamma}, \quad (4.33)$$

então a derivada da tensão de cisalhamento 1 τ_1 em relação ao tempo também pode ser descrita pela equação (4.34),

$$\dot{\tau}_1 = \dot{\tau} - \eta_2 \ddot{\gamma} - \dot{\eta}_2 \dot{\gamma}, \quad (4.34)$$

onde $\dot{\eta}_2$ é a taxa de variação temporal da viscosidade aparente da microestrutura 2. logo igualando (4.32) e (4.34) obtém-se a equação (4.35), onde G e \dot{G} , são o módulo de cisalhamento e sua taxa de variação temporal respectivamente, e $\dot{\gamma}$ representa a variação da taxa de deformação no tempo.

$$\tau = G\dot{\gamma}_e + \dot{G}\gamma_e + \dot{\eta}_2\dot{\gamma} + \eta_2\ddot{\gamma} \quad (4.35)$$

Fazendo $\gamma_e = \frac{\tau_1}{G} = \frac{(\tau - \eta_2\dot{\gamma})}{G}$ e $\dot{\gamma}_e = \dot{\gamma} - \frac{(\tau - \eta_2\dot{\gamma})}{\eta_1}$ obtemos a equação constitutiva do modelo:

$$\dot{\tau} = G \left(\dot{\gamma} - \left(\frac{\tau - \eta_2\dot{\gamma}}{\eta_1} \right) \right) + \dot{G} \left(\frac{\tau - \eta_2\dot{\gamma}}{G} \right) + \dot{\eta}_2\dot{\gamma} + \eta_2\ddot{\gamma}, \quad (4.36)$$

em uma análise resumida da equação (4.36) verifica-se que o primeiro termo do lado direito da equação refere-se à influência da taxa de deformação elástica na evolução da tensão de cisalhamento aplicada ao material, já o segundo descreve a influência da taxa de variação temporal do módulo de cisalhamento \dot{G} , e os demais termos contabilizam a influência da microestrutura 2 estritamente viscosa. Além disso a equação (4.36) é consistente com a primeira e segunda lei da termodinâmica dos meios contínuos (Silva, 2015).

4.6 Taxa de variação temporal das estruturas

A evolução estrutural do sistema tixotrópico basicamente consiste em dois eventos concorrentes entre si, a desestruturação e reestruturação da estrutura. Nesta fase do trabalho será feito um tratamento matemático desses dois fenômenos afim de obter a equação descritiva da evolução estrutural do modelo.

4.6.1 Tratamento matemático da quebra estrutural

O processo de desestruturação do material pode ser avaliado em condições de temperatura e pressão constantes, e descrito matematicamente utilizando a definição de energia livre de Gibbs, onde essa energia livre de Gibbs é a diferença entre a variação da energia total associada ao sistema, ou seja, sua variação de

entalpia, e a variação da energia indisponível para geração de trabalho que é associada à entropia.

Para modelar a quebra estrutural será considerada uma cadeia composta por partículas, representadas simbolicamente por β , as partículas apresentam ligações entre si representadas por α , e por fim considera-se a cadeia submetida a uma tensão de cisalhamento τ (Azikri de Deus; Negrão; Franco, 2015), a Figura 4-4 ilustra a cadeia de partículas.

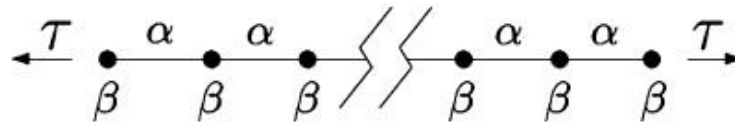


Figura 4-4 - Representação da cadeia de partículas.

Fonte: (Azikri de Deus; Negrão; Franco, 2015).

Exposto isso, a equação (4.37) descreve então o modelo da quebra estrutural em termos energéticos baseado na equação generalizada de Gibbs (Elliott; Lira, 1999), onde o potencial químico de uma substância é definido como a variação na energia livre de Gibbs em relação a quantidade de matéria, à pressão e temperatura constantes (Smith, 1990).

$$(du + \tau d\gamma^*) - \theta ds = \zeta_\alpha dN_\alpha + \zeta_\beta dN_\beta \quad (4.37)$$

O termo $(du + \tau d\gamma^*)$ está associado à energia total da cadeia, já o termo θds é a energia atrelada à indisponibilidade de geração de trabalho. Nessa equação u é a energia interna, γ^* é a deformação da cadeia, ζ é o potencial químico, N é o número de partículas, θ é a temperatura absoluta da cadeia e s é a entropia e os índices $(.)_\alpha$ e $(.)_\beta$ indicam os estados termodinâmicos de α e β , e τ é tensão de cisalhamento aplicada.

Hipoteticamente o número de partículas N_β da cadeia não altera-se durante o processo de desestruturação do material, isso implica que a variação de N_β é praticamente nula, e também a dimensão física das partículas é muito menor relativamente à dimensão da cadeia, assim a deformação da cadeia é aproximada

pelo número de ligações N_α entre as partículas multiplicado pela variação da deformação da ligação $d\gamma_\alpha$, logo, essas considerações são expressas de forma matemática pelas equações (4.38) e (4.39).

$$N_\beta \approx \text{constante} \rightarrow \zeta_\beta dN_\beta \approx 0 \quad (4.38)$$

$$d\gamma^* \approx N_\alpha d\gamma_\alpha \rightarrow \tau d\gamma^* \approx \tau N_\alpha d\gamma_\alpha \quad (4.39)$$

Portanto, tem-se com a omissão do índice $(\cdot)_\alpha$ para simplificar a abordagem, como mostra a equação (4.40).

$$du = \theta ds - \tau N d\gamma + \zeta dN \quad (4.40)$$

A partir da definição de energia livre de Helmholtz ψ , onde a energia livre de Helmholtz é a diferença entre a variação da energia interna associada ao sistema e a variação da energia indisponível para geração de trabalho, a variação da energia indisponível para geração de trabalho está associada à entropia do sistema. (Elliott; Lira, 1999), juntamente com o modelo de reptação (Gennes et al., 1971), onde a utilização desse modelo é justificada pelo fato de que no processo de desestruturação da estrutura espera-se que a cadeia seja dissolvida e forme um emaranhado de cadeias menores havendo assim uma interação física entre as mesmas, a energia livre Helmholtz ψ pode ser descrita pela equação (4.41) (Azikri de Deus; Negrão; Franco, 2015):

$$\psi = \frac{K_\psi N^7 \theta \dot{\gamma}^2}{2}, \quad (4.41)$$

em que o termo K_ψ é uma constante que incorpora efeitos de natureza estrutural.

Portanto, descreve-se a taxa de quebra estrutural através da equação (4.42) (Azikri de Deus; Negrão; Franco, 2015).

$$\dot{N} = \frac{N \dot{\gamma} (K_\psi N^6 \theta \dot{\gamma} + \tau)}{\zeta} \quad (4.42)$$

Efetuada uma análise de alguns termos da equação (4.42) da taxa de quebra, é trivial observar que a taxa de desestruturação \dot{N} aumenta proporcionalmente ao aumento de fatores como a constante K_ψ , a temperatura absoluta da microestrutura θ , tensão de cisalhamento τ , taxa de deformação $\dot{\gamma}$ e a variação temporal da taxa de deformação $\dot{\gamma}$ aplicadas.

Outro aspecto relevante na equação é que a evolução da desestruturação microestrutural é inversamente proporcional ao potencial químico da estrutura, ou seja, quanto maior o potencial químico ζ da estrutura menor será a taxa de desestruturação, indicando que o material quando sujeito as mesmas condições de temperatura variação temporal da taxa de deformação e de tensão de cisalhamento aplicada, pode levar um tempo maior para atingir o equilíbrio se o potencial químico aumentar.

Aplicando os índices $(.)_1$ e $(.)_2$ referentes aos tipos estruturais resume-se através do Quadro 4-2 a evolução da desestruturação estrutural.

Desestruturação da microestrutura 1	Desestruturação da microestrutura 2
$\dot{N}_1 = \frac{N_1 \dot{\gamma} (K_{\psi_1} N_1^6 \theta \dot{\gamma} + \tau_1)}{\zeta_1} \quad (4.43)$	$\dot{N}_2 = \frac{N_2 \dot{\gamma} (K_{\psi_2} N_2^6 \theta \dot{\gamma} + \tau_2)}{\zeta_2} \quad (4.44)$

Quadro 4-2 - Resumo das taxas de evolução da desestruturação para dois tipos de microestruturas.

4.6.2 Tratamento matemático da reestruturação microestrutural

O equacionamento matemático que descreve a evolução da reestruturação na estrutura será baseada na teoria da coagulação de Smoluchowski (Azikri de Deus; Dupim, 2012), o acoplamento entre as partículas⁵ é consequência do movimento browniano ou do escoamento (Silva, 2015). Nesta monografia os dois processos serão levados em conta, além disso, o coalescimento hipoteticamente ocorrerá apenas entre dois flocos.

O processo de coagulação é descrito da seguinte forma $x, y \rightarrow x + y$ onde duas partículas a priori desconexas e de dimensões características x e y em termos de comprimento, área ou volume, acoplam-se formando uma partícula de dimensão $x + y$. A taxa de ocorrência da reação de coagulação $x, y \rightarrow x + y$ é proporcional tanto à densidade de flocos de dimensão x quanto à densidade de flocos de

⁵ O termo partícula nesse caso refere-se aos flocos da estrutura.

dimensão y , e o fator $K(x, y)$ representa essa proporcionalidade que não varia no tempo (Azikri de Deus; Dupim, 2012), além disso, a influência do movimento browniano e do escoamento no processo de coalescimento está incorporada na expressão desse fator segundo Silva et al. (2014). A partir desses argumentos, a taxa de coagulação vai depender das $n(x, t)$ e $n(y, t)$ que são funções contínuas de densidade de probabilidade no instante t de ocorrer um floco de dimensão x e y , respectivamente, bem como do fator de coagulação $K(x, y)$. Com isso a taxa de ocorrência da coagulação é representada por $K(x, y) \cdot n(x, t) \cdot n(y, t) dy$. Dado que a quantidade de flocos de dimensão x aumenta com a reação $y, x - y \rightarrow x$ e diminui com a reação $x, y \rightarrow x + y$, a equação da coagulação em (Azikri de Deus; Dupim, 2012) de Smoluchowski é descrita por:

$$\frac{d}{dt}n(x, t) = \frac{1}{2} \int_0^x K(x - y, y)n(x - y, t)n(y, t)dy - n(x, t) \int_0^\infty K(x, y)n(y, t)dy, \quad (4.45)$$

onde, a expressão a ser utilizada para o fator de coagulação $K(x, y)$ é descrita em Silva et al. (2014) pela equação (4.46).

$$K(x, y) = k_0^* \left(e^{-px \left(\frac{\beta}{2}-1\right)} n(x, t)^{\left(\frac{\beta}{2}-1\right)} \right) \left(e^{-py \left(\frac{\beta}{2}-1\right)} n(y, t)^{\left(\frac{\beta}{2}-1\right)} \right), \quad (4.46)$$

as constantes k_0^* e β são positivas, os efeitos de algumas características associadas ao sistema tixotrópico que independem do tamanho dos flocos tendem a aumentar ou diminuir a taxa de coagulação, os efeitos dessas características são incorporados em k_0^* (Silva, 2015). Entretanto, o efeito na taxa de coagulação referente ao tamanho dos flocos é contabilizado por β e quanto maior o valor de β menor é a taxa de coagulação de flocos de tamanho x com os de tamanho y .

Portanto, em procedimento realizado por (Azikri de Deus; Negrão; Franco, 2015), a expressão final para a taxa de reestruturação da microestrutura é então apresentada pela equação (4.47).

$$\frac{d}{dt}N(t) = \frac{1}{2}k_0^*(N_0 - N(t))^\beta, \quad (4.47)$$

na equação (4.47) N_0 descreve o número de ligações no instante tempo igual a zero e é uma constante, já $N(t)$ representa o número de ligações no instante de tempo

atual e $\Delta N(t) = N_0 - N(t)$. É possível notar ainda na equação (4.47), que uma maior quebra estrutural influencia na reestruturação num sentido de aumentar a taxa da coagulação.

4.7 Equações da taxa de variação temporal das estruturas

Considerando a ação concorrente dos efeitos de desestruturação e reestruturação tratados de forma matemática nas seções anteriores (equação 4.43), (equação 4.44) e (equação 4.47), bem como a interpretação física do parâmetro estrutural (equação 4.1), conclui-se que a taxa de variação temporal da estrutura do modelo pode ser descrita pela equação (4.48):

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_0^{**}(1 - \lambda)^\beta - \frac{\dot{\gamma}\lambda(K_\psi^*\lambda^6\dot{\gamma} + \tau)}{\varsigma}, \quad (4.48)$$

os termos k_0^{**} e K_ψ^* são constantes derivadas de outras constantes como mostram as equações (4.49) e (4.50) respectivamente:

$$k_0^{**} = \frac{1}{2} k_0^* (N_0)^{(\beta-1)} \quad (4.49)$$

e

$$K_\psi^* = K_\psi (N_0)^6 \theta \quad (4.50)$$

Com isso, as equações de taxa de variação temporal das microestruturas 1 e 2 estão listadas no Quadro 4-3, aplicando os índices $(.)_1$ e $(.)_2$, e às constantes que geram k_0^{**} e K_ψ^* também serão aplicados seus respectivos índices.

Equação da taxa de variação temporal da microestrutura 1	
$\frac{d\lambda_1}{dt} = (k_0^{**})_1(1 - \lambda_1)^{\beta_1} - \frac{\dot{\gamma}\lambda_1 \left((K_\psi^*)_1(\lambda_1)^6\dot{\gamma} + \tau_1 \right)}{\varsigma_1}$	(4.51)
Equação da taxa de variação temporal da microestrutura 2	
$\frac{d\lambda_2}{dt} = (k_0^{**})_2(1 - \lambda_2)^{\beta_2} - \frac{\dot{\gamma}\lambda_2 \left((K_\psi^*)_2(\lambda_2)^6\dot{\gamma} + \tau_2 \right)}{\varsigma_2}$	(4.52)

Quadro 4-3 - Resumo das taxas de evolução da desestruturação para dois tipos de microestruturas.

As equações (4.51) e (4.52) representam a taxa de variação temporal das microestruturas 1 e 2 respectivamente, e foram obtidas considerando que a variação estrutural acontece devido à concorrência entre fenômenos da reestruturação representada pelos dois primeiros termos do lado direito das equações (4.51) e (4.52) e a desestruturação representada pelos segundos termos do lado direito das equações (4.51) e (4.52).

4.8 Síntese das equações e parâmetros do modelo

O Quadro 4-4 apresenta o resumo das equações representativas do modelo.

O modelo é composto basicamente por 3 equações, sendo uma constitutiva representada pela equação (4.55), uma de estado da microestrutura 1 representada pela equação (4.59) e uma de estado da microestrutura 2 representada pela equação (4.60). As equações (4.53), (4.54), (4.57), (4.58) e (4.56) representam a tensão de cisalhamento na microestrutura 1, a tensão de cisalhamento na microestrutura 2, a viscosidade aparente na microestrutura 1, a viscosidade aparente na microestrutura 2 e o módulo de cisalhamento respectivamente.

As funções propostas para as viscosidades e módulo de cisalhamento foram escolhidas considerando o comportamento que os materiais tixotrópicos podem apresentar de acordo com a fundamentação teórica abordada neste trabalho

Com relação aos parâmetros constantes nota-se que o modelo possui ao total 14, sendo todos positivos, para simplificar a implementação numérica relação entre as constantes $(k_0^{**})_1$ e ζ_1 pode ser incorporada em um novo parâmetro constante, ou seja, $\kappa_1 = (k_0^{**})_1 \zeta_1$ e conseqüentemente $\kappa_2 = (k_0^{**})_2 \zeta_2$.

O parâmetro G_0 representa a máxima influência que a parcela elástica pode exercer no comportamento do material submetido à cargas de cisalhamento. Já o parâmetro m indica a sensibilidade da resposta elástica em relação à variação estrutural do material.

Os parâmetros κ_1 e κ_2 incorporam os efeitos que independem do tamanho dos flocos e podem aumentar ou diminuir a taxa de reestruturação (seção 4.6.2),

também incorporam efeitos exercidos na reestruturação, do número de ligações iniciais do material, bem como do potencial químico da estrutura.

Os parâmetros β_1 e β_2 indicam a sensibilidade da variação microestrutural no fenômeno da reestruturação.

Os parâmetros ζ_1 e ζ_2 influenciam de forma inversamente proporcional na taxa de variação da microestrutura, ou seja, quanto maiores seus valores menor será a taxa de mudança estrutural.

Os parâmetros $K_{\psi_1}^*$ e $K_{\psi_2}^*$ são constantes que incorporam efeitos de natureza estrutural, assim como os efeitos do número de ligações iniciais das microestruturas 1 e 2 e sua temperatura absoluta, no processo de desestruturação.

Os parâmetros η_{01} e η_{02} representam os coeficientes das viscosidades aparentes das estruturas 1 e 2 respectivamente, e indicam aproximadamente o valor da viscosidade aparente quando o material está totalmente desestruturado.

Os parâmetros α_1 e α_2 indicam a sensibilidade da resposta viscosa em relação à variação estrutural do material.

As vantagens do modelo deste trabalho consistem na relevância considerada das taxas de variação temporal das viscosidades aparentes, assim como do módulo de cisalhamento, uma vez que essas propriedades são dependentes do estado microestrutural, ou seja, dependem da condição momentânea da estrutura que é representada pelos dois parâmetros estruturais λ_1 e λ_2 . Entretanto, esses parâmetros estruturais λ_1 e λ_2 , pela própria definição de tixotropia que diz que a estruturação do material é dependente do tempo, são também dependentes do tempo, justificando a relevância das taxas de variação temporal da viscosidade aparente e do módulo de cisalhamento respectivamente.

Além disso, na equação da reestruturação é considerado não só o efeito do movimento browniano no fenômeno da reestruturação, mas também é considerada a influência do escoamento laminar, pois, os fenômenos do movimento browniano e do escoamento laminar influenciam na dinâmica das ligações intermoleculares do material tixotrópico.

Tensão de cisalhamento na microestrutura 1	
$\tau_1(\dot{\gamma}, t) = \tau(\dot{\gamma}, t) - \eta_2(\lambda_2)\dot{\gamma}$ (4.53)	
Tensão de cisalhamento na microestrutura 2	
$\tau_2(\dot{\gamma}, t) = \eta_2(\lambda_2)\dot{\gamma}$ (4.54)	
Equação constitutiva	
$\dot{\epsilon} = G(\lambda_1) \left(\dot{\gamma} - \left(\frac{\tau - \eta_2(\lambda_2)\dot{\gamma}}{\eta_1(\lambda_1)} \right) \right) + \dot{G} \left(\frac{\tau - \eta_2(\lambda_2)\dot{\gamma}}{G(\lambda_1)} \right) + \dot{\eta}_2(\lambda_2)\dot{\gamma} + \eta_2(\lambda_2)\ddot{\gamma}$ (4.55)	
Equação para o módulo de cisalhamento	
$G(\lambda_1) = G_0 e^{m \cdot \lambda_1^{-1}}$ (4.56)	
Viscosidade na microestrutura 1	Viscosidade na microestrutura 2
$\eta_1 = \eta_{01} e^{\alpha_1 \cdot \lambda_1}$ (4.57)	$\eta_2 = \eta_{02} e^{\alpha_2 \cdot \lambda_2}$ (4.58)
Equação da taxa de variação temporal da microestrutura 1	
$\frac{d\lambda_1}{dt} = \frac{\kappa_1 (1 - \lambda_1)^{\beta_1}}{\varsigma_1} - \frac{\dot{\gamma} \lambda_1 \left((K_{\psi}^*)_1 (\lambda_1)^6 \ddot{\gamma} + \tau_1 \right)}{\varsigma_1}$ (4.59)	
Equação da taxa de variação temporal da microestrutura 2	
$\frac{d\lambda_2}{dt} = \frac{\kappa_2 (1 - \lambda_2)^{\beta_2}}{\varsigma_2} - \frac{\dot{\gamma} \lambda_2 \left((K_{\psi}^*)_2 (\lambda_2)^6 \ddot{\gamma} + \tau_2 \right)}{\varsigma_2}$ (4.60)	

Quadro 4-4 - Resumo das equações representativas do modelo.

4.9 Síntese do capítulo

Neste capítulo foi realizada uma análise e descrição do modelo que serviu de base para desenvolver a teoria matemática do presente trabalho, foram expostas as principais motivações que levaram a escolha de tal modelo e colocado também que o material tixotrópico a ser analisado possui dois tipos distintos de microestrutura. Foi feita:

-Uma interpretação física dos parâmetros estruturais que caracterizam as diferentes microestruturas e uma depuração dos funcionais associados ao modelo desenvolvido.

-Uma proposta de equação para representar o comportamento do módulo de cisalhamento e uma proposta de equação para representar o comportamento da viscosidade, levando em consideração a restrição do seu respectivo funcional.

-Uma dedução da equação constitutiva do modelo do trabalho.

-Um tratamento matemático dos fenômenos da desestruturação e reestruturação da microestrutura, baseando em teorias fundamentadas na literatura, assim como o posterior acoplamento matemático, dado que os dois fenômenos são concorrentes no processo de evolução estrutural do material.

-Um equacionamento da evolução estrutural do material como um todo.

-Um resumo das equações do modelo obtidas.

5 METODOLOGIA

A proposta é realizar uma análise teórico-numérica de um fluido tixotrópico genérico, por isso, é necessário a escolha de um método numérico para sustentar a obtenção de resultados baseados na construção teórica das equações de estado e de taxa do modelo. Além disso, também torna-se evidente que a escolha de um software matemático capaz de implementar e depurar numericamente de forma eficiente os algoritmos referentes ao equacionamento do modelo matemático proposto neste trabalho é também necessária.

5.1 Metodologia da solução numérico-computacional

A plataforma computacional MATLAB (*Matrix Laboratory*) será usada para obter a solução numérica das equações do modelo. O MATLAB possui aplicabilidade extensa no escopo das ciências exatas, principalmente na parte de engenharia, pois é uma linguagem interpretada, sendo fácil de escrever e testar rotinas, além disso é bastante eficiente na manipulação numérica de matrizes, bem como na geração de gráficos. Portanto, o modelo será resolvido mediante a implementação de algoritmos no software matemático MATLAB para obtenção da resposta do fluido em regime permanente e transiente, e para facilitar a interface com o usuário, serão construídas sequências de caixas de entrada de dados, para que o usuário possa executar qualquer tipo de teste usando apenas um ambiente da rotina, por exemplo a Figura 5-1 mostra o primeiro *frame* da rotina implementada, onde o usuário pode escolher o tipo de análise desejada, avançando aos demais *frames* que conduzirão até a execução pelo MATLAB do teste desejado, sendo os resultados posteriormente arquivados.

