

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

GUILHERME ARNT SERRO BALVEDI

**AVALIAÇÃO REOLÓGICA EXPERIMENTAL DO COMPORTAMENTO
TIXOTRÓPICO DE UMA SOLUÇÃO DE LAPONITA-RD®**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
TCC 2 - Nº de Inscrição - 09

CURITIBA

2017

GUILHERME ARNT SERRO BALVEDI

**AVALIAÇÃO REOLÓGICA EXPERIMENTAL DO COMPORTAMENTO
TIXOTRÓPICO DE UMA SOLUÇÃO DE LAPONITA-RD®**

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

Orientador: Prof. Cezar O. R. Negrão, Ph.D.

Co-orientador: Eng. Diogo E. V. Andrade, Dr.

CURITIBA

2017

TERMO DE ENCAMINHAMENTO

Venho por meio deste termo, encaminhar para apresentação a monografia do Projeto de Pesquisa "Avaliação Reológica Experimental do Comportamento Tixotrópico de uma Solução de Laponita-RD®", realizado pelo aluno Guilherme Arnt Serro Balvedi, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – TCC 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica do Paraná.

Prof. Cezar O. R. Negrão, Ph.D.
Departamento de Mecânica, UTFPR
Orientador

Curitiba, 13 de novembro de 2017.

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa "Avaliação Reológica Experimental do Comportamento Tixotrópico de uma Solução de Laponita-RD®", realizado pelo aluno Guilherme Arnt Serro Balvedi, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – TCC 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Cezar O. R. Negrão, Ph.D.
Departamento de Mecânica, UTFPR
Orientador

Dr. Diogo E. V. Andrade
Centro de Pesquisas em Reologia e Fluidos Não Newtonianos, UTFPR
Co-orientador

Prof. Ph.D. Tiago Cousseau
Departamento de Mecânica, UTFPR
Avaliador

Prof. Moisés A. Marcelino Neto, Dr.
Departamento de Mecânica, UTFPR
Avaliador

Curitiba, 05 de dezembro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e ao meu irmão pelo suporte, compreensão e confiança em permitir que eu seguisse meus sonhos desde muito cedo.

Agradeço ao Tiago pelo companheirismo e paciência.

Agradeço ao professor Negrão e Diogo pela orientação deste trabalho.

Agradeço aos colaboradores do CERNN, em especial ao Tainan e Flávia, pelo suporte no andamento deste trabalho.

Agradeço à banca, formada pelos professores Tiago e Moisés, pela avaliação do meu trabalho.

Agradeço aos meus amigos, em especial Luciano, Matheus e Julia, por compartilharem comigo o final da graduação.

RESUMO

ARNT SERRO BALVEDI, Guilherme. Avaliação Reológica Experimental do Comportamento Tixotrópico em uma Solução de Laponita-RD®. 2017. 82 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

O presente trabalho apresenta a metodologia e os resultados obtidos para o estudo de um fluido tixotrópico, solução de Laponita-RD®. Os objetivos do trabalho foram a formulação de uma solução estável do material e também a avaliação do comportamento desse fluido em três condições distintas possíveis: (a) antes da quebra da estrutura gelificada; (b) durante a quebra; e (c) após a quebra. O projeto corroborou métodos de medição da tensão limite de escoamento, ou seja, tensão mínima necessária para que um material comece a escoar, com gel de cabelo, considerado fluido viscoplástico ideal. As tensões críticas para diversos testes foram validadas e, nos testes oscilatórios, observou-se uma dependência direta com a taxa de amplitude de tensão. A solução de Laponita-RD® apresentou tensões críticas em uma ordem de grandeza aproximadamente dez vezes menor e o grau tixotrópico desse material quando comparado àquele encontrado para a o gel de cabelo é expressivamente maior de acordo com a diferença percentual das áreas das curvas dos testes de rampa de taxa de deformação. Os testes de patamares de taxas de deformação avaliaram o desenvolvimento da viscosidade em função do tempo para mudanças bruscas de taxa de deformação. Os resultados desses testes mostraram que a solução formulada apresenta repetibilidade para os valores de regime permanente e para a dinâmica dos processos de estruturação e desestruturação.

Palavras-chave: reologia, tixotropia, gel de cabelo, Laponita-RD®.

ABSTRACT

ARNT SERRO BALVEDI, Guilherme. Experimental Rheological Evaluation of Thixotropic Behavior in a Laponite-RD® Solution. 2017. 82 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

The present work presents the methodology and results obtained for the study of a thixotropic fluid, Laponite-RD® solution. The objectives of this work were the formulation of a stable solution of the material and the evaluation of the behavior of this fluid in four distinct possible conditions: (a) before the breakdown of the gelled structure; (b) alongside the breakdown; and (c) after the breakdown. The project corroborates measuring methods of the yield stress, in other words, the minimum shear stress required to start a flow, with hair gel, considered an ideal viscoplastic fluid. The critical stresses for several tests were validated and, on oscillatory tests, a direct dependency on the stress amplitude rate was observed. The Laponite-RD® showed critical stresses around a magnitude of ten times less and the thixotropic level of this material when compared to the one measured for the hair gel is expressively higher with respect to the percentage difference of the areas under the curves of the shear rate ramp experiments. The shear rate steps tests evaluated the viscosity as a function of the time. The results unveiled the formulated solution presents repeatability for steady state values and the dynamic of build up and down processes.