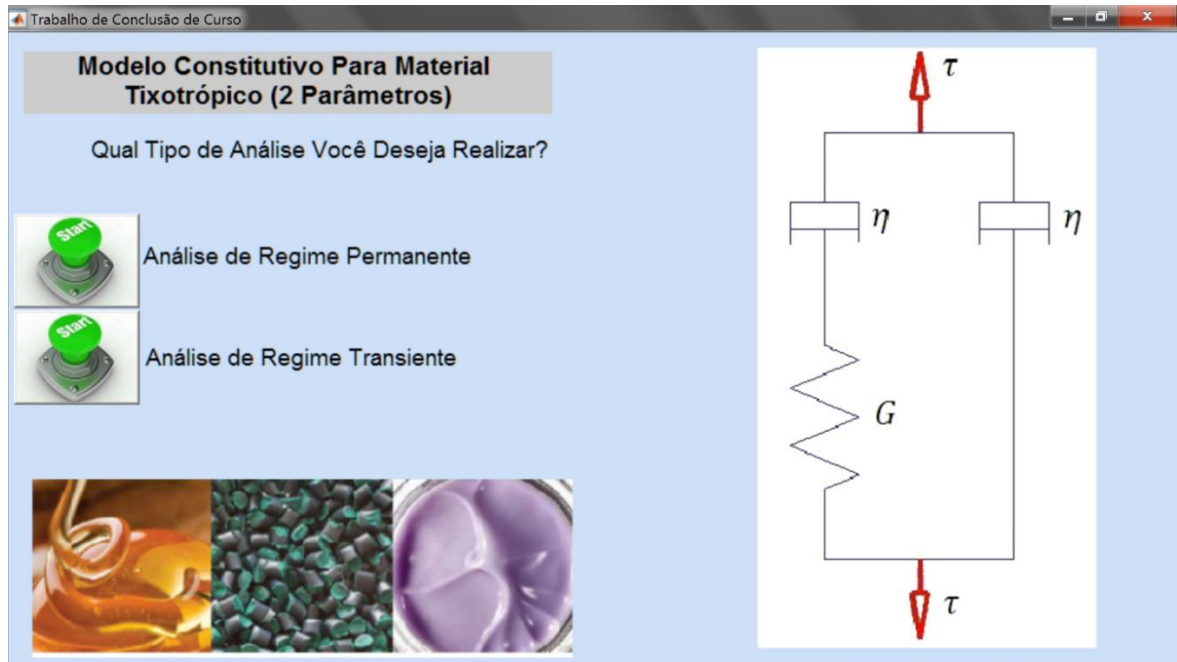


Figura 5-1 – *Frame* inicial da interface com o usuário.

Em geral não é possível encontrar uma solução analítica para equações diferenciais ordinárias ou parciais, para tanto usam-se métodos que possibilitam a aproximação numérica da solução de forma a minimizar o erro entre a aproximação e um valor de referência, de acordo com a literatura existem vários métodos numéricos para a solução de equações diferenciais ordinárias e parciais, o método mais comumente utilizado no ramo de conhecimento das ciências térmicas, é o método das diferenças finitas (Bartels, 2016). O método consiste na discretização de uma equação diferencial definida em um domínio pré-estabelecido e sujeita a condições de valor inicial e de valor de contorno e essa discretização gera um número finito de pontos denominados nós. Considerando que este é um processo de aproximação é desejável que se tenha um erro mínimo, ou seja, na equação (5.10) o valor de δ deve ser o mínimo possível quando da aplicação do método (Nocedal; Wright, 2006).

$$\frac{\partial f(x)}{\partial x_i} = \frac{f(x + \epsilon e_i) - f(x)}{\epsilon} + \delta \quad (5.10)$$

Para uma melhor compreensão prática, considere a equação do transporte (5.11), para discretizar a equação (5.11), são utilizados intervalos temporais e espaciais que definem o estado dos valores discretos no domínio considerado, a Figura 5-2 mostra isso.

$$\frac{\partial u(t, x)}{\partial t} + a \frac{\partial u(t, x)}{\partial x} = 0 \quad (5.11)$$

Então a aproximação por diferenças finitas da equação (5.11) é feita como mostra a equação (5.12) (Bartels, 2016).

$$\frac{U_j^{k+1} - U_j^k}{\Delta t} + a \frac{U_j^k - U_{j-1}^k}{\Delta x} = 0 \quad (5.12)$$

Existem duas formas de abordar a discretização nesse método, ou seja, há a forma explícita, a qual será utilizada neste trabalho, e a forma implícita, na forma explícita tem-se a estimação do estado posterior a partir apenas do estado atual, já para o método implícito a estimação do estado discreto posterior da função se dá a partir do estado atual, e também das condições do próprio estado posterior, entretanto, essa abordagem pode gerar não linearidade nas equações discretas (Nocedal; Wright, 2006).

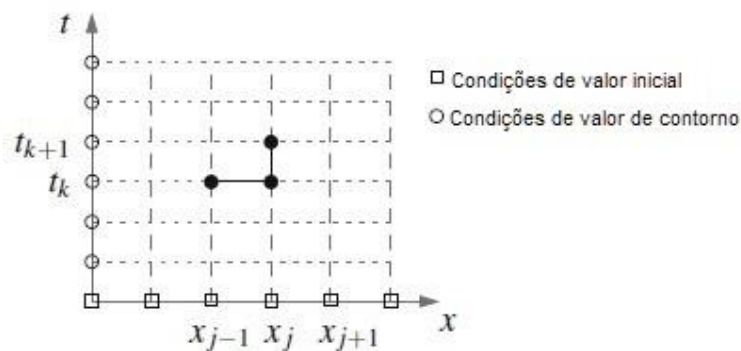


Figura 5-2 – Esquema descritivo do método numérico para a equação de transporte.

Fonte: Adaptado de (Bartels, 2016).

Neste trabalho o valor função de tensão de cisalhamento e da função dos parâmetros estruturais serão aproximados numericamente, ou seja, aplicando o método das diferenças finitas, será construído um conjunto de expressões para estas variáveis de interesse conforme as equações (5.13), (5.14), (5.15) e (5.16), por exemplo, que resolvidas iterativamente fornecerão a resposta para o comportamento do material tixotrópico.

O método será implementado ao MATLAB pelo próprio usuário, isso para reduzir o custo computacional e aumentar a sua rastreabilidade (Silva, 2015).

$$\tau^{i+1} = \tau^i + \Delta t \left(\frac{d\tau}{dt} \right)^i \quad (5.13)$$

$$\dot{\gamma}^{i+1} = \dot{\gamma}^i + \Delta t \left(\frac{d\dot{\gamma}}{dt} \right)^i \quad (5.14)$$

$$\lambda_1^{i+1} = \lambda_1^i + \Delta t \left(\frac{d\lambda_1}{dt} \right)^i \quad (5.15)$$

$$\lambda_2^{i+1} = \lambda_2^i + \Delta t \left(\frac{d\lambda_2}{dt} \right)^i \quad (5.16)$$

5.2 Condições iniciais e de contorno associados ao equacionamento do modelo

Para a resolução de equações diferenciais é fundamental estabelecer algumas condições de contorno que caracterizam a solução como única e representativa do problema depurado (Nocedal; Wright, 2006).

A priori a variável independente do equacionamento realizado, em termos de evolução estrutural e comportamento de estado, para o material é o tempo, muito embora isso não esteja colocado explicitamente. Entretanto, ao analisar o modelo em regime permanente a variável independente torna-se a taxa de cisalhamento, com isso curvas de regime permanente podem representar o escoamento.

Para o regime transiente, através de condições iniciais ou finais impostas por testes de rampa de taxa de deformação, rampa de tensão de cisalhamento ou oscilatórios será possível a obtenção das condições de valor inicial e de contorno de primeira ordem, para as de segunda ordem a obtenção será realizada no limite em que as taxas das variáveis dependentes do tempo são nulas, ou seja, no contorno do problema onde o mesmo deixa de estar em regime transiente, com isso as curvas de regime transiente também podem ser levantadas.

5.3 Curva de escoamento em regime permanente

Imprescindível para validar a consistência de um modelo tixotrópico, obter as curvas tanto de escoamento em regime permanente como em regime transiente para alguns testes reológicos, elas são muito úteis para a caracterização inicial do material

(Silva, 2015). Para a obtenção da curva de escoamento em regime permanente, impõem-se uma taxa de deformação constante e considera-se todos os termos do modelo envolvendo taxas de variação temporal como nulos, e através da solução do equacionamento do modelo a tensão de cisalhamento é plotada para cada valor de taxa de deformação imposta.

5.4 Curvas de escoamento em regime transiente

Para o levantamento das curvas de escoamento e verificação do comportamento do fluido em regime transiente são realizados alguns testes comuns como, teste de patamar de tensão de cisalhamento, teste de patamar de taxa de deformação, teste oscilatório de tensão de cisalhamento e oscilatório de deformação. Entretanto neste trabalho serão realizados apenas 3 testes teóricos, que serão explanados e discutidos em seções posteriores.

5.5 Síntese do capítulo

Neste capítulo foi realizada uma análise e descrição da metodologia que serviu de base para geração de respostas numéricas referentes às variáveis de interesse estabelecidas pelo usuário, foram expostas algumas características do software e do método numérico utilizado e colocado que a solução se dará através da implementação numérica-computacional de 2 algoritmos um para regime permanente e um para regime transiente, que serão discutidos nas seções posteriores.

6 ANÁLISE E RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO MODELO

Para verificar a validade representativa do modelo matemático proposto neste trabalho mediante um caso experimental é pertinente que se tenha um procedimento para determinar os parâmetros do modelo baseado nos dados de alguns testes experimentais, serão apresentadas maneiras de estimar e estabelecer o encaixe paramétrico do modelo para um material específico. Serão realizados alguns testes teóricos, para os quais, as condições iniciais serão determinadas e em seguida os resultados obtidos e discutidos, ao final deste capítulo será apresentada uma comparação entre um teste prático de patamar de taxa de deformação incremental e um teste teórico baseado no modelo, com o intuito de validar a representatividade do modelo no regime transiente para um material real.

6.1 Análise em estado estacionário do modelo

A análise em regime permanente pode ser executada quando o sistema tixotrópico apresenta os efeitos de desestruturação e reestruturação estrutural com magnitudes equivalentes. As variáveis, parâmetros estruturais e tensão de cisalhamento, são obtidas na condição de equilíbrio do material. As equações abaixo derivadas das equações constitutivas e de taxas de variação estrutural no estado de equilíbrio, mostram o sistema não linear a ser solucionado note que todos os componentes das equações do modelo que apresentam taxas de variação temporal foram anulados devido ao estado de análise ser o regime permanente.

Logo, no estado estacionário as variáveis não se alteram à medida que o tempo transcorre. Portanto para o modelo matemático proposto neste trabalho tem-se que $\dot{\lambda}_1 = \dot{\lambda}_2 = \dot{\tau} = \dot{G} = \dot{\eta}_2 = \dot{\gamma} = 0$, além disso, nota-se que não existe influência da elasticidade no caso de regime permanente.

Aplicando as condições de regime permanente à equação constitutiva e à equação reconstrutiva/reestruturativa (ver equações (4.55), (4.59) e (4.60)), obtém-se um sistema não linear composto pelas equações (6.1), (6.2) e (6.3), o objetivo é determinar os valores dos parâmetros estruturais, λ_1^{eq} e λ_2^{eq} , a partir de uma taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ dada.

$$\tau - (\eta_1 + \eta_2)\dot{\gamma} = 0 \quad (6.1)$$

$$\tau - \frac{\kappa_1(1 - \lambda_1^{eq})^{\beta_1}}{\lambda_1^{eq}\dot{\gamma}} - (\eta_2\dot{\gamma}) = 0 \quad (6.2)$$

$$\frac{\kappa_2(1 - \lambda_2^{eq})^{\beta_2}}{\lambda_2^{eq}\dot{\gamma}} - (\eta_2\dot{\gamma}) = 0 \quad (6.3)$$

Através da equação (6.2) é possível determinar λ_1^{eq} em função da $\dot{\gamma}$, através da solução de $f_1 = 0$ (ver equação (6.4)), de forma análoga λ_2^{eq} é determinado a partir de $f_2 = 0$ (ver equação (6.5)), o processo de solução numérica é necessário devido a não linearidade das equações, onde f_1 e f_2 foram derivadas do sistema não linear de equações (ver equações (6.1), (6.2) e (6.3)), para esse caso foi utilizado o método de Newton-Raphson (Kreyszig, 2006) e a tolerância usada para o critério de convergência foi de 10^{-6} .

$$\frac{\kappa_1(1 - \lambda_1^{eq})^{\beta_1}}{\lambda_1^{eq}\dot{\gamma}} - (\eta_1\dot{\gamma}) = f_1 \quad (6.4)$$

$$\frac{\kappa_2(1 - \lambda_2^{eq})^{\beta_2}}{\lambda_2^{eq}\dot{\gamma}} - (\eta_2\dot{\gamma}) = f_2 \quad (6.5)$$

Finalmente para estabelecer a curva de escoamento em regime permanente (*Flow Curve*) determina-se a tensão de cisalhamento τ em função da taxa de deformação $\dot{\gamma}$ usando a equação (6.1), a **Figura 6-1** ilustra o algoritmo utilizado para solução de um sistema não linear.

TOLERÂNCIA P/ O CRITÉRIO DE CONVERGÊNCIA (tol_conv)	SISTEMA NÃO LINEAR DE EQUAÇÕES (F(x))	NÚMERO DE ITERAÇÕES PERMITIDO (n_iter)	VETOR DE VALORES INICIAIS (vet_i)	VETOR DE TAXAS DE DEFORMAÇÃO (vet_t_i)
---	--	---	--------------------------------------	---

DADOS DE ENTRADA

```

PARA (contador menor que tamanho de vet_t_i)
  ENQUANTO (( iter menor que n_iter) E (norma(delta_k) maior que tol_conv))
    AVALIAR A MATRIZ JACOBIANA (m_J_i) USANDO vet_t_i(contador,1)
    SE (m_J for verdadeira)
      CONTINUA PROCESSAMENTO
      RESOLVER delta_k=(F(x_i)/m_J_i)
      RESOLVER X_(i+1)=X_i+delta_k_i
      RESOLVER iter=iter+1
    SENÃO
      MENSAGEM ('ERRO')
      ENCERRA PROCESSO
    FIM SE
  FIM ENQUANTO
  SE (iter maior que n_iter)
    MENSAGEM ('NÚMERO DE ITERAÇÕES PERMITIDAS EXCEDIDO')
  SENÃO
    iter=1
  FIM SE
  contador=contador+1
FIM PARA

```

Figura 6-1 – Algoritmo usado para a solução de sistemas não lineares do modelo.

6.2 Análise em estado transiente do modelo

Neste trabalho implementou-se 3 tipos de testes reológicos simulados numericamente para um material hipotético, quais sejam, teste patamar de taxa de deformação incremental (ver seção 6.9) para validar a representatividade do modelo em regime transiente, teste de patamar de taxa de deformação constante seguido por queda (seção 6.10) para verificar se o resultado do teste para o tempo de recuperação da estrutura pode ser calculado por uma equação teórica deduzida a partir das equações (4.59) e (4.60) de reestruturação/desestruturação do modelo subsidiando a estimativa de alguns parâmetros do modelo ao considerar esse teste, e finalmente um teste de patamar de tensão de cisalhamento (seção 6.11) para analisar alguns aspectos teóricos que o modelo deve atender, como por exemplo, verificar se o mesmo pode prever a bifurcação da viscosidade de um material.

A implementação numérica e computacional para avaliar o comportamento transiente será baseada no método das diferenças finitas, sendo assim, recorre-se a

uma manipulação algébrica onde pode-se chegar à conclusão de que a equação constitutiva do modelo pode ser escrita na forma da equação (6.6),

$$\begin{aligned} \dot{\tau} = & G_0 e^{m\lambda_1^{-1}} \left(\dot{\gamma} - \left(\frac{\tau - \eta_{02} e^{\alpha_2 \lambda_2 \dot{\gamma}}}{\eta_{01} e^{\alpha_1 \lambda_1}} \right) \right) + \left(-\frac{m}{\lambda_1^2} \dot{\lambda}_1 \right) (\tau - \eta_{02} e^{\alpha_2 \lambda_2 \dot{\gamma}}) \\ & + \alpha_2 \dot{\gamma} \eta_{02} e^{\alpha_2 \lambda_2 \dot{\lambda}_2} + \eta_{02} e^{\alpha_2 \lambda_2 \dot{\gamma}} , \end{aligned} \quad (6.6)$$

onde quaisquer taxas de variação com o tempo podem ser aproximadas por diferenças finitas. Com isso o sistema de equações a ser solucionado iterativamente está representado pelas equações (6.7), (6.8) e (6.9), nesse sistema as variáveis τ^{i+1} , λ_1^{i+1} , λ_2^{i+1} e $\dot{\gamma}^{i+1}$ são os objetivos a serem determinados e esses objetivos podem mudar de acordo com o teste a ser aplicado.

$$\begin{aligned} \frac{\tau^{i+1} - \tau^i}{\Delta t} = & G_0 e^{\frac{m}{\lambda_1^i}} \left(\dot{\gamma}^i - \left(\frac{\tau^i - \eta_{02} e^{\alpha_2 \lambda_2 \dot{\gamma}^i}}{\eta_{01} e^{\alpha_1 \lambda_1^i}} \right) \right) + \left(-\frac{m}{\lambda_1^{i2}} \left(\frac{\lambda_1^{i+1} - \lambda_1^i}{\Delta t} \right) \right) (\tau^i - \eta_{02} e^{\alpha_2 \lambda_2 \dot{\gamma}^i}) \\ & + \alpha_2 \dot{\gamma}^i \eta_{02} e^{\alpha_2 \lambda_2 \left(\frac{\lambda_2^{i+1} - \lambda_2^i}{\Delta t} \right)} + \eta_{02} e^{\alpha_2 \lambda_2 \left(\frac{\dot{\gamma}^{i+1} - \dot{\gamma}^i}{\Delta t} \right)} \end{aligned} \quad (6.7)$$

$$\frac{\lambda_1^{i+1} - \lambda_1^i}{\Delta t} = \frac{\kappa_1 (1 - \lambda_1^i)^{\beta_1}}{\varsigma_1} - \frac{\dot{\gamma}^i \lambda_1^i \left(K_{\psi_1}^* (\lambda_1^i)^6 \left(\frac{\dot{\gamma}^{i+1} - \dot{\gamma}^i}{\Delta t} \right) + (\tau^i - \eta_{02} e^{\alpha_2 \lambda_2 \dot{\gamma}^i}) \right)}{\varsigma_1} \quad (6.8)$$

$$\frac{\lambda_2^{i+1} - \lambda_2^i}{\Delta t} = \frac{\kappa_2 (1 - \lambda_2^i)^{\beta_2}}{\varsigma_2} - \frac{\dot{\gamma}^i \lambda_2^i \left(K_{\psi_2}^* (\lambda_2^i)^6 \left(\frac{\dot{\gamma}^{i+1} - \dot{\gamma}^i}{\Delta t} \right) + (\eta_{02} e^{\alpha_2 \lambda_2 \dot{\gamma}^i}) \right)}{\varsigma_2} \quad (6.9)$$

A partir das equações é possível então implementar uma rotina computacional para solucionar as variáveis objetivo.

6.3 Estimativa dos parâmetros para o modelo

Nesta seção mostra-se formas para estimar todos os parâmetros do modelo através de algumas hipóteses e deduções realizadas. Para facilitar a interface com o usuário da rotina computacional, foram desenvolvidos *frames* contendo a nomenclatura dos parâmetros e campos para o preenchimento dos dados necessários à estimativa dos parâmetros.

6.3.1 Estimativa dos parâmetros (α_1 , α_2 , η_{01} e η_{02})

Consideremos um gráfico levantado experimentalmente da (*Flow Curve*) de um fluido tixotrópico qualquer, através de testes reológicos de taxas de deformação constante até que se atinja o regime permanente.

A priori em baixas taxas de deformação os valores numéricos dos parâmetros estruturais definidos para este modelo estão próximos de 1, ou seja, quando $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ implica que, $\lambda_1^{eq} \rightarrow 1$ e $\lambda_2^{eq} \rightarrow 1$. Portanto a equação (6.1) reduz-se à:

$$\eta_{01}e^{\alpha_1} + \eta_{02}e^{\alpha_2} \approx A_1 , \quad (6.10)$$

onde $A_1 = \tau / \dot{\gamma}_{baixas_taxas}$ é calculado com dado de tensão de cisalhamento obtido diretamente da curva escoamento para baixas taxas de deformação representadas por $\dot{\gamma}_{baixas_taxas}$.

Em contrapartida no momento em que o material está submetido à altas taxas de deformação, ou seja, quando $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ implica que, $\lambda_1^{eq} \rightarrow 0$ e $\lambda_2^{eq} \rightarrow 0$. Portanto a equação (6.11) reduz-se à:

$$\eta_{01} + \eta_{02} \approx A_2 , \quad (6.11)$$

onde $A_2 = \tau / \dot{\gamma}_{altas_taxas}$ é calculado diretamente da curva escoamento para altas taxas de deformação $\dot{\gamma}_{altas_taxas}$.

Nesse contexto, é pertinente observar que existem dois casos possíveis, para os valores que os parâmetros α_1 e α_2 podem assumir, isso considerando ainda a restrição ao funcional da viscosidade analisado e anteriormente exposto, onde $\eta_1 > 0$ e $\eta_2 > 0$, ou seja, η_{01} e η_{02} também devem ser positivos. Portanto, as equações (6.13) e (6.14), representam os possíveis casos para os parâmetros α_1 e α_2 , ainda utilizando uma dedução realizada por (Silva, 2015) onde a equação (6.12), pode ser utilizada para determinar a relação entre α_2 e η_{02} , onde $\tau_0^{taxa_cte}$ é a tensão de cisalhamento inicial de um teste de taxa de deformação constante sendo que $\dot{\gamma}_0$ deve ter um valor baixo para subsidiar a consideração de que $\lambda_{02} \approx 1$.

$$\tau_0^{taxa_cte} = \eta_{02}e^{\alpha_2\lambda_{02}}\dot{\gamma}_0 \quad (6.12)$$

$$\alpha_1 > \alpha_2 ; \alpha_1 > \ln\left(\frac{A_1}{A_2}\right) \quad (6.13)$$

$$\alpha_1 < \alpha_2 ; \alpha_1 < \ln(A_1/A_2) \quad (6.14)$$

Usando a equação (6.12), conclui-se que α_2 é dado pela equação:

$$\alpha_2 = \ln\left(\frac{\tau_0^{taxa_cte}}{\eta_{02}\dot{\gamma}_0}\right), \quad (6.15)$$

substituindo (6.12) e (6.15) em (6.10) obtém-se:

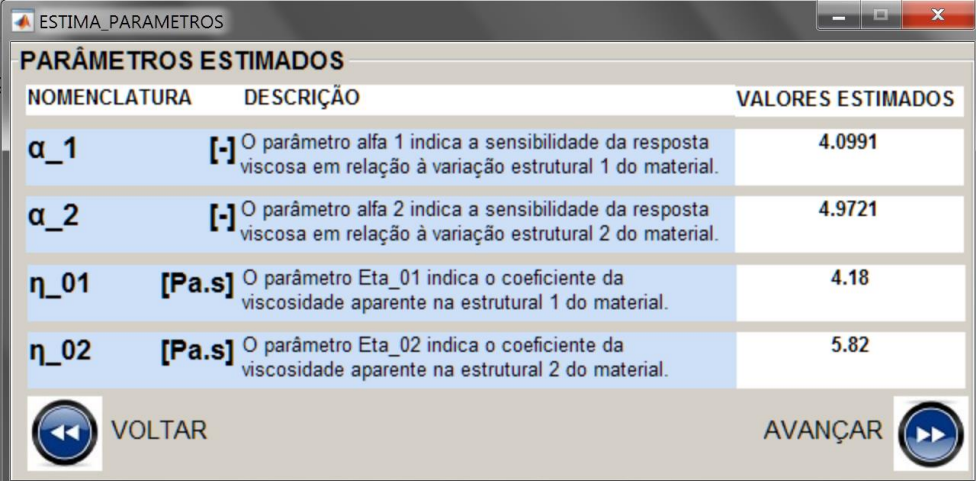
$$\alpha_1 = \ln\left(\frac{A_1 - \eta_{02}e^{\ln\left(\frac{\tau_0^{taxa_cte}}{\eta_{02}\dot{\gamma}_0}\right)}}{A_2 - \eta_{02}}\right) \quad (6.16)$$

Portanto, da equação (6.11), pode-se estipular um valor para η_{02} e estimar os parâmetros α_1 , α_2 e η_{01} , usando a curva de escoamento em regime permanente e um teste de taxa de deformação constante com baixa taxa de deformação.

Abaixo na Figura 6-2, segue um (*frame*) exemplo de entrada de dados da rotina computacional feita para a estimativa dos parâmetros α_1 , α_2 , η_{01} e η_{02} , conforme já discutido nesta seção, o usuário deve preencher os campos de entrada A_1 , A_2 , η_{02} , $\tau_0^{taxa_cte}$ e $\dot{\gamma}_0$ na Figura 6-2 e iniciar a estimativa, após a estimativa realizada o usuário deve avançar para o próximo *frame* para estimar os demais parâmetros conforme Figura 6-3.

PARÂMETROS A ESTIMAR		PRÓXIMA ESTIMATIVA	
NOMENCLATURA	DESCRIÇÃO		
α_1	O parâmetro a viscosa em rel		
α_2	O parâmetro a viscosa em rel		
η_{01}	O parâmetro E viscosidade ap		
η_{02}	O parâmetro E viscosidade ap		
INICIAR ESTIMATIVA			
		DADOS DE ENTRADA	
NOMENCLATURA	DESCRIÇÃO	VALOR DE ENTRADA	
A1	[Pa.s] O dado de entrada A1 indica a relação entre a tensão e uma baixa taxa de deformação respectivamente, sendo ambas, tensão e taxa, retiradas da flow curve.		
A2	[Pa.s] O dado de entrada A2 indica a relação entre a tensão e uma alta taxa de deformação respectivamente, sendo ambas, tensão e taxa, retiradas da flow curve.		
η_{02}	[Pa.s] O usuário deve arbitrar inicialmente o coeficiente viscosidade aparente na estrutural 2 do material, sabendo que o valor estipulado não deve ser maior que A2.		
τ	[Pa] Tensão inicial para um teste de taxa de deformação constante em baixa taxa de teste.		
$\dot{\gamma}_{ponto}$	[1/s] Taxa de deformação em um teste de taxa de deformação constante em baixa taxa de teste.		

Figura 6-2 – *Frame* de entrada de dados e estimativa dos parâmetros α_1 , α_2 , η_{01} e η_{02} .



NOMENCLATURA	DESCRIÇÃO	VALORES ESTIMADOS
α_1	[-] O parâmetro alfa 1 indica a sensibilidade da resposta viscosa em relação à variação estrutural 1 do material.	4.0991
α_2	[-] O parâmetro alfa 2 indica a sensibilidade da resposta viscosa em relação à variação estrutural 2 do material.	4.9721
η_{01}	[Pa.s] O parâmetro Eta_01 indica o coeficiente da viscosidade aparente na estrutural 1 do material.	4.18
η_{02}	[Pa.s] O parâmetro Eta_02 indica o coeficiente da viscosidade aparente na estrutural 2 do material.	5.82

Figura 6-3 – Frame exemplo de avanço e dos valores já estimados para os parâmetros α_1 , α_2 , η_{01} e η_{02} .

De forma análoga os demais frames para outros parâmetros foram desenvolvidos.

6.3.2 Estimativa dos parâmetros (κ_1 e κ_2)

Com relação à estimativa dos parâmetros κ_1 e κ_2 , será considerada a hipótese de que os valores dos parâmetros estruturais do material na taxa de deformação experimental final da curva de escoamento em regime permanente ($\dot{\gamma}_{final}^{flow_curve}$) são $\lambda_1 = 10^{-6}$ e $\lambda_2 = 10^{-6}$, lembrando que esses valores são arbitrados. Então usando as equações (4.59) e (4.60) de reestruturação/desestruturação em regime permanente tem-se:

$$\tau_{final}^{flow_curve} - \frac{\kappa_1(1 - \lambda_1)^{\beta_1}}{\lambda_1 \dot{\gamma}_{final}^{flow_curve}} - \eta_2 \dot{\gamma}_{final}^{flow_curve} = 0 \quad (6.17)$$

$$\frac{\kappa_2(1 - \lambda_2)^{\beta_2}}{\lambda_2 \dot{\gamma}_{final}^{flow_curve}} - \eta_2 \dot{\gamma}_{final}^{flow_curve} = 0 \quad (6.18)$$

Aplicando os valores dos parâmetros estruturais arbitrados anteriormente em (6.19) e (6.20) tem-se:

$$\kappa_1 \approx (\tau_{final}^{flow_curve} - \eta_{02} \dot{\gamma}_{final}^{flow_curve}) 10^{-6} \dot{\gamma}_{final}^{flow_curve} \quad (6.19)$$

e

$$\kappa_2 \approx \eta_{02} \cdot 10^{-6} \dot{\gamma}_{final}^{flow_curve} , \quad (6.20)$$

onde $\tau_{final}^{flow_curve}$ e $\dot{\gamma}_{final}^{flow_curve}$ são obtidos diretamente da curva de escoamento em regime permanente para alta taxa de deformação.

6.3.3 Estimativa dos parâmetros (β_1 e β_2)

Para estimar β_1 e β_2 , será considerada como hipótese a existência de ponto no gráfico da curva de escoamento em regime permanente onde $\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = 0$, ou seja, diferenciando a equação (6.1) em relação à $\dot{\gamma}$ deve-se ter:

$$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = \eta_1 + \eta_2 + \alpha_1 \eta_1 \frac{d\lambda_1}{d\dot{\gamma}} + \alpha_2 \eta_2 \frac{d\lambda_2}{d\dot{\gamma}} = 0 , \quad (6.21)$$

agora também diferenciando (6.17) em relação à $\dot{\gamma}$:

$$\begin{aligned} \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = & -\frac{\beta_1}{(1-\lambda_1)} \frac{\kappa_1(1-\lambda_1)^{\beta_1}}{\lambda_1 \dot{\gamma}} \frac{d\lambda_1}{d\dot{\gamma}} - \frac{\kappa_1(1-\lambda_1)^{\beta_1}}{\lambda_1 \dot{\gamma}} \frac{1}{\lambda_1} \frac{d\lambda_1}{d\dot{\gamma}} - \frac{\kappa_1(1-\lambda_1)^{\beta_1}}{\lambda_1 \dot{\gamma}} \frac{1}{\dot{\gamma}} + \eta_2 \\ & + \alpha_2 \eta_2 \frac{d\lambda_2}{d\dot{\gamma}} , \end{aligned} \quad (6.22)$$

mas da equação (6.17), sabe-se que:

$$\frac{\kappa_1(1-\lambda_1)^{\beta_1}}{\lambda_1 \dot{\gamma}} = \eta_1 \dot{\gamma} , \quad (6.23)$$

então substituindo (6.23) em (6.22) e igualando (6.22) e (6.21) obtém-se:

$$-\beta_1 \frac{d\lambda_1}{(1-\lambda_1)} - \frac{d\lambda_1}{\lambda_1} - \alpha_1 d\lambda_1 = 2 \frac{d\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} , \quad (6.24)$$

aplicando uma integral definida em (6.24) entre o ponto inicial da curva de escoamento em regime permanente e o ponto onde $\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = 0$ tem-se:

$$-\beta_1 \int_{\lambda_{1inicial}}^{\lambda_{1final}} \frac{d\lambda_1}{(1-\lambda_1)} - \int_{\lambda_{1inicial}}^{\lambda_{1final}} \frac{d\lambda_1}{\lambda_1} - \alpha_1 \int_{\lambda_{1inicial}}^{\lambda_{1final}} d\lambda_1 - 2 \int_{\dot{\gamma}_{inicial}}^{\dot{\gamma}_{final}} \frac{d\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} = 0 , \quad (6.25)$$

após a integração chega-se à equação:

$$\beta_1 \ln \left(\frac{(1-\lambda_{1final})}{(1-\lambda_{1inicial})} \right) - \ln \left(\frac{\lambda_{1final}}{\lambda_{1inicial}} \right) - \alpha_1 (\lambda_{1final} - \lambda_{1inicial}) - 2 \ln \left(\frac{\dot{\gamma}_{final}}{\dot{\gamma}_{inicial}} \right) = 0 , \quad (6.26)$$

onde $\lambda_{1_{inicial}}$ e $\dot{\gamma}_{inicial}$ são os valores, do parâmetro estrutural 1 no ponto inicial da curva de escoamento e da taxa de deformação no ponto inicial da curva de escoamento, respectivamente, já $\lambda_{1_{final}}$ e $\dot{\gamma}_{final}$ são os valores, do parâmetro estrutural 1 no ponto onde $\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = 0$ da curva de escoamento e da taxa de deformação no ponto onde $\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = 0$ da curva de escoamento, respectivamente.

Portanto, considerando a hipótese de que $\lambda_{1_{inicial}} = 0,9999999999$, $\dot{\gamma}_{inicial}$ e $\dot{\gamma}_{final}$ são obtidos diretamente da curva de escoamento em regime permanente, pode-se usar as equações (6.17) e (6.26) para obter um sistema não linear de equações, cujas incógnitas são, o valor de $\lambda_{1_{final}}$ (valor do parâmetro estrutural 1 no ponto onde $\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = 0$) e o valor do parâmetro β_1 .

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_{01} e^{(\alpha_1 \lambda_{1_{final}})} \dot{\gamma}_{final} - \frac{\kappa_1 (1 - \lambda_{1_{final}})^{\beta_1}}{\lambda_{1_{final}} \dot{\gamma}_{final}} = 0 \end{array} \right. \quad (6.27)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta_1 \ln \left(\frac{(1 - \lambda_{1_{final}})}{(1 - \lambda_{1_{inicial}})} \right) - \ln \left(\frac{\lambda_{1_{final}}}{\lambda_{1_{inicial}}} \right) - \alpha_1 (\lambda_{1_{final}} - \lambda_{1_{inicial}}) - 2 \ln \left(\frac{\dot{\gamma}_{final}}{\dot{\gamma}_{inicial}} \right) = 0 \end{array} \right. \quad (6.28)$$

De forma análoga, o mesmo procedimento e hipóteses podem ser usados para estimar β_2 , considerando isto tem-se:

$$\beta_2 \ln \left(\frac{(1 - \lambda_{2_{final}})}{(1 - \lambda_{2_{inicial}})} \right) - \ln \left(\frac{\lambda_{2_{final}}}{\lambda_{2_{inicial}}} \right) - \alpha_2 (\lambda_{2_{final}} - \lambda_{2_{inicial}}) - 2 \ln \left(\frac{\dot{\gamma}_{final}}{\dot{\gamma}_{inicial}} \right) = 0, \quad (6.29)$$

obtém-se agora o sistema não linear de equações a partir das equações (6.18) e (6.29) para β_2 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\kappa_2 (1 - \lambda_{2_{final}})^{\beta_2}}{\lambda_{2_{final}} \dot{\gamma}_{final}} - \eta_{02} e^{(\alpha_2 \lambda_{2_{final}})} \dot{\gamma}_{final} = 0 \end{array} \right. \quad (6.30)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta_2 \ln \left(\frac{(1 - \lambda_{2_{final}})}{(1 - \lambda_{2_{inicial}})} \right) - \ln \left(\frac{\lambda_{2_{final}}}{\lambda_{2_{inicial}}} \right) - \alpha_2 (\lambda_{2_{final}} - \lambda_{2_{inicial}}) - 2 \ln \left(\frac{\dot{\gamma}_{final}}{\dot{\gamma}_{inicial}} \right) = 0 \end{array} \right. \quad (6.31)$$

Com os procedimentos apresentados nesta seção, então estimam-se β_1 e β_2 .

6.3.4 Estimativa dos parâmetros (ζ_1 e ζ_2)

A estimativa de ζ_1 e ζ_2 necessita de um teste de patamar de taxa de deformação constante, aplicado até que se atinja a máxima desestruturação do material, ou seja, quando $\lambda_{1_{inicial}}^{taxa_cte_queda} \approx \lambda_{2_{inicial}}^{taxa_cte_queda} \approx 0$ e sua viscosidade esteja no patamar mínimo, e após isso, cessar a aplicação da taxa de deformação e verificar o tempo (Δt_1 ou Δt_2) em que a viscosidade atinge seu patamar de máximo valor novamente, com isso pode-se estimar ζ_1 e ζ_2 através das equações (6.32) e (6.33), as quais serão discutidas em seções posteriores.

$$\Delta T_1 = \frac{\zeta_1 (1 - \lambda_{1_{inicial}}^{taxa_cte_queda})^{\beta_1}}{\kappa_1 (1 - \beta_1)} \quad (6.32)$$

$$\Delta T_2 = \frac{\zeta_2 (1 - \lambda_{2_{inicial}}^{taxa_cte_queda})^{\beta_2}}{\kappa_2 (1 - \beta_2)} \quad (6.33)$$

A priori usa-se o tempo de recuperação experimental para ambas as equações e estima-se ζ_1 e ζ_2 , além disso, após termos estimado todos os parâmetros pode-se ajustar ζ_1 e ζ_2 ao teste de taxa de deformação experimental, considerando sua influência no comportamento da tensão de cisalhamento no tempo e para isso, verifica-se através das equações da reestruturação e desestruturação que quanto maior o valor de ζ_1 e ζ_2 menor é a taxa de variação estrutural, ou seja, quanto maior ζ_1 e ζ_2 implica que $\dot{\lambda}_1$ e $\dot{\lambda}_2$ serão maiores, indicando um maior tempo para que o material atinja o regime permanente no teste e um maior tempo de recuperação estrutural também.

6.3.5 Estimativa dos parâmetros (G_0 e m)

Para estimar os parâmetros G_0 e m necessita-se de um teste de deformação constante e um teste de taxa de deformação constante.

Para o teste de deformação constante a velocidade de rotação do reômetro é mantida constante por um período de tempo e então é obtido o perfil de tensão de cisalhamento em relação ao tempo de teste.

Primeiramente, o sistema de equações do modelo deste trabalho para um teste de deformação constante, pode ser representado pelas equações (6.34), (6.35) e (6.36), uma vez que $\dot{\gamma} = \ddot{\gamma} = 0$.

$$\dot{\tau} = -\frac{G_0 e^{\frac{m}{\lambda_1} \tau}}{\eta_{01} \cdot e^{\alpha_1 \lambda_1}} - \frac{m \lambda_1 \tau}{\lambda_1^2} \quad (6.34)$$

$$\dot{\lambda}_1 = \frac{\kappa_1 (1 - \lambda_1)^{\beta_1}}{\varsigma_1} \quad (6.35)$$

$$\dot{\lambda}_2 = \frac{\kappa_2 (1 - \lambda_2)^{\beta_2}}{\varsigma_2} \quad (6.36)$$

Entretanto, para o material submetido à baixas deformações a variação microestrutural pode ser considerada desprezível, ou seja, $\dot{\lambda}_1 \approx \dot{\lambda}_2 \approx 0$, além disso, $\lambda_1 \approx \lambda_2 \approx 1$, logo as equações (6.34), (6.35) e (6.36) reduzem-se à:

$$\frac{d\tau}{dt} \approx -\frac{G_0 e^{m\tau}}{\eta_{01} e^{\alpha_1}}, \quad (6.37)$$

Integrando (6.37) nos limites do teste, em que $\tau_{final}^{def_cte}$ é o valor da tensão de cisalhamento no instante de tempo $t_{final}^{def_cte}$ e $\tau_0^{def_cte}$ é o valor da tensão de cisalhamento no instante inicial do teste $t_0^{def_cte}$, tem-se:

$$\int_{\tau_0^{def_cte}}^{\tau_{final}^{def_cte}} \frac{d\tau}{\tau} = -\frac{G_0 e^m}{\eta_{01} e^{\alpha_1}} \int_{t_0^{def_cte}}^{t_{final}^{def_cte}} dt, \quad (6.38)$$

após a integração obtém-se uma relação entre G_0 e m descrita pela equação:

$$G_0 e^m = \frac{\eta_{01} e^{\alpha_1} \ln\left(\frac{\tau_0^{def_cte}}{\tau_{final}^{def_cte}}\right)}{(t_{final}^{def_cte} - t_0^{def_cte})} = D \quad (6.39)$$

Agora, considera-se um teste de taxa de deformação constante até atingir o regime estacionário, e que neste teste, o intervalo de tempo entre um dado experimental e outro é suficientemente pequeno afim de validar a aproximação por diferenças finitas de qualquer variável do modelo. No teste de taxa de deformação constante a taxa de deformação é mantida constante durante um período de tempo e

assim é possível obter o perfil de tensão de cisalhamento correspondente a esse período de teste.

Nesse contexto, tem-se a tensão de cisalhamento τ^i e a taxa de deformação $\dot{\gamma}^i$ em qualquer instante de tempo t^i do teste, isso nos dá condição de avaliar λ_1^i e λ_2^i em t^i através das equações de reestruturação e desestruturação (4.59) e (4.60) respectivamente adequadas ao teste em questão, isso é feito para que a deformação elástica da estrutura 1, γ_e^i , no instante de tempo t^i seja calculada usando a equação (6.45).

$$\frac{\lambda_1^{i+1} - \lambda_1^i}{\Delta t} = \frac{\kappa_1(1 - \lambda_1^i)^{\beta_1}}{\varsigma_1} - \frac{\tau^i \lambda_1^i \dot{\gamma}^i}{\varsigma_1} + \frac{\lambda_1^i \eta_{02} e^{\alpha_2 \lambda_2^i} (\dot{\gamma}^i)^2}{\varsigma_1}, \quad (6.40)$$

$$\frac{\lambda_2^{i+1} - \lambda_2^i}{\Delta t} = \frac{\kappa_2(1 - \lambda_2^i)^{\beta_2}}{\varsigma_2} - \frac{\lambda_2^i \eta_{02} e^{\alpha_2 \lambda_2^i} (\dot{\gamma}^i)^2}{\varsigma_2}, \quad (6.41)$$

e

$$\tau^i = \tau_1^i + \tau_2^i = \eta_1^i \dot{\gamma}_{visc_1}^i + \eta_2^i \dot{\gamma}^i, \quad (6.42)$$

onde $\dot{\gamma}_{visc_1}^i$ é a taxa de deformação viscosa na estrutura 1. Logo, tem-se:

$$\dot{\gamma}_{visc_1}^i = \frac{(\tau^i - \eta_2^i \dot{\gamma}^i)}{\eta_1^i}, \quad (6.43)$$

e como o objetivo é calcular γ_e^i , precisa-se da deformação viscosa $\gamma_{visc_1}^i$ na estrutura 1, que pode ser obtida usando o método numérico de integração da regra dos trapézios (Nocedal; Wright, 2006) descrito a seguir:

$$\gamma_{visc_1}^{i+1} = \gamma_{visc_1}^i + \left(\frac{t^{i+1} - t^i}{2} \right) (\dot{\gamma}_{visc_1}^i + \dot{\gamma}_{visc_1}^{i+1}), \quad (6.44)$$

onde $\gamma_{visc_1}^1 = 0$. Mediante isso, calcula-se então γ_e^i através da equação (6.45).

$$\gamma_e^i = \gamma^i - \gamma_{visc_1}^i = \dot{\gamma}^i t^i - \gamma_{visc_1}^i \quad (6.45)$$

A comparação da equação constitutiva em regime permanente (6.1) com a equação (6.42) mostra que a deformação elástica não varia com tempo em regime permanente, e que a taxa de variação temporal da deformação viscosa na estrutura 1 é igual à taxa de variação temporal da deformação viscosa da estrutura 2, ou seja,

$$\tau^i = \tau^{eq} = \eta_1^{eq} \dot{\gamma}_{visc_1}^{eq} + \eta_2^{eq} \dot{\gamma}^{eq} = \eta_1^{eq} \dot{\gamma}^{eq} + \eta_2^{eq} \dot{\gamma}^{eq} \quad (6.46)$$

e

$$\dot{\gamma}^{eq} = \dot{\gamma}_{visc_1}^{eq} + \dot{\gamma}_e^{eq} , \quad (6.47)$$

assim da equação (6.47) tem-se:

$$\dot{\gamma}^{eq} = \dot{\gamma}_{visc_1}^{eq} \leftrightarrow \dot{\gamma}_e^{eq} = 0 , \quad (6.48)$$

como os parâmetros estruturais não variam mais com o tempo no equilíbrio pode-se escrever a equação (6.49),

$$G^{eq} \gamma_e^{eq} = \eta_1^{eq} \dot{\gamma}_{visc_1}^{eq} = \eta_1^{eq} \dot{\gamma}^{eq} , \quad (6.49)$$

então, a expressão para o módulo de cisalhamento é descrita por,

$$G^{eq} = G_0 e^{(m/\lambda_1^{eq})} = \frac{\eta_{01} e^{\alpha_1 \lambda_1^{eq}} \dot{\gamma}^{eq}}{\gamma_e^{eq}} , \quad (6.50)$$

mas da equação (6.39) no teste de deformação constante tem-se que $G_0 \cdot e^m$ pode ser escrito como um valor determinado D . Por isso, usando as equações (6.39) e (6.50) o valor de m pode ser estimado pela equação (6.51).

$$m = \lambda_1^{eq} \ln \left(\frac{\eta_{01} e^{\alpha_1 \lambda_1^{eq}} \dot{\gamma}^{eq}}{\gamma_e^{eq} G_0} \right) \quad (6.51)$$

Portanto, através de uma rotina computacional determina-se λ_1^{eq} e γ_e^{eq} como visto anteriormente, e estimamos valores para G_0 e m usando (6.39) e (6.51). Lembrando ainda que, G_0 e m são parâmetros positivos, é possível plotar o gráfico de m em função de valores de G_0 e escolher um valor de m inicial através da inspeção direta do gráfico, na Figura 6-4 a título ilustrativo, tem-se o exemplo de gráfico gerado a partir da análise feita nesta seção para um teste teórico de deformação constante aplicado a um material hipotético, a priori qualquer ponto no gráfico pode ser usado como estimativa inicial para G_0 e m .

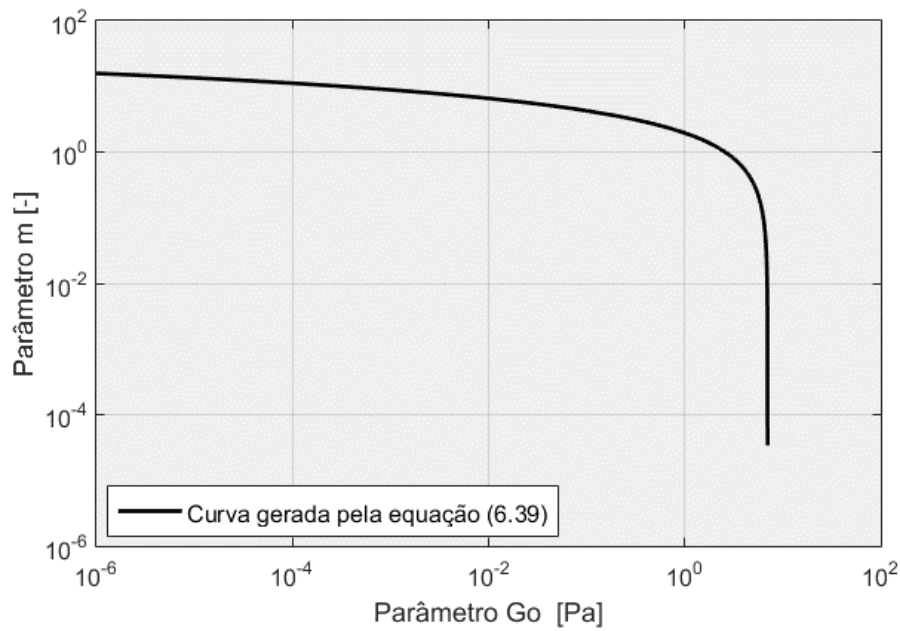


Figura 6-4 – Curva do parâmetro m em função do parâmetro G_0 gerada a partir das equação (6.39) para um material hipotético.

6.3.6 Estimativa dos parâmetros ($K_{\psi 1}^*$ e $K_{\psi 2}^*$)

Para estimar $K_{\psi 1}^*$ e $K_{\psi 2}^*$ é necessário um teste de tensão de cisalhamento constante τ . No teste de tensão de cisalhamento constante a tensão é mantida constante durante um período de tempo e assim é possível obter o perfil de taxa de deformação correspondente a esse período de teste.

Nesse contexto, sabe-se que para baixas tensões $\lambda_1 \approx \lambda_2 \approx 1$ e $\dot{\lambda}_1 \approx \dot{\lambda}_2 \approx 0$, aplicando as condições de tensão de cisalhamento nas equações de reestruturação/desestruturação (4.59) e (4.60) obtém-se as equações,

$$0 = -K_{\psi 1}^* \ddot{\gamma} - \tau + \eta_{02} e^{\alpha_2 \dot{\gamma}} \quad (6.52)$$

e

$$\frac{d\dot{\gamma}}{dt} = \frac{\eta_{02} e^{\alpha_2 \dot{\gamma}}}{K_{\psi 1}^*} - \frac{\tau}{K_{\psi 1}^*}, \quad (6.53)$$

assim, aplicando uma integração na equação (6.53) nos limites do teste tem-se:

$$\int_{\dot{\gamma}_0^{tensao_cte}}^{\dot{\gamma}_{final}^{tensao_cte}} \frac{K_{\psi 1}^*}{(\eta_{02} e^{\alpha_2 \dot{\gamma}} - \tau)} d\dot{\gamma} = \int_{t_0^{tensao_cte}}^{t_{final}^{tensao_cte}} dt, \quad (6.54)$$

e logo após a integração da equação (6.54) obtém-se uma estimativa para $K_{\psi_1}^*$:

$$K_{\psi_1}^* = \frac{\eta_{02} \cdot e^{\alpha_2} (t_{final}^{tensao_cte} - t_0^{tensao_cte})}{\ln \left| \frac{\eta_{02} e^{\alpha_2} \dot{\gamma}_{final}^{tensao_cte} - \tau}{\eta_{02} e^{\alpha_2} \dot{\gamma}_0^{tensao_cte} - \tau} \right|}, \quad (6.55)$$

em que $t_0^{tensao_cte}$ é o tempo inicial do teste de tensão de cisalhamento constante, $t_{final}^{tensao_cte}$ é o tempo final do teste de tensão de cisalhamento constante, $\dot{\gamma}_0^{tensao_cte}$ é a taxa de deformação inicial do teste de tensão de cisalhamento constante e $\dot{\gamma}_{final}^{tensao_cte}$ é a taxa de deformação final do teste de tensão de cisalhamento constante.

Para estimar $K_{\psi_2}^*$ a partir da equação (6.56), integra-se a equação (6.57) nos limites do teste, de forma análoga à estimativa de $K_{\psi_1}^*$ e após a integração em (6.58) obtemos uma estimativa para $K_{\psi_2}^*$, descrito pela equação (6.59).

$$0 = -K_{\psi_2}^* \dot{\gamma} - \eta_{02} e^{\alpha_2} \dot{\gamma} \quad (6.56)$$

$$\frac{d\dot{\gamma}}{dt} = -\frac{\eta_{02} e^{\alpha_2} \dot{\gamma}}{K_{\psi_2}^*} \quad (6.57)$$

$$\int_{\dot{\gamma}_0^{tensao_cte}}^{\dot{\gamma}_{final}^{tensao_cte}} \frac{d\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} = -\frac{\eta_{02} e^{\alpha_2} \dot{\gamma}}{K_{\psi_2}^*} \int_{t_0^{tensao_cte}}^{t_{final}^{tensao_cte}} dt \quad (6.58)$$

$$K_{\psi_2}^* = \frac{\eta_{02} e^{\alpha_2} (t_{final}^{tensao_cte} - t_0^{tensao_cte})}{\ln \left| \frac{\dot{\gamma}_0^{tensao_cte}}{\dot{\gamma}_{final}^{tensao_cte}} \right|} \quad (6.59)$$

6.4 Ajuste dos parâmetros do modelo em estado estacionário

Utilizando uma rotina numérica computacional pode-se ajustar os parâmetros, para que o modelo possa representar da maneira mais fidedigna possível o material em análise, tanto no regime permanente quanto no transiente.

Lembrando que esse é um processo iterativo, estima-se os parâmetros de acordo com os procedimentos anteriormente colocados e inicia-se o ajuste, devemos ajustar os parâmetros de regime permanente, até que tenhamos um resultado para a

(*Flow Curve*) do modelo que se aproxime o máximo possível da (*Flow Curve*) experimental.

Abaixo na Figura 6-5, segue um (*frame*) exemplo de entrada de dados da rotina computacional feita para o estudo do regime permanente, nela o usuário deve entrar com os pontos experimentais da curva de escoamento do material a ser analisado, bem como os valores iniciais estimados dos parâmetros do modelo e alguns pontos de taxa de deformação teóricos, a rotina plota uma curva de escoamento do modelo comparada com a experimental e o ajuste pode ser feito mudando um parâmetro por vez e verificando sua influência no formato da curva do modelo, a rotina ainda oferece a possibilidade de o usuário não só plotar o comportamento dos parâmetros estruturais 1 e 2 em regime permanente em função da taxa de deformação, como também plotar a viscosidade em função da taxa de deformação e arquivar os resultados gráficos.

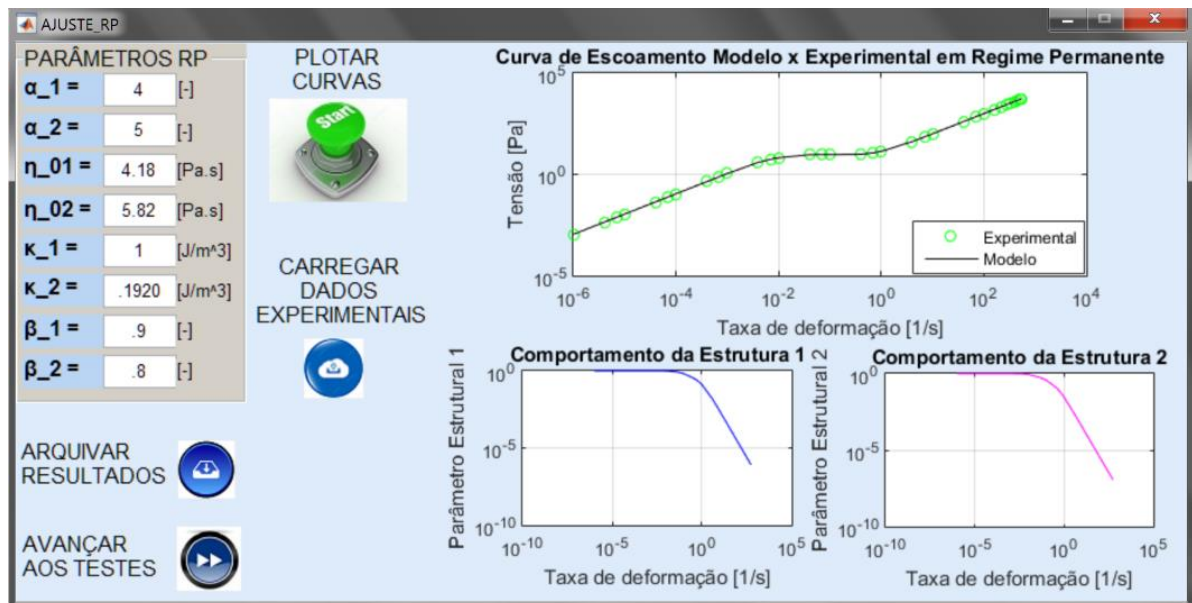


Figura 6-5 – *Frame* de entrada de dados da rotina computacional para o ajuste do modelo em regime permanente.

Com o intuito de observar como varia o formato da curva de escoamento com o aumento dos parâmetros, gerou-se vários gráficos da tensão de cisalhamento pela taxa de deformação, para diversos valores de diferentes parâmetros do modelo, com

isso pode-se ter uma ideia de como deve-se manipular os parâmetros estimados para ajustar a *Flow Curve* do modelo a um material qualquer.

A Figura 6-6 mostra a influência da variação de α_1 no formato da *Flow Curve*, o aumento de α_1 mantendo os outros parâmetros constantes provoca um aumento na tensão de cisalhamento em baixas taxas de deformação, é possível notar que há também acentuação do formato “S” da curva, a variação de α_2 apresenta efeito semelhante ao de α_1 na curva de escoamento.

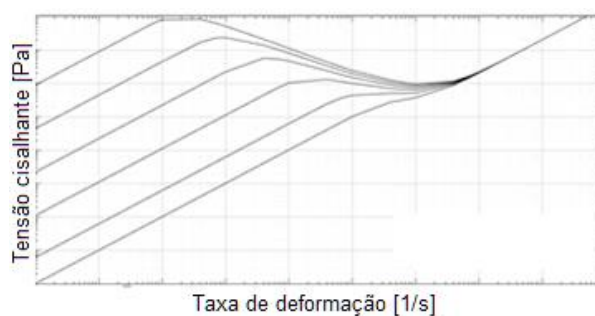


Figura 6-6 – Influência do aumento do parâmetro α_1 mantendo os outros parâmetros constantes na curva de escoamento em regime permanente.

A Figura 6-7 mostra a influência da variação de η_{01} no formato da *Flow Curve*, o aumento de η_{01} mantendo os outros parâmetros constantes provoca um deslocamento da curva de escoamento para cima à medida que se aumenta o η_{01} , a variação de η_{02} apresenta efeito semelhante.

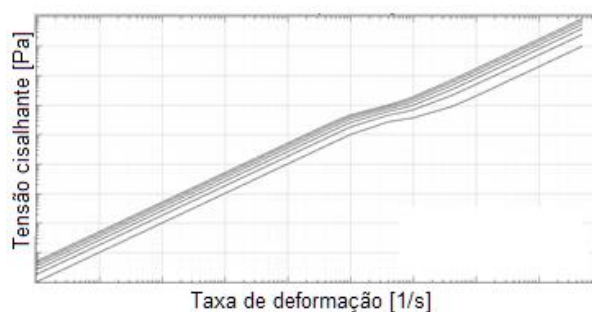


Figura 6-7 – Influência do aumento do parâmetro η_{01} mantendo os outros parâmetros constantes na curva de escoamento em regime permanente.

A Figura 6-8 mostra a influência da variação de κ_1 no formato da *Flow Curve*, o aumento de κ_1 mantendo os outros parâmetros constantes provoca um deslocamento das tensões intermediárias da curva de escoamento para cima à medida que se aumenta o κ_1 , a variação de κ_2 apresenta efeito semelhante.

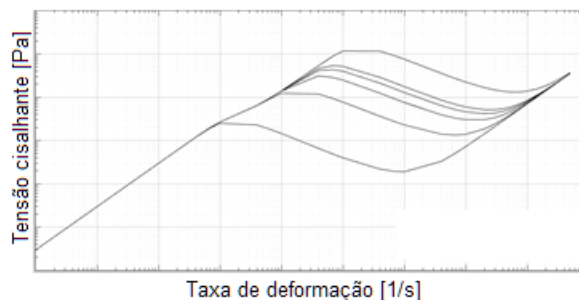


Figura 6-8 – Influência do aumento do parâmetro κ_1 mantendo os outros parâmetros constantes na curva de escoamento em regime permanente.

A Figura 6-9 mostra a influência da variação de β_1 no formato da *Flow Curve*, o aumento de β_1 mantendo os outros parâmetros constantes provoca uma suavização do primeiro pico de tensão de cisalhamento da curva de escoamento, o aumento de β_2 apresenta efeito de linearização das tensões entre 2 picos de tensão de cisalhamento na curva de escoamento como mostra a Figura 6-10.

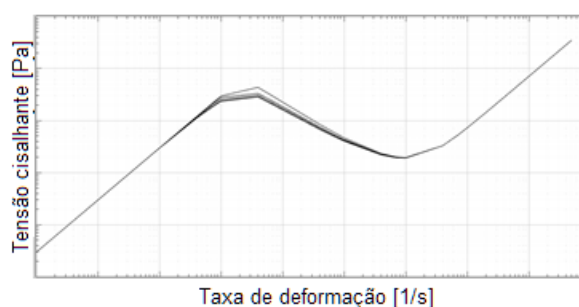


Figura 6-9 – Influência do aumento do parâmetro β_1 mantendo os outros parâmetros constantes na curva de escoamento em regime permanente.

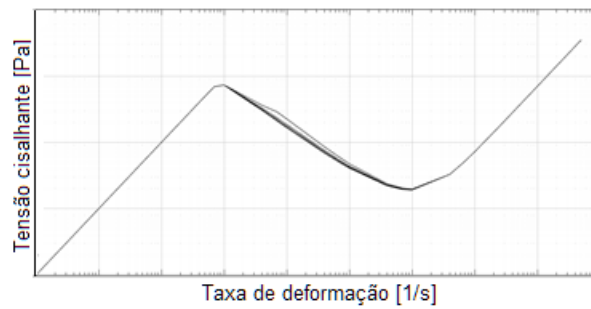


Figura 6-10 – Influência do aumento do parâmetro β_2 mantendo os outros parâmetros constantes na curva de escoamento em regime permanente.

Após inserir e ajustar manualmente os parâmetros do modelo, é então realizado um ajuste numérico, através de um processo de minimização do somatório dos quadrados dos resíduos, onde os resíduos são as diferenças entre os dados experimentais de tensão de cisalhamento para o material em análise e os valores da função de tensão de cisalhamento dados pelas equações do modelo em condição de regime permanente.

6.5 Exemplos teóricos experimentais para curva de escoamento em regime estacionário

Abaixo seguem alguns exemplos da capacidade representativa do modelo proposto neste trabalho. Foram analisadas três curvas de escoamento em regime permanente para três materiais distintos as Figura 6-11, Figura 6-12 e Figura 6-13 mostram os resultados, pode-se observar uma excelente representatividade. O material 1 é um óleo cru parafínico cujos pontos da curva de escoamento experimental foram levantados por (Tarcha et al., 2015), o material 2 é um creme dental comercial cujos pontos da curva de escoamento experimental foram levantados por (Ardakani et al., 2011) e o material 3 é um óleo cru parafínico do qual foram removidos 2,3% de resinas e asfaltenos de sua composição original cujos pontos da curva de escoamento experimental foram levantados por (Soares et al., 2013).

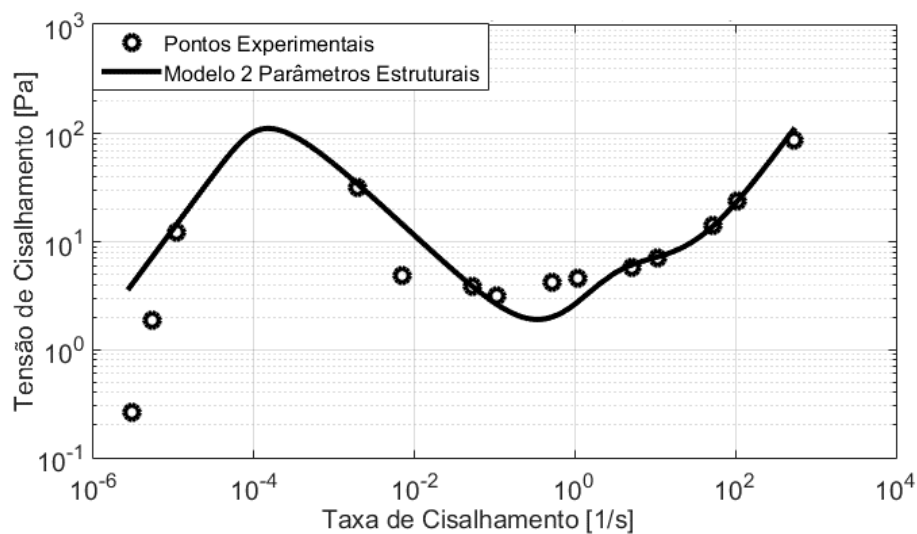


Figura 6-11 – Comparação entre a curva de escoamento teórica dada pelo modelo matemático desenvolvido aqui nesta monografia e os dados experimentais da curva de escoamento do material 1 retirados da literatura de (Tarcha et al., 2015).

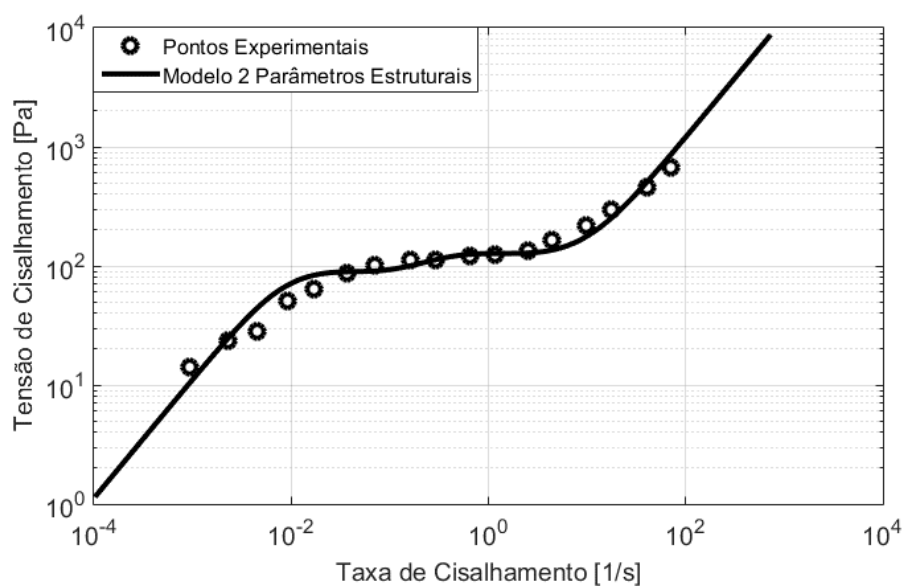


Figura 6-12 – Comparação entre a curva de escoamento teórica dada pelo modelo matemático desenvolvido aqui nesta monografia e os dados experimentais da curva de escoamento do material 2 retirados do trabalho de (Ardakani et al., 2011).

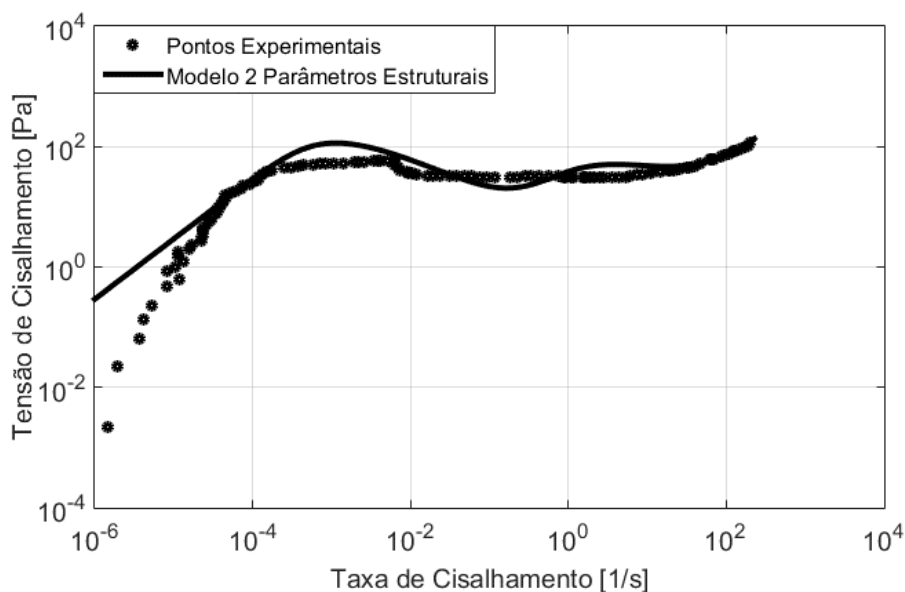


Figura 6-13 – Comparação entre a curva de escoamento teórica dada pelo modelo matemático desenvolvido aqui nesta monografia e os dados experimentais da curva de escoamento do material 3 retirados do trabalho de (Soares et al., 2013).

A Tabela 6-1 apresenta os valores para os parâmetros de regime permanente do modelo para os três materiais analisados.

Tabela 6-1 – Parâmetros do modelo deste trabalho para os 3 materiais

Material	$\alpha_1[-]$	$\alpha_2[-]$	$\eta_{01}[Pa.s]$	$\eta_{02}[Pa.s]$	$\kappa_1[\frac{J}{m^3}]$	$\kappa_2[\frac{J}{m^3}]$	$\beta_1[-]$	$\beta_2[-]$
1-Óleo cru parafínico	16	3,5	0,15	0,055	0,1	80	0,55	0,75
2-Creme dental comercial	4,5	7,5	6	6	200	10	0,98	0,99
3-Óleo cru parafínico resina+asfalto 2,3% removidos	5	13,95	0,3	0,255	500	1,5	0,98	0,98

A discordância entre os pontos experimentais e teóricos de tensão de cisalhamento para baixas taxas de cisalhamento se dá possivelmente pelo fato de que em baixas taxas de deformação o tempo para atingir o regime permanente é maior do que o imposto na prática do teste de patamar de taxa de cisalhamento, já para a curva de escoamento do modelo todos os pontos de tensão de cisalhamento encontram-se em regime permanente, o próprio modelo garante isso.

Outra conclusão que pode-se obter das análises anteriores é que o modelo prevê um comportamento estrutural e viscoso dos materiais estudados completamente coerente com o que se espera de um material tixotrópico, a Figura 6-14, Figura 6-15 e Figura 6-16 mostram a evolução das estruturas 1 e 2, e também da viscosidade aparente para o material 1.

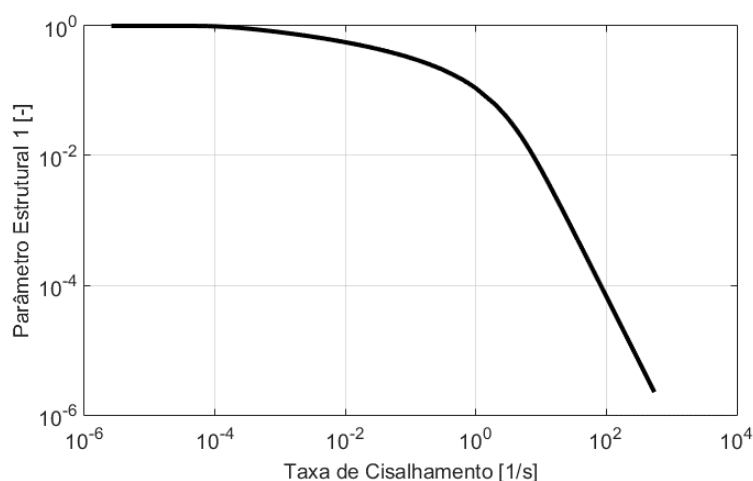


Figura 6-14 – Comportamento do parâmetro estrutural 1 (λ_1^{eq}) previsto pelo modelo deste trabalho para o material 1.

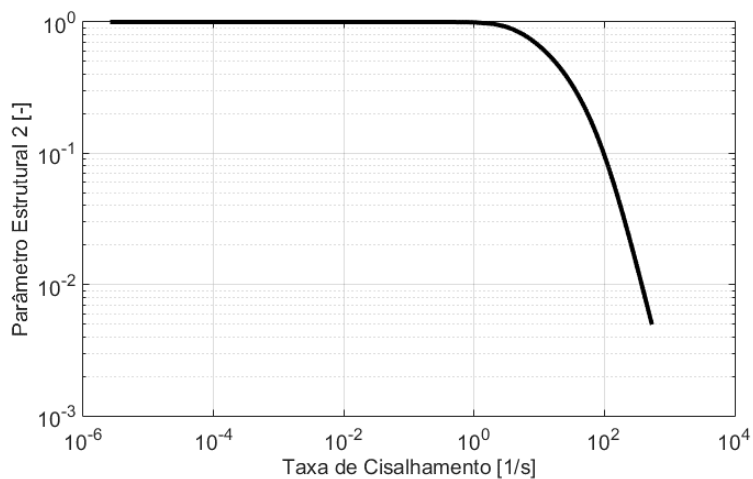


Figura 6-15 – Comportamento do parâmetro estrutural 2 (λ_2^{eq}) previsto pelo modelo deste trabalho para o material 1.

Pode-se observar que à medida que a taxa de cisalhamento aumenta o material desestrutura-se e a viscosidade diminui, além disso, as hipóteses de que em baixas

taxas de cisalhamento temos $\dot{\lambda}_1 \approx \dot{\lambda}_2 \approx 0$ e $\lambda_1 \approx \lambda_2 \approx 1$, usadas nas estimativas dos parâmetros é validada pelos gráficos dos parâmetros estruturais.

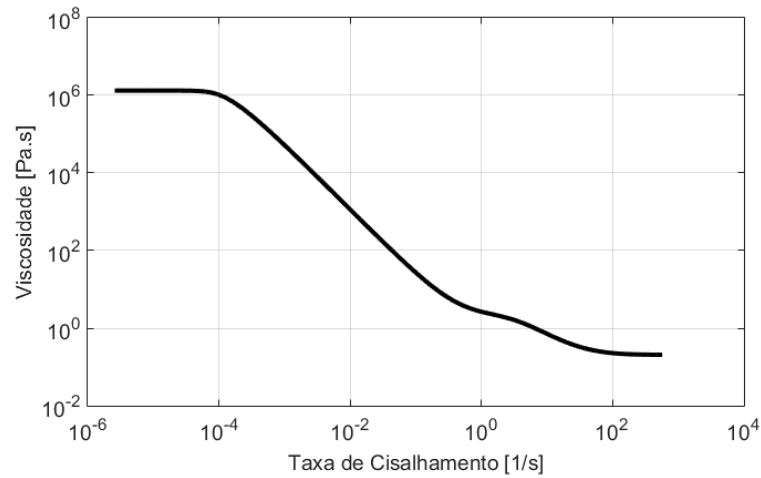


Figura 6-16 – Comportamento da viscosidade aparente (η) previsto pelo modelo deste trabalho para o material 1.

Como esperado a Figura 6-16, viscosidade aparente, apresenta dois patamares de viscosidade nas altas e baixas taxas.

6.6 Condições iniciais de tensão de cisalhamento e taxa de deformação para os testes

Para a primeira carga de cisalhamento nos testes de patamar, é necessário o estabelecimento das condições iniciais de tensão de cisalhamento para o teste de patamar de taxa de deformação incremental, e das condições iniciais de taxa de deformação para o teste de patamar de tensão de cisalhamento incremental. Essas condições foram avaliadas e deduzidas para o modelo com 1 parâmetro estrutural por (Silva,2015) e são representadas pela equação (6.60), numa extensão de cisalhamento do que foi deduzido no trabalho anteriormente citado serão utilizadas as mesmas condições iniciais só que agora aplicadas ao modelo com 2 parâmetros estruturais, onde o parâmetro estrutural $\lambda_{02} \approx 1$.

$$\tau_0 = \eta_{02} e^{\alpha_2 \lambda_{02} \dot{\gamma}_0} \quad (6.60)$$

Como hipótese, as condições estruturais iniciais e as condições iniciais seja de taxa ou de tensão de cisalhamento, a cada incremento no patamar, serão as mesmas do final de um teste de rampa a priori arbitrado com tempo de 5 s e tempo de discretização de $\Delta t_{rampa} = 0,001 s$, e este teste de rampa terá suas condições estruturais e condições de tensão de cisalhamento ou taxa de deformação, conforme o tipo de teste de patamar, iguais às condições finais do patamar imediatamente anterior do teste de patamar. Nesse contexto, é importante notar que entre os patamares será aplicado o teste de rampa, no qual tem-se que a variação temporal da taxa de deformação (rampa de taxa de deformação) ou variação temporal da tensão de cisalhamento (rampa de tensão) nesse teste é constante, a Figura 6-17 ilustra o teste de rampa entre os testes de patamar taxa de deformação e patamar de tensão de cisalhamento.

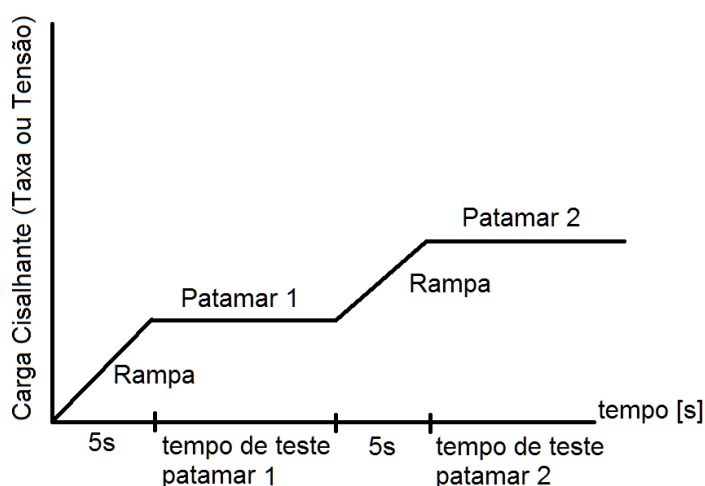


Figura 6-17 – Rampa entre os testes de patamar de taxa de deformação e tensão de cisalhamento.

Caso a transição entre os patamares fosse considerada instantânea haveria matematicamente uma descontinuidade neste instante, entretanto, sabe-se que a derivada tanto da taxa de deformação como da tensão de cisalhamento no período de transição entre patamares não é nula, por isso o teste de rampa foi realizado entre os patamares.

6.7 Aplicação dos testes ao modelo

Neste trabalho serão implementados 3 tipos de teste teóricos para um material hipotético, quais sejam, teste patamar de taxa de deformação constante para validar a representatividade do modelo em regime transiente, teste de patamar de taxa de deformação constante seguido por queda para verificar se o resultado do teste para o tempo de recuperação da estrutura pode ser calculado por uma equação teórica deduzida a partir das equações de reestruturação/desestruturação do modelo subsidiando a estimativa de alguns parâmetros do modelo ao considerar esse teste, e finalmente um teste de patamar de tensão de cisalhamento constante para analisar alguns aspectos teóricos que o modelo deve atender, como por exemplo, verificar se o mesmo pode prever a bifurcação da viscosidade de um material. Para tanto a o comportamento do material hipotético será obtido e em seguida os resultados obtidos e discutidos.

6.8 Comportamento em regime estacionário do material hipotético

A Figura 6-18, Figura 6-19 e Figura 6-20, mostram os resultados da curva de escoamento, viscosidade aparente, parâmetro estrutural 1 e parâmetro estrutural 2, em regime permanente para um material hipotético cujos parâmetros são dados pela Tabela 6-2.

Tabela 6-2 – Parâmetros do modelo para um material hipotético

Parâmetros de Regime Permanente	$\alpha_1[-]$	$\alpha_2[-]$	$\eta_{01}[Pa.s]$	$\eta_{02}[Pa.s]$	$\kappa_1[\frac{J}{m^3}]$	$\kappa_2[\frac{J}{m^3}]$	$\beta_1[-]$	$\beta_2[-]$
	4	5	4,1804	5,81961	1	0,1959	0,9	0,8
Parâmetros de Regime Transiente	$G_0[Pa]$	$m[-]$	$K_{\psi 1}[\frac{kg}{m.K}]$	$K_{\psi 2}[\frac{kg}{m.K}]$	$\varsigma_1[\frac{J.s}{m^3}]$	$\varsigma_2[\frac{J.s}{m^3}]$		
	7	10^{-6}	5000	25000	1000	1000		

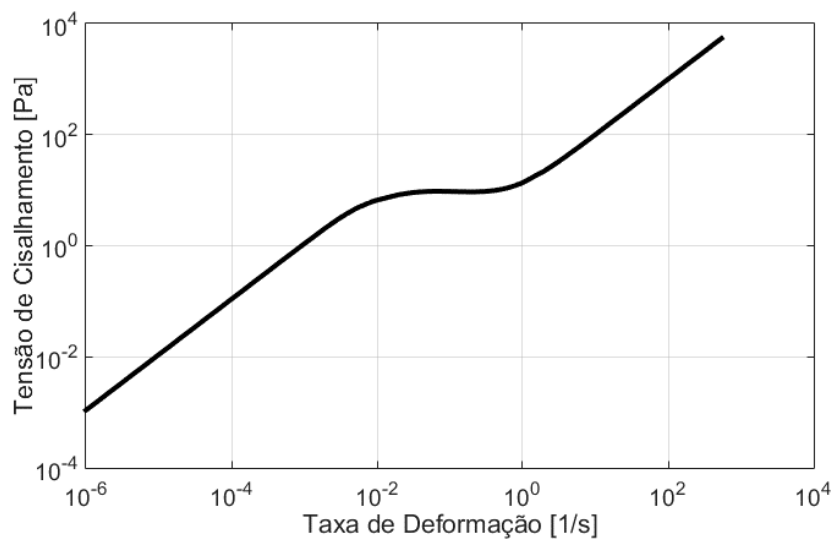


Figura 6-18 – Resposta da tensão de cisalhamento em regime permanente para o material hipotético.

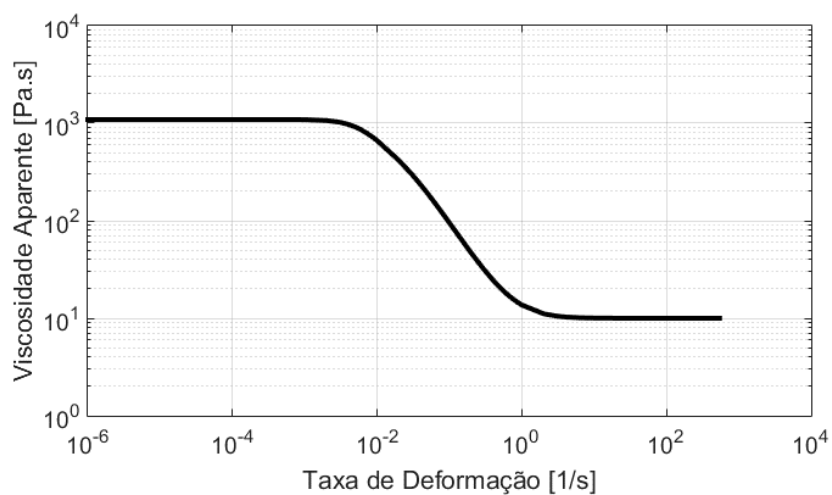


Figura 6-19 – Resposta da viscosidade em regime permanente para o material hipotético.

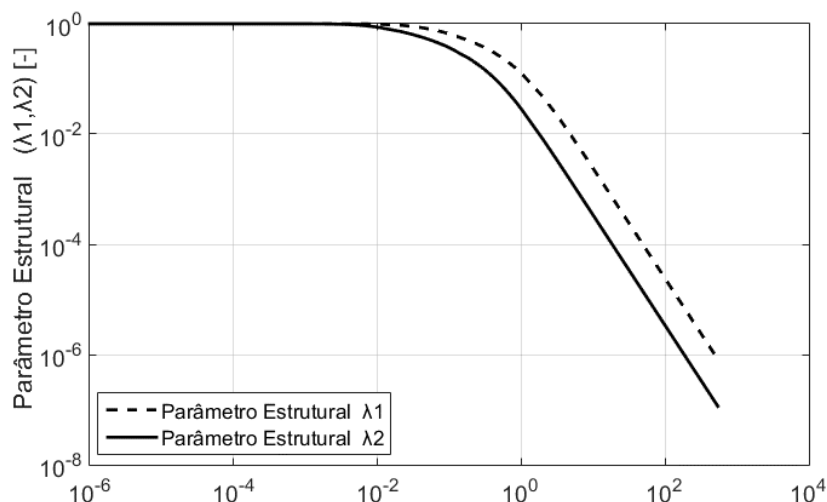


Figura 6-20 – Resposta dos parâmetros estruturais 1 e 2 em regime permanente para o material hipotético.

As curvas dos parâmetros estruturais mostram que o material dissocia-se à medida que ocorre o aumento da taxa de deformação, mostrando que a viscosidade aparente é dependente destes parâmetros estruturais, como era de se esperar, uma vez que a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de deformação, além disso, a curva da soma entre as viscosidades aparentes corrobora a restrição da inequação (4.8).

6.9 Teste de patamar de taxa de deformação incremental

Considerou-se que esse teste é feito com o material a partir do repouso, ou seja, para a taxa de deformação inicial $\dot{\gamma}_0$ os valores dos parâmetros estruturais 1 e 2 encontram-se próximos da unidade ($\lambda_1 \approx \lambda_2 \approx 1$), onde o patamar de taxa de deformação é incrementado através de um teste de rampa (seção 6.6) até um patamar superior ao imediatamente anterior, o teste é conduzido com um intervalo de 45 minutos, ou seja, 2700 s entre a aplicação dos patamares de taxas de deformação, portanto, a cada 45 minutos há um incremento na forma de rampa no valor aplicado da taxa de deformação até que se atinja 100 s^{-1} , para este teste é usado um tempo de discretização de $\Delta t = 0,01$, e os patamares utilizados estão listados na Tabela 6-3.

Tabela 6-3 – Valores para o teste de patamar de taxa de deformação

	Taxas de deformação [s ⁻¹]	Tempo [min]
$\dot{\gamma}_0$	1e-6	0-45
Teste de rampa	De 1e-6 até 1e-5	5 s
$\dot{\gamma}_1$	1e-5	45-90
Teste de rampa	De 1e-5 até 1e-4	5 s
$\dot{\gamma}_2$	1e-4	90-135
Teste de rampa	De 1e-4 até 1e-3	5 s
$\dot{\gamma}_3$	1e-3	135-180
Teste de rampa	De 1e-3 até 1e-2	5 s
$\dot{\gamma}_4$	1e-2	180-225
Teste de rampa	De 1e-2 até 7e-2	5 s
$\dot{\gamma}_5$	7e-2	225-270
Teste de rampa	De 7e-2 até 2e-1	5 s
$\dot{\gamma}_6$	2e-1	270-315
Teste de rampa	De 2e-1 até 5e-1	5 s
$\dot{\gamma}_7$	5e-1	315-360
Teste de rampa	De 5e-1 até 1	5 s
$\dot{\gamma}_8$	1	360-405
Teste de rampa	De 1 até 5	5 s
$\dot{\gamma}_9$	5	405-450
Teste de rampa	De 5 até 10	5 s
$\dot{\gamma}_{10}$	10	450-495
Teste de rampa	De 10 até 50	5 s
$\dot{\gamma}_{11}$	50	495-540
Teste de rampa	De 50 até 100	5 s
$\dot{\gamma}_{12}$	100	540-585

O tempo teórico total avaliado no teste é de 35160 segundos, e os resultados são mostrados e discutidos a seguir. Para este teste foi desenvolvida uma rotina cujo *frame* de entrada de dados é representado pela Figura 6-21 o usuário deve fornecer as taxas de deformação a serem usadas no teste, o intervalo de tempo de duração de cada patamar de taxa de deformação, os parâmetros de regime permanente e transiente do modelo, o nome da pasta onde serão arquivados os resultados, assim como o tempo de discretização do problema.

TESTE PATAMAR TAXA DEFORMAÇÃO INCREMENTAL

Teste Patamar Taxa de Deformação Incremental

PARÂMETROS RP

$\alpha_1 =$ [-]

$\alpha_2 =$ [-]

$\eta_{01} =$ [Pa.s]

$\eta_{02} =$ [Pa.s]

$\kappa_1 =$ [J/m³]

$\kappa_2 =$ [J/m³]

$\beta_1 =$ [-]

$\beta_2 =$ [-]

PARÂMETROS RT

$m =$ [-]

$G_0 =$ [Pa]

$K_{\psi 1} =$ [kg/m.K]


$K_{\psi 2} =$ [kg/m.K]


$\zeta_1 =$ [J.s/m³]

$\zeta_2 =$ [J.s/m³]

DADOS DE ENTRADA

NOMENCLATURA	DESCRIÇÃO	VALOR DE ENTRADA
Projeto	Nome do projeto informado pelo usuário, será criada uma pasta onde os resultados serão arquivados.	<input type="text"/>
$\Delta T_{pat} =$	Tempo de aplicação de cada patamar (em seg).	<input type="text"/>
$\Delta t =$	Tempo de discretização do teste (em seg).	<input type="text"/>

 INICIAR TESTE

 CARREGAR TAXAS TESTE


AVANÇAR 

Figura 6-21 – *Frame* de entrada de dados da rotina para teste de patamar de taxa de deformação incremental.

Para implementar a análise numérico-computacional do teste de patamar de taxa de deformação incremental, utilizou-se as aproximações por diferenças finitas descritas pelas equações (6.7), (6.8) e (6.9).

A aplicação do patamar de taxa de deformação implica que, nas equações (6.7), (6.8) e (6.9), o termo de aproximação da variação temporal da taxa de deformação é nulo, ou seja, $\frac{\dot{\gamma}^{i+1} - \dot{\gamma}^i}{\Delta t} = 0$. Com isso, usando as condições iniciais do valor de tensão de cisalhamento e dos valores dos parâmetros estruturais é possível obter seus valores correspondentes num instante de tempo superior t^{i+1} ao instante anterior t^i , ou seja, $t^{i+1} = t^i + \Delta t$, onde Δt é o tempo de discretização do teste.

Entre o incremento dos patamares de taxa de deformação, foi realizado um teste de rampa como mencionado na seção (6.6), a implementação numérico-computacional do teste de rampa também foi feita baseada nas equações (6.7), (6.8) e (6.9), entretanto, o termo $\frac{\dot{\gamma}^{i+1} - \dot{\gamma}^i}{\Delta t} = 0$. Com isso, usando as condições iniciais do valor de tensão de cisalhamento e dos valores dos parâmetros estruturais que são as mesmas do final do teste de patamar de taxa de deformação (seção 6.6), é possível obter os valores de tensão de cisalhamento e dos parâmetros estruturais 1 e 2 num

instante de tempo superior t^{i+1} ao instante anterior t^i , ou seja, $t^{i+1} = t^i + \Delta t$, onde Δt é o tempo de discretização do teste.

A execução da rotina computacional anteriormente descrita resulta em vetores contemplando o comportamento em função do tempo, dos parâmetros estruturais 1 e 2, da tensão de cisalhamento, da soma das viscosidades aparentes das estruturas 1 e 2, do percentual de deformação elástica da estrutura 1 em relação à deformação total, do comportamento da taxa de variação do módulo de cisalhamento e do comportamento a taxa de variação da viscosidade aparente na estrutura 2. Após a execução os resultados são arquivados no disco rígido da máquina do usuário, e então, pode-se analisar, gerar gráficos e verificar se os resultados são comparáveis ao comportamento real de materiais tixotrópicos.

6.9.1 Comportamento dos parâmetros estruturais 1 e 2 em função do tempo

A partir das restrições expostas na seção (4.4) e dos gráficos obtidos, é possível verificar se há compatibilidade entre a teoria apresentada (seções 1 e 2) e os resultados obtidos.

A Figura 6-22 mostra a variação do parâmetro estrutural 1 (λ_1) em função do tempo para algumas taxas do teste. Observa-se que o tempo que a estrutura leva para atingir o regime permanente diminui à medida em que a taxa de deformação aumenta, o mesmo acontece com o parâmetro estrutural 2 Figura 6-23, isso explica o fato de, a curva de escoamento em regime permanente, apresentar uma certa discrepância entre os dados experimentais e teóricos para baixas taxas dado que o tempo teórico para atingir o regime permanente nessas taxas pode fugir do tempo de teste prático.

Além disso, é possível verificar a satisfação da restrição da inequação (4.12), pois pode-se observar que para a taxa de variação negativa o parâmetro no teste encontra-se acima do valor de equilíbrio para qualquer que seja a taxa de deformação aplicada ao longo do tempo, também o comportamento corrobora a hipótese (seção (6.3)) de que para baixas taxas de deformação a variação microestrutural 1 e 2 no tempo pode ser considerada desprezível, ou seja, $\dot{\lambda}_1 \approx \dot{\lambda}_2 \approx 0$.

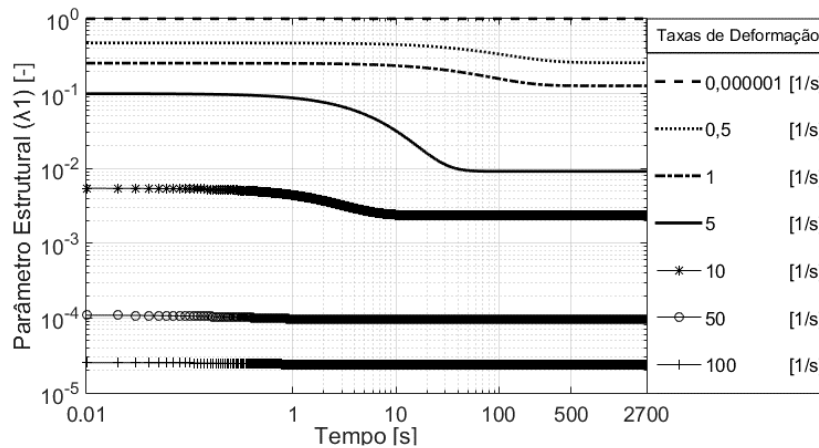


Figura 6-22 – Comportamento do parâmetro estrutural 1 no teste de patamar de taxa de deformação incremental.

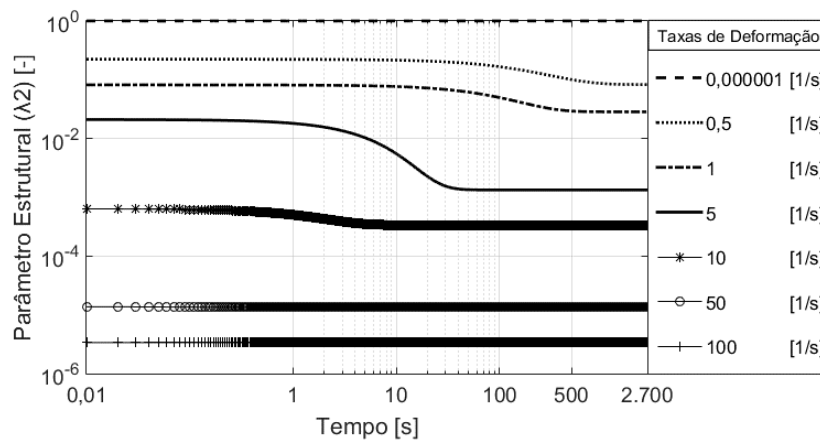


Figura 6-23 – Comportamento do parâmetro estrutural 2 no teste de patamar de taxa de deformação incremental.

6.9.2 Comportamento da tensão de cisalhamento em função do tempo

Algumas curvas de tensão de cisalhamento em função do tempo para este teste são mostradas na Figura 6-25 assim como nas curvas de parâmetros estruturais pode-se observar que à medida que se aumenta a taxa de deformação do teste o regime permanente é atingido mais rapidamente, além disso, de acordo com a curva de escoamento (ver Figura 6-18) o modelo prevê que a tensão de cisalhamento de equilíbrio para a taxa de deformação de $0,07 \text{ s}^{-1}$ é $9,5496 \text{ Pa}$ e a tensão de cisalhamento de equilíbrio para a taxa de deformação de $0,2 \text{ s}^{-1}$ é $9,312 \text{ Pa}$, ou seja, apesar da taxa $0,2 \text{ s}^{-1}$ ser maior que $0,07 \text{ s}^{-1}$ a tensão de cisalhamento de equilíbrio

da menor taxa é maior, isso deve ocorrer também quando se atinge o regime permanente no teste transiente desta seção, a **Figura 6-24** mostra o resultado para essas tensões e nota-se claramente que isso tende a ocorrer, demonstrando a consistência matemática e prática do modelo que a partir de condições iniciais atravessa um regime transiente que resulta no mesmo regime estacionário avaliado na seção 6.8. Através da **Figura 6-25** observa-se no gráfico que quanto maior a taxa do teste menor é o tempo em que o material entra em regime permanente.

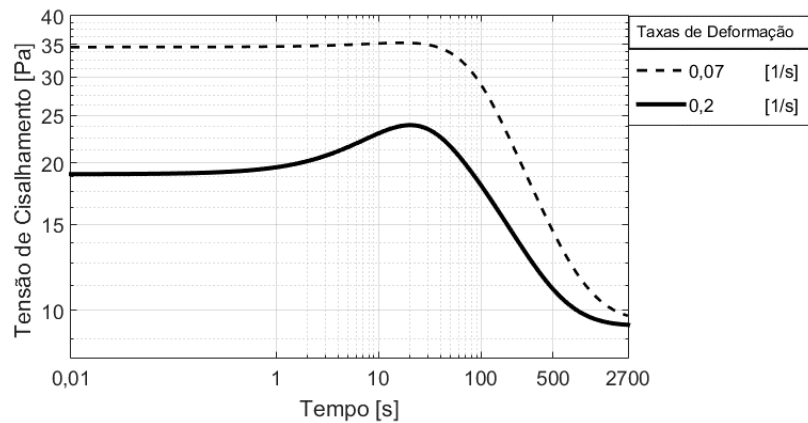


Figura 6-24 – Resultado em tensão de cisalhamento do teste de patamar de taxa de deformação incremental para as taxas de $0,07 \text{ s}^{-1}$ e $0,2 \text{ s}^{-1}$

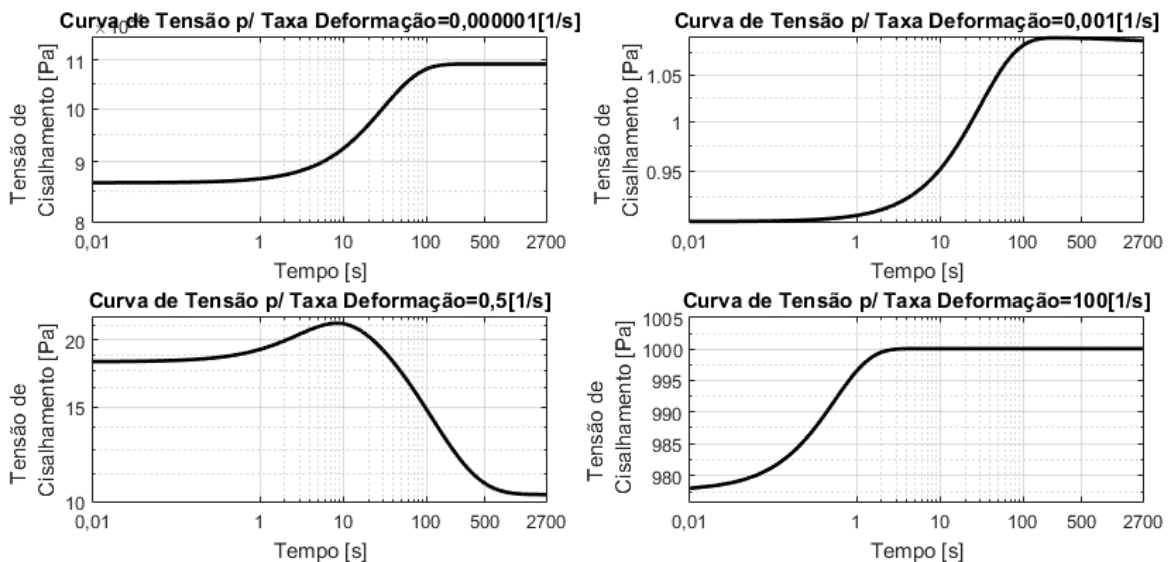


Figura 6-25 – Resultado em tensão de cisalhamento para algumas taxas do teste de patamar de taxa e deformação incremental.

6.9.3 Comportamento da viscosidade aparente em função do tempo

Neste trabalho, em hipótese, será considerado que a viscosidade aparente da estrutura, será composta pela soma das viscosidades aparentes da microestrutura 1 e microestrutura 2.

Espera-se que a viscosidade diminua à medida que a taxa de deformação aumente, a Figura 6-26 corrobora essa expectativa e ainda se pode notar mantendo-se a taxa constante no tempo há uma queda na viscosidade evidenciando sua dependência em relação ao tempo. Além disso, a viscosidade se mostra constante tanto baixas taxas de deformações quanto em altas taxas de deformações, o que valida as aproximações das equações (6.10) e (6.11) feitas na seção (6.3.1) para estimar os parâmetros de regime permanente.

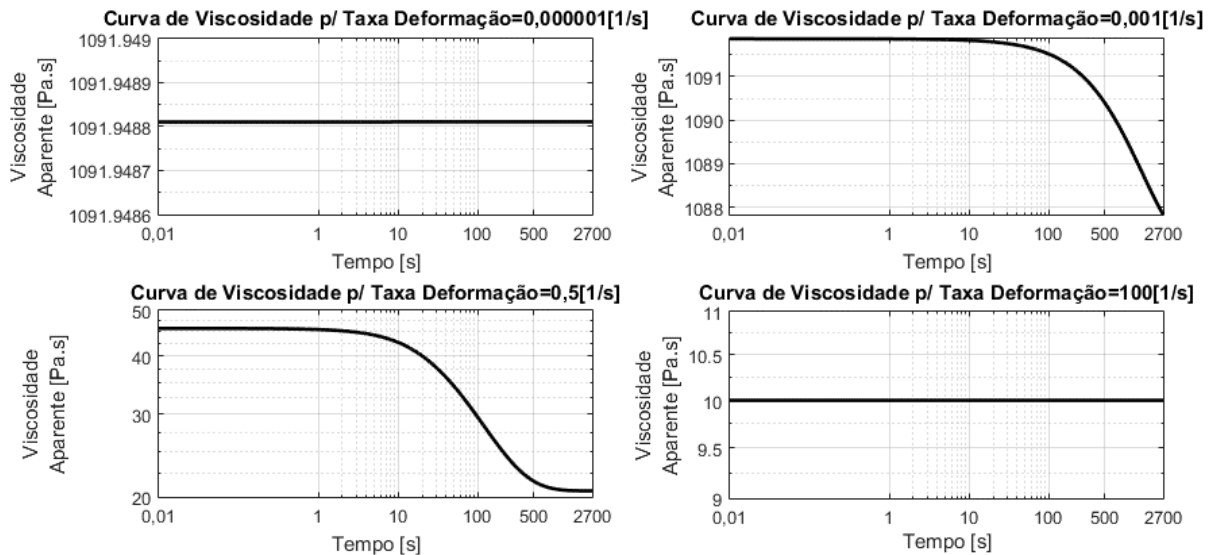


Figura 6-26 – Resultado em viscosidade aparente para algumas taxas do teste de patamar de taxa de deformação incremental.

6.9.4 Comportamento da deformação elástica da estrutura 1 em função do tempo

Para analisar a influência da deformação elástica no material, mostra-se em gráfico o percentual de participação da deformação elástica equação (6.61) na deformação total da estrutura em função do tempo, para algumas taxas. A Figura 6-27 mostra o percentual de deformação elástica γ_e em relação à deformação total γ_{total} para as taxas de $0,000001s^{-1}$, $0,01s^{-1}$, $0,5s^{-1}$ e $100s^{-1}$ num teste de taxa de deformação constante incremental.

$$(\%) \text{ Deformação Elástica} = \frac{\gamma_e}{\gamma_{total}} 100 \quad (6.61)$$

Teoricamente espera-se, que à medida que resposta do fluido sob esforços de cisalhamento tenda para o regime permanente a influência da deformação elástica tenda a zero (seção 6.1). Ao analisar a Figura 6-27 nota-se que, a participação percentual da deformação elástica no material em teste é mais significativa em baixas taxas de deformação no teste, e essa participação percentual cai ao longo do tempo, com isso, para estimar valores para G_0 e m é possível utilizar um teste de baixas deformações constantes para determinar a relação entre G_0 e m , e assim poder estimar seus valores como foi feito na seção 6.3.5.

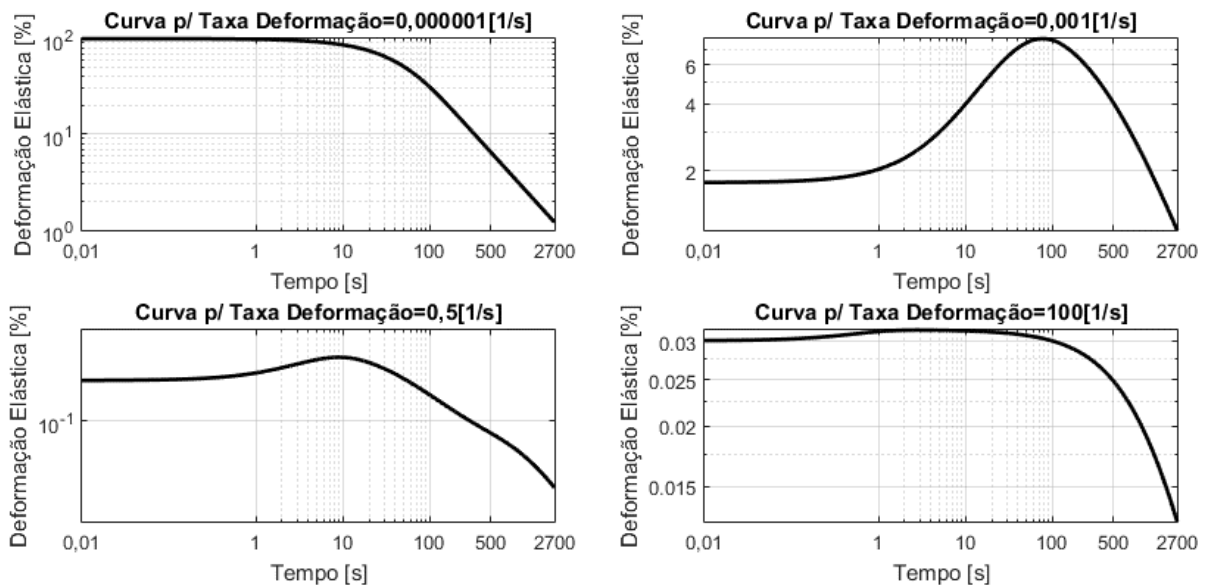


Figura 6-27 – Comportamento do percentual de deformação elástica no teste de patamar de taxa de deformação incremental.

Portanto, o modelo é capaz de descrever o comportamento elástico de um fluido tixotrópico, bem como descrever a influência desses efeitos elásticos na resposta do material tixotrópico quando submetido a esforços mecânicos cisalhantes.

6.9.5 Comportamento da taxa de variação temporal do módulo de cisalhamento e da taxa de variação temporal da viscosidade aparente na estrutura 2

Para avaliar a relevância de se considerar a taxa de variação temporal do módulo de cisalhamento \dot{G} e a taxa de variação temporal da viscosidade aparente na estrutura 2 $\dot{\eta}_2$ do modelo plota-se na Figura 6-28 e Figura 6-29 o comportamento dessas taxas pelo tempo no teste de taxa de deformação constante incremental aplicado ao material hipotético.

Nota-se que a influência da taxa de variação temporal do módulo de cisalhamento \dot{G} na não linearidade do comportamento do material para altas taxas de teste é significativa, ou seja, de acordo com a Figura 6-28 para uma mesma taxa de deformação no teste, por exemplo de $100s^{-1}$, a taxa do módulo de cisalhamento varia de $0,047Pa/s$ no intervalo de tempo $t = 15s$ do teste, indicando uma não linearidade significativa no comportamento do material submetido a essa taxa de deformação no teste de taxa de deformação incremental. Entretanto, em baixas taxas, \dot{G} não varia muito, bastar notar que na taxa de $0,000001s^{-1}$ na Figura 6-28 o valor de \dot{G} varia apenas de $7,045 \cdot 10^{-18}Pa/s$, indicando que a influência de \dot{G} na não linearidade do comportamento do material submetido a essa taxa de deformação no teste de taxa de deformação incremental é insignificante.

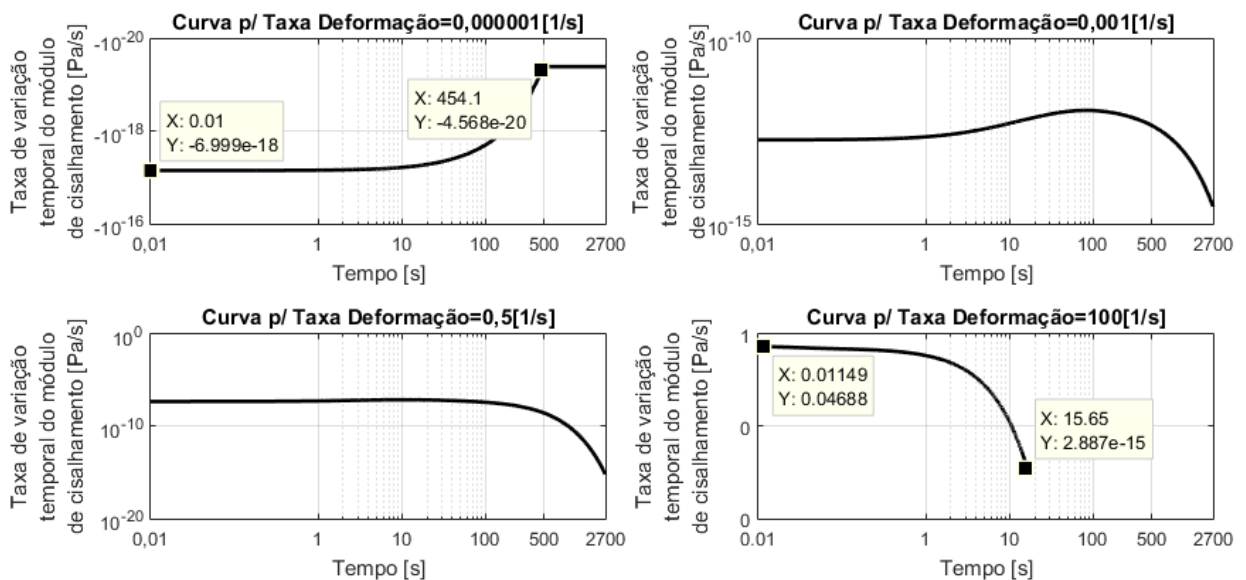


Figura 6-28 – Comportamento da taxa de variação temporal do módulo de cisalhamento no teste de patamar de taxa de deformação incremental para algumas taxas de deformação.

Observa-se que a influência da taxa de variação da viscosidade aparente na estrutura 2, $\dot{\eta}_2$, na não linearidade do comportamento do material para altas taxas de teste também é significativa, ou seja, de acordo com a Figura 6-29 para uma mesma taxa de deformação no teste, por exemplo de $100s^{-1}$, a $\dot{\eta}_2$ varia de forma significativa no intervalo de tempo $t = 0,8s$ do teste, e interfere na não linearidade da resposta do material, já em baixas taxas de teste como $0,000001s^{-1}$ a variação é baixa de $\dot{\eta}_2$, indicando que a influência de $\dot{\eta}_2$ na não linearidade do comportamento do material submetido a essa taxa de deformação no teste de taxa de deformação incremental é insignificante.

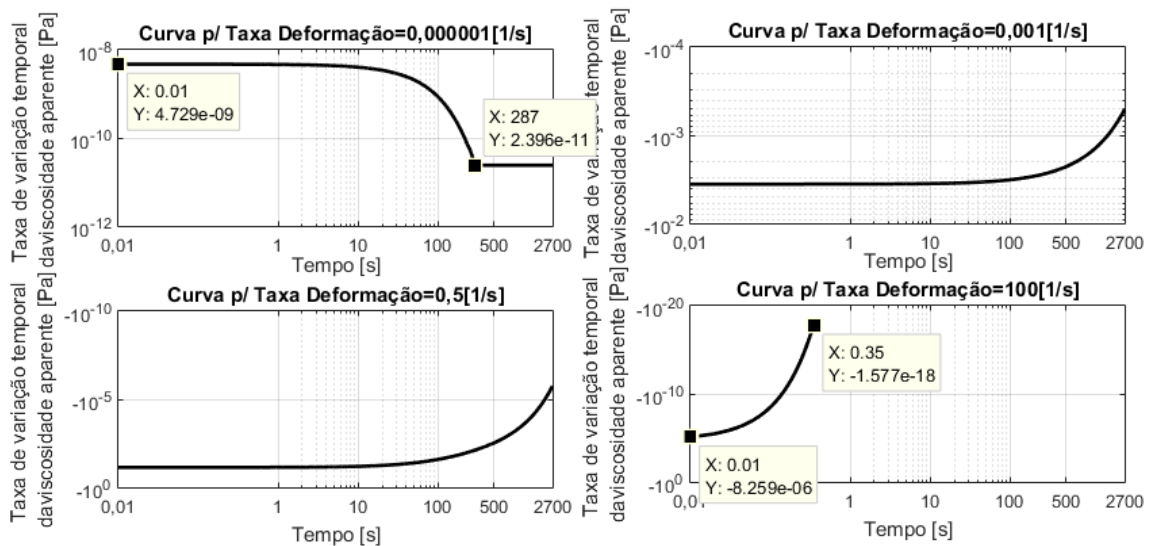


Figura 6-29 – Comportamento da taxa de variação temporal da viscosidade aparente da estrutura 2 no teste de patamar de taxa de deformação incremental para algumas taxas de deformação.

Portanto, conclui-se que a taxa de variação temporal das propriedades do módulo de cisalhamento e da viscosidade aparente da estrutura 2, devem ser consideradas no modelo deste trabalho, porque, essas propriedades influenciam em altas taxas de deformação na não linearidade da resposta do material tixotrópico quando submetido a esforços mecânicos cisalhantes

6.9.6 Exemplo teórico experimental para teste de patamar de taxa de deformação incremental

A estimativa e ajuste dos parâmetros de regime permanente pode ser efetuada de acordo com as seções (6.3) e (6.4) respectivamente. A Figura 6-30 mostra o resultado do teste de patamar de taxa de deformação incremental experimental retirado da literatura (Tarcha et.al, 2015), para o material 1 (Tabela 6-1), comparado ao resultado do teste de patamar de taxa de deformação incremental teórico aplicado ao modelo matemático para algumas taxas. O teste experimental foi realizado com o incremento da taxa de deformação a cada 30 minutos, pode-se observar que as curvas experimentais para algumas taxas são muito próximas da teórica, indicando que o modelo proposto é consistentemente capaz de descrever o comportamento de um material tixotrópico real.

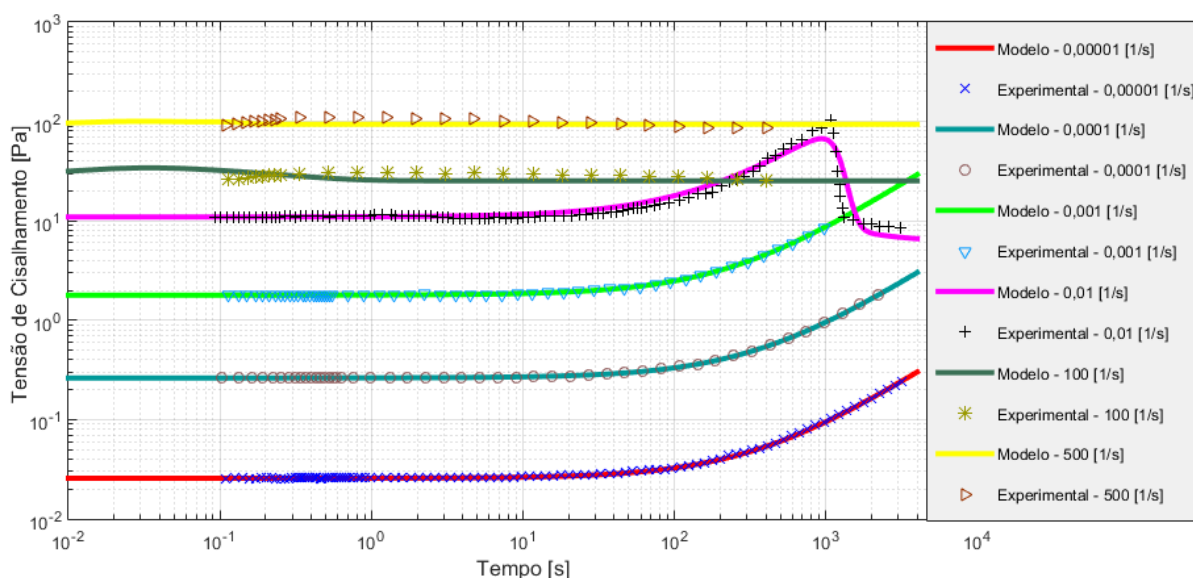


Figura 6-30 – Comparação entre os resultados experimentais de um teste real e de um teste teórico para taxa de deformação constante incremental.

6.10 Teste de patamar de taxa de deformação seguido por queda

Este teste é realizado com o intuito de verificar o tempo de recuperação da estrutura do material a partir do momento que há a interrupção da aplicação de taxa de deformação. O tempo de recuperação do material tixotrópico é uma das propriedades mais importantes a se determinar, a aplicação do capítulo1, onde eventuais paradas no escoamento de óleo cru dentro das tubulações submarinas,

para manutenção, pode provocar o aumento da viscosidade do material devido à fenômenos físicos, é um exemplo da importância da determinação desse tempo, neste caso uma estruturação significativa dependendo do tempo de parada do escoamento pode ocorrer, com a análise do período de estruturação se pode estimar um tempo máximo de parada considerando que as bombas mecânicas do sistema devem ser capazes de reiniciar o escoamento.

Em (Silva, 2015), é feita uma dedução desse tempo de recuperação, a qual, pode ser estendida e aplicada ao modelo de 2 parâmetros, assim as equações que teoricamente estimam o tempo total de recuperação do material estão mostradas nas equações (6.66) e (6.67), para validar essas equações realizamos o teste de patamar de taxa de deformação seguido de queda, considerando que o material encontra-se em regime permanente no início do teste, ou seja sua estrutura está em equilíbrio no momento do cessar da taxa.

Da equação da evolução estrutural e fazendo a parcela da desestruturação nula devido ao cessar da taxa de deformação, tem-se:

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = \frac{\kappa_1(1 - \lambda_1)^{\beta_1}}{\zeta_1} \quad (6.62)$$

e

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \frac{\kappa_2(1 - \lambda_2)^{\beta_2}}{\zeta_2}, \quad (6.63)$$

integrando as equações (6.62) e (6.63) nos limites das condições iniciais e finais do teste (equações (6.64) e (6.65)), obtém-se as equações (6.66) e (6.67), lembrando que na condição final do teste os parâmetros devem estar próximos da unidade, uma vez que o material estará totalmente estruturado, ou seja, $\lambda_{1_final} \approx \lambda_{2_final} \approx 1$.

$$\int_{\lambda_{1_inicial}}^{\lambda_{1_final}} \frac{d\lambda_1}{(1 - \lambda_1)^{\beta_1}} = \frac{\kappa_1}{\zeta_1} \int_{t_{1_inicial}}^{t_{1_final}} dt \quad (6.64)$$

$$\int_{\lambda_{2_inicial}}^{\lambda_{2_final}} \frac{d\lambda_2}{(1 - \lambda_2)^{\beta_2}} = \frac{\kappa_2}{\zeta_2} \int_{t_{2_inicial}}^{t_{2_final}} dt \quad (6.65)$$

Pode-se notar que devido a consideração de 2 parâmetros estruturais serão estimados 2 tempos de estruturação (equações (6.66) e (6.67)), e obviamente o maior tempo deve ser considerado para a recuperação completa do material.

$$\Delta T_1 = \frac{\zeta_1(1 - \lambda_{1_inicial})^{\beta_1}}{\kappa_1(1 - \beta_1)} \quad (6.66)$$

$$\Delta T_2 = \frac{\zeta_2(1 - \lambda_{2_inicial})^{\beta_2}}{\kappa_2(1 - \beta_2)} \quad (6.67)$$

Para estabelecer as condições de início do teste de patamar de taxa de deformação seguido por queda, primeiramente realiza-se um teste de patamar de taxa de deformação incremental como anteriormente discutido, assim se terá a tensão de cisalhamento e os parâmetros estruturais de início do teste,

Para implementar a análise numérico-computacional do teste de patamar de taxa de deformação incremental seguido por queda, utilizou-se as aproximações por diferenças finitas descritas pelas equações (6.7), (6.8) e (6.9).


A queda da taxa de deformação até um valor nulo implica que, nas equações (6.7), (6.8) e (6.9), os termos $\dot{\gamma}^i$ (taxa de deformação) e $\frac{\dot{\gamma}^{i+1} - \dot{\gamma}^i}{\Delta t}$ são nulos. Com isso, usando as condições iniciais do valor de tensão de cisalhamento e dos valores dos parâmetros estruturais é possível obter seus valores correspondentes num instante de tempo superior t^{i+1} ao instante anterior t^i , ou seja, $t^{i+1} = t^i + \Delta t$, onde Δt é o tempo de discretização do teste de patamar de taxa de deformação seguido por queda.

A Figura 6-31 ilustra o *frame* de entrada de dados para o teste de taxa seguido por queda, o usuário deve fornecer o tempo de recuperação teórico do material calculado pelas equações (6.66) e (6.67), taxa de deformação inicial do teste, tensão de cisalhamento inicial do teste, e os valores dos parâmetros estruturais 1 e 2 iniciais do teste.

TESTE_TAXA_QUEDA

Teste Patamar Taxa de Deformação Incremental Seguido por Queda

PARÂMETROS RP		PARÂMETROS RT		DADOS DE ENTRADA		
$\alpha_1 =$	<input type="text"/> [-]	$m =$	<input type="text"/> [-]	T_teo_rec	Tempo teórico de recuperação do material tixotrópico em análise (em seg).	<input type="text"/>
$\alpha_2 =$	<input type="text"/> [-]	$G_0 =$	<input type="text"/> [Pa]	$\Delta t =$	Tempo de discretização do teste (em seg).	<input type="text"/>
$\eta_{01} =$	<input type="text"/> [Pa.s]	$K_{\psi 1} =$	<input type="text"/> [kg/m.K]	$\gamma_i =$	Taxa de deformação inicial do teste (em [1/s]).	<input type="text"/>
$\eta_{02} =$	<input type="text"/> [Pa.s]	$K_{\psi 2} =$	<input type="text"/> [kg/m.K]	$\tau_i =$	Tensão inicial do teste (em [Pa]).	<input type="text"/>
$\kappa_1 =$	<input type="text"/> [J/m ³]	$\zeta_1 =$	<input type="text"/> [J.s/m ³]	$\lambda_{1_i} =$	Valor do parâmetro estrutural 1 inicial.	<input type="text"/>
$\kappa_2 =$	<input type="text"/> [J/m ³]	$\zeta_2 =$	<input type="text"/> [J.s/m ³]	$\lambda_{2_i} =$	Valor do parâmetro estrutural 2 inicial.	<input type="text"/>
$\beta_1 =$	<input type="text"/> [-]					
$\beta_2 =$	<input type="text"/> [-]					

 INICIAR TESTE


AVANÇAR 

Figura 6-31 – Frame de entrada de dados da rotina para teste de patamar de taxa de deformação incremental seguido por queda.

Considera-se como condição de início para o teste de patamar de taxa de deformação seguido por queda a condição de regime permanente do final do teste de patamar de taxa de deformação incremental realizado no material hipotético, ou seja, $\lambda_{1_inicial} = 2,39 \cdot 10^{-5}$, $\lambda_{2_inicial} = 3,36 \cdot 10^{-6}$, agora aplicando essas condições nas equações (6.66) e (6.67) os tempos de recuperação teóricos para as estruturas 1 e 2 são, $\Delta t_{1_recup} = 9999,7849 \text{ s}$ e $\Delta t_{2_recup} = 25523,16 \text{ s}$.

No teste espera-se que após o cessar da taxa de deformação aplicada, os parâmetros estruturais evoluam até um valor próximo da unidade a Figura 6-32 mostra a evolução estrutural do material, e nota-se que no tempo de teste de 25523,16 s o parâmetro estrutural 1 tem valor de $\lambda_1 = 0,999999$ e o 2 apresenta valor de $\lambda_2 = 0,999944$, indicando que as equações (6.66) e (6.67) estimam de forma consistente o tempo de recuperação do material que apresenta no teste, a estrutura 1 recuperando-se mais rapidamente que a 2 fato também indicado nas equações de cálculo do tempo de recuperação, além disso, pode-se verificar pela Figura 6-33 que a viscosidade aparente aumenta de um patamar de 10 Pa.s até aproximadamente 1000 Pa.s como também era esperado, já a tensão de cisalhamento deve cair até um valor

aproximadamente nulo, uma vez que a taxa de deformação é aproximadamente zero, a Figura 6-34 mostra que a tensão de cisalhamento nula ocorre próxima dos 10 s de teste. Além disso, a Figura 6-32 corrobora a restrição do funcional da equação (4.11), pois observa-se do gráfico na figura que a taxa de variação dos parâmetros estruturais é positiva no teste, então de acordo com a restrição da equação (4.11) os parâmetros estruturais devem estar em valores abaixo do equilíbrio o que ocorre durante o teste.

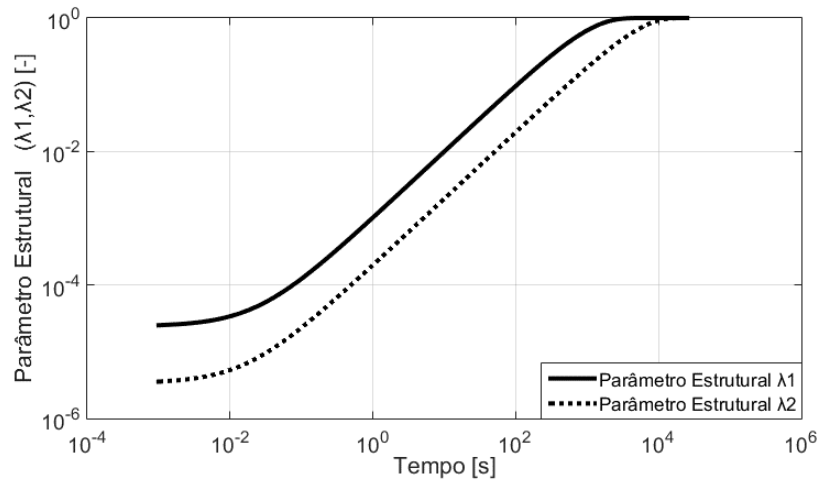


Figura 6-32 – Evolução estrutural após cessar a taxa de deformação no teste patamar de taxa de deformação incremental.

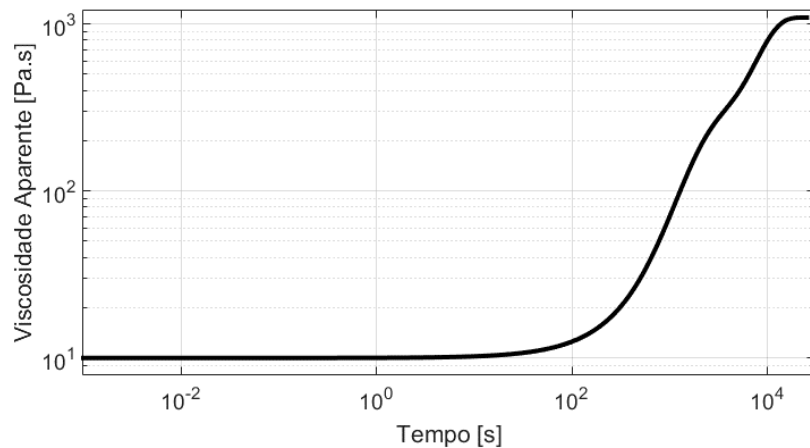


Figura 6-33 – Evolução da viscosidade aparente após cessar a taxa de deformação no teste patamar de taxa de deformação incremental.

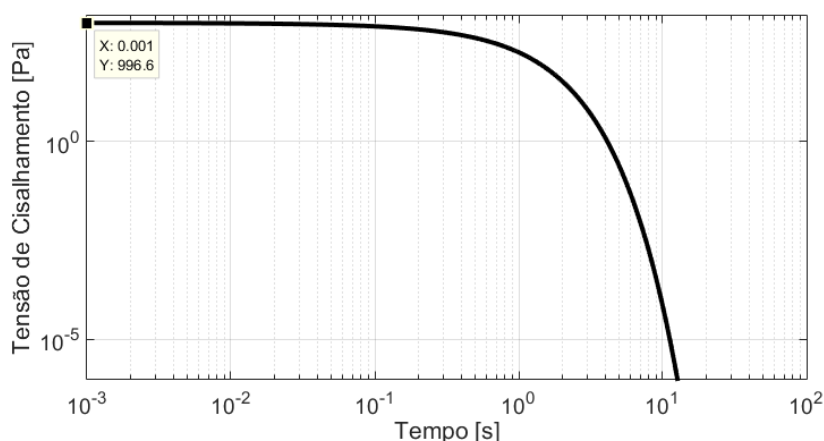


Figura 6-34 – Evolução da tensão de cisalhamento após cessar a taxa de deformação no teste patamar de taxa de deformação incremental.

6.11 Teste de patamar de tensão de cisalhamento incremental

Considerou-se que esse teste é feito com o material a partir do repouso, ou seja, para a tensão de cisalhamento inicial τ_0 os valores dos parâmetros estruturais 1 e 2 encontram-se próximos da unidade ($\lambda_1 \approx \lambda_2 \approx 1$), onde o patamar de tensão de cisalhamento é incrementado através de um teste de rampa (seção 6.6) até um patamar superior ao imediatamente anterior, o teste é conduzido com um intervalo de 32000 segundos, entre a aplicação dos patamares de tensão de cisalhamento, portanto, a cada 32000 segundos há um incremento na forma de rampa no valor aplicado da tensão de cisalhamento até que se atinja 500 s^{-1} , esse período de patamar foi aplicado para que nesse caso se pudesse observar de forma mais clara a bifurcação da viscosidade aparente, para este teste é usado um tempo de discretização de $\Delta t = 0,01$, e os patamares utilizados estão listados na Tabela 6-4.

Tabela 6-4 – Valores para o teste de patamar de tensão de cisalhamento constante

	Tensão [Pa]	Tempo ($\times 10^3$) [s]
τ_0	0,001	0-32
Teste de rampa	De 1e-3 até 1e-2	5 s
τ_1	0,01	32-64
Teste de rampa	De 1e-2 até 1	5 s
τ_2	1	64-96
Teste de rampa	De 1 até 5	5 s
τ_3	5	96-128
Teste de rampa	De 5 até 10	5 s
τ_4	10	128-160
Teste de rampa	De 10 até 15	5 s
τ_5	15	160-192
Teste de rampa	De 15 até 30	5 s
τ_6	30	192-224
Teste de rampa	De 30 até 50	5 s
τ_7	50	224-256
Teste de rampa	De 50 até 100	5 s
τ_8	100	256-288
Teste de rampa	De 100 até 200	5 s
τ_9	200	288-320
Teste de rampa	De 200 até 300	5 s
τ_{10}	300	320-352
Teste de rampa	De 300 até 400	5 s
τ_{11}	400	352-384
Teste de rampa	De 400 até 500	5 s
τ_{12}	500	384-416

O tempo teórico total avaliado no teste é de 416060 segundos, e os resultados são mostrados e discutidos a seguir. Para este teste foi desenvolvida uma rotina cujo *frame* de entrada de dados é representado pela Figura 6-35 o usuário deve fornecer as tensões a serem usadas no teste, o intervalo de tempo de duração de cada patamar de tensão de cisalhamento, os parâmetros de regime permanente e transiente do modelo, o nome da pasta onde serão arquivados os resultados, assim como o tempo de discretização do problema.

Teste Patamar Tensão Incremental

PARÂMETROS RP

$\alpha_1 =$ [-]

$\alpha_2 =$ [-]

$\eta_{01} =$ [Pa.s]

$\eta_{02} =$ [Pa.s]

$\kappa_1 =$ [J/m³]

$\kappa_2 =$ [J/m³]

$\beta_1 =$ [-]

$\beta_2 =$ [-]

PARÂMETROS RT

$m =$ [-]

$G_0 =$ [Pa]

$K_{\psi 1} =$ [kg/m.K]


$K_{\psi 2} =$ [kg/m.K]


$\zeta_1 =$ [J.s/m³]

$\zeta_2 =$ [J.s/m³]

DADOS DE ENTRADA

NOMENCLATURA	DESCRIÇÃO	VALOR DE ENTRADA
Projeto	Nome do projeto informado pelo usuário, será criada uma pasta onde os resultados serão arquivados.	<input type="text"/>
ΔT_{pat}	Tempo de aplicação de cada patamar (em seg).	<input type="text"/>
Δt	Tempo de discretização do teste (em seg).	<input type="text"/>

 INICIAR TESTE

 CARREGAR TENSOES


SAIR 

Figura 6-35 – Frame de entrada de dados da rotina para teste de patamar de tensão de cisalhamento incremental.

Para implementar a análise numérico-computacional do teste de patamar de tensão de cisalhamento incremental, utilizou-se as aproximações por diferenças finitas descritas pelas equações (6.7), (6.8) e (6.9).

A aplicação do patamar de tensão de cisalhamento implica que, nas equações (6.7), (6.8) e (6.9), o termo de aproximação da variação temporal da tensão de cisalhamento é nulo, ou seja, $\frac{\tau^{i+1} - \tau^i}{\Delta t} = 0$. Com isso, usando as condições iniciais do valor de taxa de deformação e dos valores dos parâmetros estruturais é possível obter seus valores correspondentes num instante de tempo superior t^{i+1} ao instante anterior t^i , ou seja, $t^{i+1} = t^i + \Delta t$, onde Δt é o tempo de discretização do teste.

Entre o incremento dos patamares de tensão de cisalhamento foi realizado um teste de rampa de tensão de cisalhamento como mencionado na seção (6.6), a implementação numérico-computacional do teste de rampa de tensão de cisalhamento também foi feita baseada nas equações (6.7), (6.8) e (6.9), entretanto, o termo $\frac{\tau^{i+1} - \tau^i}{\Delta t} = 0$. Com isso, usando as condições iniciais do valor de taxa de deformação e dos valores dos parâmetros estruturais, e lembrando que essas condições são as mesmas do final do teste de patamar de tensão de cisalhamento

(seção 6.6), é possível obter os valores de taxa de deformação e dos parâmetros estruturais 1 e 2 num instante de tempo superior t^{i+1} ao instante anterior t^i , ou seja, $t^{i+1} = t^i + \Delta t$, onde Δt é o tempo de discretização do teste.

A execução da rotina computacional anteriormente descrita resulta em vetores contemplando o comportamento em função do tempo, dos parâmetros estruturais 1 e 2, da taxa de deformação, da viscosidade aparente. Após a execução os resultados são arquivados no disco rígido da máquina do usuário, e então, pode-se analisar, gerar gráficos e discutir os resultados.

Para este teste usou-se da Tabela **6-2** os valores para os parâmetros $K_{\psi 1}^* = 5000$ e $K_{\psi 2}^* = 25000$ e a Figura **6-36** e Figura **6-37** mostram os resultados dos comportamentos, da taxa de deformação ao longo do tempo e da viscosidade aparente ao longo do tempo. Pode-se observar que ocorre a bifurcação da viscosidade próximo da tensão de cisalhamento de $10 Pa$, nota-se que em tensões abaixo de $10 Pa$ há uma queda na taxa de deformação e microestrutura permanece praticamente inalterada, também pode-se verificar que há uma aumento na taxa de deformação no mesmo momento em que a viscosidade cai significativamente na tensão de cisalhamento de teste de $10 Pa$, ou seja, a desestruturação do material implica numa maior capacidade de escoamento que poderia ser mensurada pelo aumento da vazão de escoamento, com isso pode-se concluir que o modelo consegue descrever a bifurcação da viscosidade como é de se esperar para alguns materiais tixotrópicos (ver Figura **2-10**).

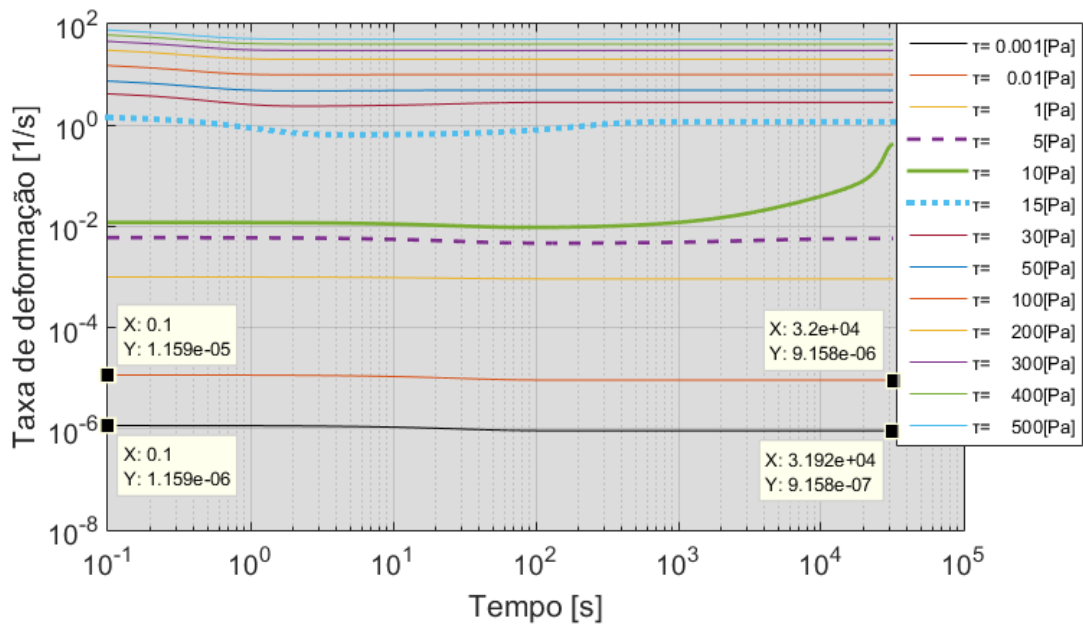


Figura 6-36 – Comportamento da taxa de deformação no tempo para teste de patamar de tensão de cisalhamento constante incremental.

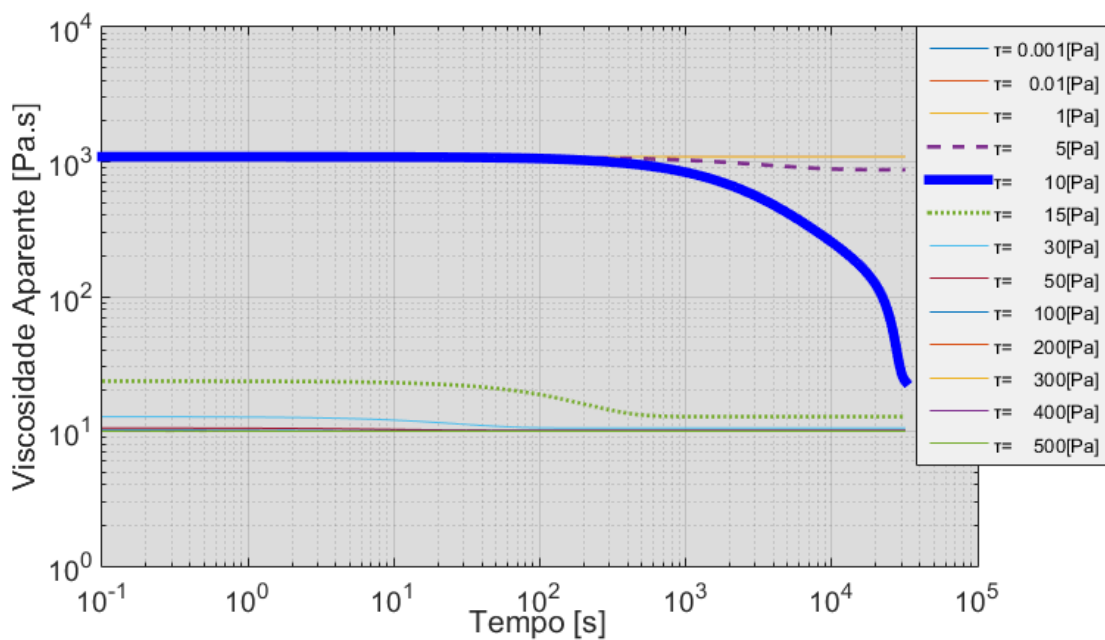


Figura 6-37 – Comportamento da viscosidade aparente no tempo para teste de patamar de tensão de cisalhamento constante incremental.

Para caracterizar a bifurcação da viscosidade também pode-se obter um gráfico em regime permanente da viscosidade aparente pela tensão de cisalhamento, a

Figura 6-38 mostra o resultado para o material hipotético, onde fica evidente que em tensões imediatamente menores que 10 Pa a viscosidade assume valores próximos de $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ e para valores acima de 10 Pa a viscosidade cai até um patamar de $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

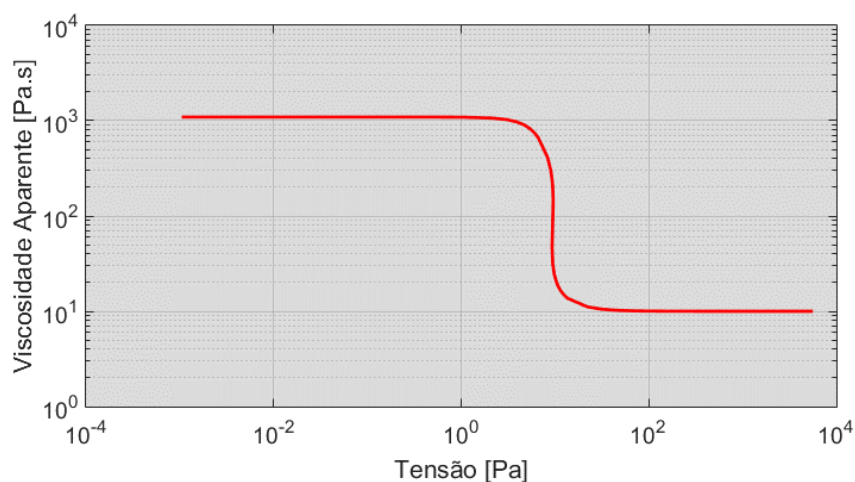


Figura 6-38 – Viscosidade e função da tensão de cisalhamento na condição de regime permanente caracterizando a bifurcação da viscosidade aparente em torno de 10 Pa .

Os parâmetros estruturais evoluem no tempo de acordo com os gráficos na Figura 6-39 e Figura 6-40, é perceptível que na tensão de cisalhamento de 10 Pa há uma queda significativa na estruturação do material, com o parâmetro λ_1 caindo de uma estruturação de praticamente 100% para 30% e o parâmetro λ_2 caindo de uma estruturação de praticamente 100% para 10%, corroborando a suposição de que a quebra estrutural implicaria numa maior capacidade de escoamento do material a partir dessa tensão de cisalhamento, pois o mesmo apresenta menos ligações químicas e físicas das partículas para resistência ao escoamento.

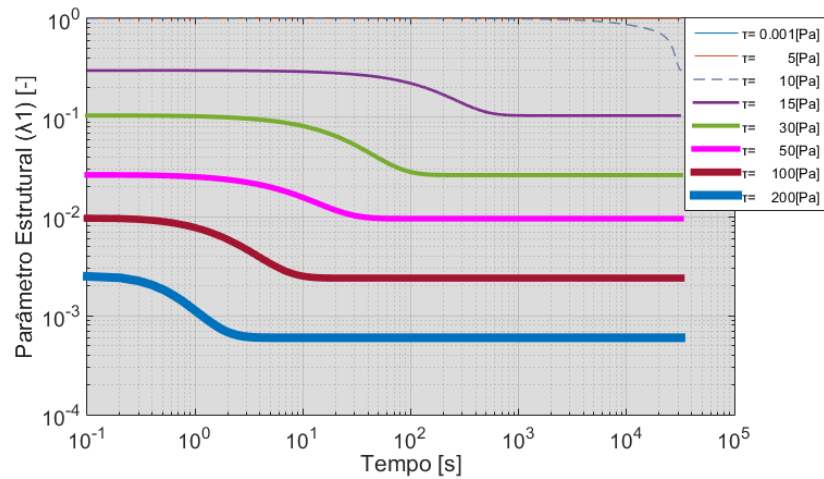


Figura 6-39 – Comportamento do parâmetro estrutural 1 no tempo para teste de patamar de tensão de cisalhamento constante incremental.

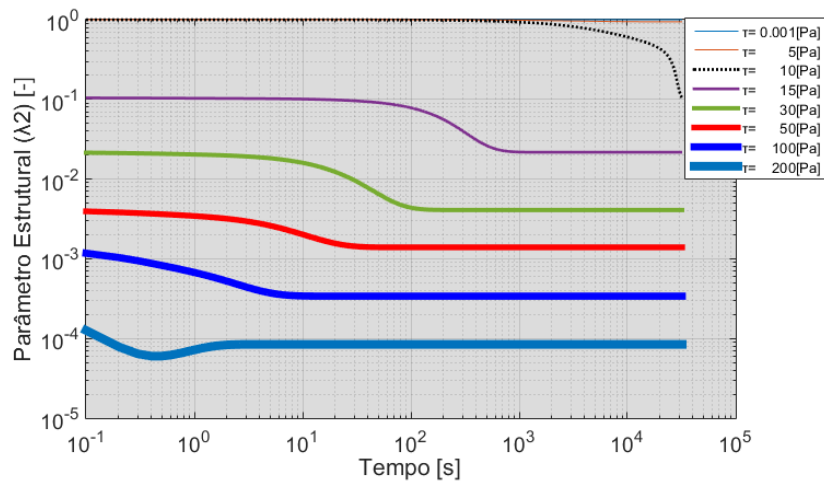


Figura 6-40 – Comportamento do parâmetro estrutural 2 no tempo para teste de patamar de tensão de cisalhamento constante incremental.

6.12 Síntese do capítulo

No capítulo 6 foi realizada uma análise do estado estacionário e transiente do modelo, implementando uma rotina numérico-computacional para observar seu comportamento teórico essas rotinas basearam-se no método das diferenças finitas para aproximar as equações diferenciais do modelo, comparou-se o modelo a três curvas de escoamento em regime permanente experimentais e discutiu-se sua representatividade.

Três testes reológicos teóricos foram feitos usando o modelo, um teste patamar de taxa de deformação constante incremental, um teste patamar de taxa de deformação incremental seguido por queda e um teste patamar de tensão de cisalhamento constante, que foram aplicados a um material hipotético arbitrado, analisou-se e discutiu-se os resultados. Comparou-se um teste experimental de patamar de taxa de deformação constante incremental com o mesmo teste teórico aplicado ao modelo para verificar a representatividade também em regime transiente do modelo proposto neste trabalho.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através de implementação numérico-computacional a partir do modelo matemático desenvolvido, verificou-se a estabilidade numérica dos resultados teóricos obtidos, bem como se o comportamento de diferentes materiais tixotrópicos reais pode ser descrito.

Deduziram-se maneiras teóricas para estimar todos os parâmetros constantes das equações que compõe o modelo matemático proposto nesta monografia, avaliando a influência individual de cada parâmetro na resposta gerada pela solução das equações do modelo, o que possibilitou ajustar os parâmetros das equações do modelo a três casos retirados da literatura.

Mostrou-se que considerar algumas hipóteses ausentes em outros modelos contidos na literatura, como a taxa de variação temporal da viscosidade aparente e do módulo de cisalhamento é bastante relevante, devido às não linearidades que a taxa de variação temporal da viscosidade aparente e do módulo de cisalhamento causam na resposta das equações do modelo proposto neste trabalho. Com relação às restrições aos funcionais do modelo verificou-se através dos resultados teóricos que todas foram respeitadas.

Foi feita análise do tempo de recuperação da estrutura quando cessa-se a aplicação de cargas cisalhantes, e chegou-se à conclusão de que o tempo de desestruturação é muito menor do que o tempo de recuperação microestrutural, o que de fato acontece com fluidos tixotrópicos, e além disso, uma equação teórica para estimar este tempo de recuperação foi desenvolvida e validada por testes reológicos teóricos aplicados ao modelo.

Considerando o que foi apresentado, o conjunto teórico do trabalho conseguiu suprir de forma consistente, a expectativa de apresentar resultados, com estabilidade numérica para os métodos numéricos usados na solução do modelo matemático, e semelhantes ao comportamento de diferentes materiais tixotrópicos tanto em regime permanente quanto para o único caso analisado em regime transiente. Além disso, verificou-se que o modelo também descreve fenômenos característicos da tixotropia como, por exemplo, a bifurcação da viscosidade aparente, aumento da viscosidade aparente e reestruturação quando o material está em repouso.

Como sugestão para trabalhos futuros, seria pertinente aplicar os procedimentos explanados nesta monografia para ajustar o modelo a um fluido tixotrópico, como por exemplo petróleo parafínico, para avaliar a energia de reinício de escoamento. Poderia também ser realizada uma avaliação e estimativa do tempo máximo de parada para manutenção do sistema de exploração de uma plataforma petrolífera, para evitar que o óleo cru parafínico atinja viscosidade muito elevada e prejudique o reinício do escoamento. Avaliar o tempo que produtos alimentícios e químicos a base de fluidos tixotrópicos levam para atingir a viscosidade ideal quando em repouso. Dimensionar mecanicamente os mais diversos equipamentos industriais, que são utilizados na aplicação de cargas de cisalhamento específicas em materiais tixotrópicos. Verificar se o modelo matemático aqui proposto é válido para outros materiais tixotrópicos reais, além dos analisados neste trabalho. Verificar se é possível estender o modelo matemático desenvolvido neste trabalho para materiais tixotrópicos considerando mais de 2 tipos de estruturas diferentes. Propor equações diferentes para a viscosidade aparente e para o módulo de cisalhamento, verificando qual o comportamento que modelo matemático apresenta.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, D. E.; CRUZ, A. C. da; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils. **Rheologica Acta**, Springer, v. 54, n. 2, p. 149–157, 2015.

ARDAKANI, H. A.; MITSOULIS, E.; HATZIKIRIAKOS, S. G. Thixotropic flow of toothpaste through extrusion dies. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, Elsevier, v. 166, n. 21, p. 1262–1271, 2011.

AZIKRI DE DEUS, H. P. A. de; DUPIM, G. S. P. Over structural nature of the thixotropic fluid behavior. **Physics Letters A**, Hikari Ltd., v. 6, n. 138, p. 6871–6889, 2012.

AZIKRI DE DEUS, H. P. A. de; DUPIM, G. S. P. On behavior of the thixotropic fluids. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 377, n. 6, p. 478–485, 2013.

AZIKRI DE DEUS, H. P. A. de; NEGRÃO, C. O.; FRANCO, A. T. The modified Jeffreys model approach for elasto-viscoplastic thixotropic substances. **Physics Letters A**, v. 380, n. 4, p. 585-595, 2015.

BARNES, H.; WALTERS, K. The yield stress myth? **Rheologica acta**, Springer, v. 24, n. 4, p. 323–326, 1985.

BARNES, H. A. Thixotropy - a review. **Journal of Non-Newtonian fluid mechanics**, Elsevier, v. 70, n. 1, p. 1–33, 1997.

BARNES, H. A. The yield stress - a review or “πανταρει”- everything flows? **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, Elsevier, v. 81, n. 1, p. 133–178, 1999.

BARTELS, Sören. **Numerical approximation of partial differential equations**. Springer, 2016.

BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O.; CURTISS, C. F. **Dynamics of polymeric liquids**. [S.l.]: Wiley New York, 1977.

CHENG, D. C. On the behaviour of thixotropic fluids with a distribution of structure. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 7, n. 14, p. L155, 1974.

COUSSOT, P.; NGUYEN, Q. D.; HUYNH, H.; BONN, D. Avalanche behavior in yield stress fluids. **Physical review letters**, APS, v. 88, n. 17, p. 175501, 2002.

COUSSOT, P. **Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials: applications in industry and environment**. John Wiley & Sons, 2005.

DIMITRIOU, C. **The rheological complexity of waxy crude oils: Yielding, thixotropy and shear heterogeneities**. Tese (Doutorado) — Massachusetts Institute of Technology, 2013.

DULLAERT, K.; MEWIS, J. Thixotropy. **J. Non-Newtonian Fluid Mech**, Elsevier, v. 139, n. 1, p. 21–30, 2006.

EDELEN, D. GB. Primitive thermodynamics: a new look at the Clausius-Duhem inequality. **International Journal of Engineering Science**, v. 12, n. 2, p. 121-141, 1974.

ELLIOTT, J. R.; LIRA, C. T. **Introductory chemical engineering thermodynamics**. [S.l.]: Prentice Hall PTR Upper Saddle River, NJ, 1999.

EWOLDT, R. H.; HOSOI, A.; MCKINLEY, G. H. New measures for characterizing nonlinear viscoelasticity in large amplitude oscillatory shear. **Journal of Rheology (1978-present)**, The Society of Rheology, v. 52, n. 6, p. 1427–1458, 2008.

FERNANDES, Rubens Rosário. **Relação entre o limite de viscoelasticidade linear e o escoamento de um fluido elastoviscoelástico**. 2016. 104f. Dissertação-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

GENNES, P.-G. de et al. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. **The journal of chemical physics**, World Scientific, v. 55, n. 2, p. 572, 1971.

GOODEVE, C. F. A general theory of thixotropy and viscosity. **Transactions of the Faraday Society**, v. 35, p. 342-358, 1939.

GOVINDJEE, S.; REESE, S. A presentation and comparison of two large deformation viscoelasticity models. **Journal of engineering materials and technology**, v. 119, n. 3, p. 251-255, 1997.

IRGENS, F. **Continuum mechanics**. Springer Science & Business Media, 2008.

J. MURALI; KRISHNAN; ABHIJIT P., Deshpande; P. B. Sunil Kumar, **Rheology of Complex Fluids**, Springer, 2010.

JOU, D.; CASAS-VÁZQUEZ, J.; CRIADO-SANCHO, M. **Thermodynamics of fluids under flow**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010.

KREYSZIG, E. **Advanced Engineering mathematics**. Wiley, 2005.

LIMA, H.R. **Perfuração de Poços de Petróleo: Sistema de Circulação**, Curso promovido pela ANP/PRH-25, UFPB, Campina Grande, novembro, 2001.

MACOSKO, C. W.; LARSON, R. G. **Rheology: principles, measurements, and applications**. [S.l.]: VCH New York, 1994.

MAZO, R. M. **Brownian motion: fluctuations, dynamics, and applications**. [S.l.]: OUP Oxford, 2008.

MENDES, P. R. de S. Modeling the thixotropic behavior of structured fluids. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, Elsevier, v. 164, n. 1, p. 66–75, 2009.

MENDES, P. R. de S. Thixotropic elasto-viscoplastic model for structured fluids. **Soft Matter**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 6, p. 2471–2483, 2011.

MENDES, P. R. de S.; THOMPSON, R. L. A unified approach to model elasto-viscoplastic thixotropic yield-stress materials and apparent yield-stress fluids. **Rheologica Acta**, Springer, v. 52, n. 7, p. 673–694, 2013.

MEWIS, J.; WAGNER, N. J. Thixotropy. **Advances in Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 147, n. 1, p. 214–227, 2009.

MEZGER, T. G. **The rheology handbook : for users of rotational and oscillatory rheometers**. Hannover: Vincentz Network, 2006.

MØLLER, P. C.; MEWIS, J.; BONN, D. (2006). Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice. **Soft matter**, v. 2, n. 4, p. 274–283, 2006.

MORAN, M.J.; SHAPIRO, H. N. **Princípios de termodinâmica para engenharia**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

MUJUMDAR, A.; BERIS, A. N.; METZNER, A. B. Transient phenomena in thixotropic systems. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, Elsevier, v. 102, n. 2, p. 157–178, 2002.

NOCEDAL, Jorge; WRIGHT, Stephen. **Numerical optimization**. Springer Science & Business Media, 2006.

Pricing and Licensing - MathWorks. Disponível em: <<https://www.mathworks.com/pricing-licensing/>>. Acesso em: 20 Out. 2016.

ROCHA, L. L. V. da. **MODELAGEM DO REINÍCIO DO ESCOAMENTO DE UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO TIXOTRÓPICO**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2010.

ROGERS, S.; KOHLBRECHER, J.; LETTINGA, M. The molecular origin of stress generation in worm-like micelles, using a rheo-sans laos approach. **Soft Matter**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 30, p. 7831–7839, 2012.

RØNNINGSEN, H. P. Rheological behaviour of gelled, waxy north sea crude oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Elsevier, v. 7, n. 3, p. 177–213, 1992.

ROSSO, NEZIA de. **ANÁLISE EXPERIMENTAL DO REINÍCIO DE ESCOAMENTO O PETRÓLEO PARAFÍNICO EM TUBULAÇÕES**, 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-UTFPR, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Paraná.

RUBINSTEIN, M.; COLBY, R.H. Polymer physics. **Oxford University Press**, 1st edition, 2003.

SANTOS, T. G. M. dos. **AVALIAÇÃO DE MODELOS DE TIXOTROPIA APLICADOS A FLUIDOS DE PERFURAÇÃO** - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2010.

SHAMPINE, L. F.; REICHEL, M. W. The matlab ode suite. **SIAM journal on scientific computing**, SIAM, v. 18, n. 1, p. 1–22, 1997.

SHIN, K.; HAMMOND, J. **Fundamentals of signal processing for sound and vibration engineers**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.

SILVA, T. A. B. P.; AZIKRI DE DEUS, H. P. A. de; NEGRÃO, C. O. R. A numerical approach on new constitutive model for thixotropic substances. **Applied Mechanics and Materials**, Trans Tech Publications, v. 751, n. 1, p. 95–101, 2014.

SILVA, T. A. B. P. **ANÁLISE TEÓRICO-NUMÉRICA DE MODELO CONSTITUTIVO PARA FLUIDOS TIXOTRÓPICOS**. 2015. 125 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2015.

SMITH, E. B. **Basic Chemical Thermodynamics**. 4 ed. New York: Oxford, 1990.

SOARES, E. J.; THOMPSON, R. L.; MACHADO, A. Measuring the yielding of waxy crude oils considering its time-dependency and apparent-yield-stress nature. **Appl Rheol**, v. 23, p.62798–1, 2013.

TRUESDELL, C.; NOLL, W. **The non-linear field theories of mechanics**. [S.l.]: Springer, 2004.

ZILL, D.; WRIGHT, W. **Differential equations with boundary-value problems**. [S.l.]: Cengage Learning, 2012.

WANG, C-Y et al. Tension-compression viscoelastic behaviors of the periodontal ligament. **Journal of the Formosan Medical Association**, v. 111, n. 9, p. 471-481, 2012.