Keywords: rheology, thixotropy, hair gel, Laponite-RD®.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Quantidade de publicações com o termo " <i>rheology</i> " na plataforma <i>ScienceDirect</i> em função dos anos. *1º semestre de 2017.....	15
Figura 2 – Perfil de velocidades para o fluido descrito por Newton.....	22
Figura 3 - Curvas de escoamento esquemáticas para fluidos newtonianos e não newtonianos generalizados.....	24
Figura 4 – Esquematização da viscosidade em função da taxa de deformação para fluidos newtonianos e não newtonianos generalizados	24
Figura 5 - Apresentação esquemática de algumas classificações de fluidos.....	26
Figura 6 – Quantidade de publicações com os termos " <i>laponite and rheology</i> " na plataforma <i>ScienceDirect</i> em função dos anos. *1º semestre de 2017.....	27
Figura 7 - Exemplo de curva de escoamento com TLE.....	30
Figura 8 – Representação da imposição de tensão e da resposta em deformação em função do tempo para um teste oscilatório.....	31
Figura 9 – Representação da evolução de G' e G'' em escala logarítmica para um teste oscilatório em função da amplitude de tensão ou deformação em escala logarítmica.....	33
Figura 10 - Resposta típica de tensão em função do tempo para um teste de taxa de deformação constante.....	34
Figura 11 - Respostas típicas de deformação em função do tempo para um teste de fluência.....	35
Figura 12 - Representação da resposta de tensão em função da taxa de deformação para um fluido tixotrópico	37
Figura 13 - Representação da resposta de tensão em função do tempo para patamares de taxa de deformação para um fluido tixotrópico.....	38
Figura 14 - Representação do desenvolvimento de G' e G'' em função do tempo para o processo de reestruturação	39

Figura 15 - Reômetros DHR-3 TA Instruments (esquerda) e Haake Mars III Thermo Fisher Scientific (direita).....	42
Figura 16 - Gel de cabelo antes (esquerda) e depois (direita) do processo de centrifugação.....	42
Figura 17 - Curva de escoamento para quatro materiais viscoplásticos	44
Figura 18 - Etapas da formulação da Laponita-RD®.....	45
Figura 19 - Esquematização da taxa de amplitude de tensão.....	48
Figura 20 - Placas paralelas ranhuradas para o reômetro DHR-3	50
Figura 21 - Curva de escoamento para o gel de cabelo e ajuste dos pontos experimentais para a equação de Herschel-Buckley	51
Figura 22 - Deformação (a) e taxa de deformação (b) em função do tempo para os testes de fluência com gel de cabelo	53
Figura 23 – Deformação (a) e taxa de deformação (b) em função da tensão para os testes de rampa de tensão de cisalhamento com gel de cabelo.....	53
Figura 24 - Módulos de armazenamento e dissipação em função da amplitude de tensão para o teste oscilatório com taxa de amplitude de tensão de 1 Pa/min e frequência de 0,1 Hz com gel de cabelo	54
Figura 25 - Tensão crítica em função da frequência para os testes de varredura oscilatória com taxa de amplitude de tensão com gel de cabelo	55
Figura 26 - Tensão em função da taxa de deformação para os testes de rampa de taxa de deformação com gel de cabelo	57
Figura 27 - Cilindros coaxiais com espaçamento duplo (esquerda) e placas paralelas ranhuradas (direita) para o reômetro Haake Mars III	58
Figura 28 - Curva de escoamento para a solução de Laponita-RD® e ajuste dos pontos experimentais para o modelo de Herschel-Bulkley.....	58
Figura 29 – Bandas de cisalhamento	60
Figura 30 – Deformação (a) e taxa de deformação (b) em função da tensão para os testes de rampa de tensão de cisalhamento com solução de Laponita-RD®	61

Figura 31 - Taxa de deformação e tensão de cisalhamento em função logarítmica do tempo para uma mudança brusca de taxa de deformação de 216 para 100 s ⁻¹ com (a) placas paralelas ranhuradas e (b) cilindros coaxiais com espaçamento duplo	63
Figura 32 - Taxa de deformação em função do tempo de duração para os testes de patamares de taxa de deformação com solução de Laponita-RD®	64
Figura 33 – Tensão (a) e viscosidade (b) em função do tempo para os testes de patamares de taxa de deformação com solução de Laponita-RD®	65
Figura 34 - Viscosidade em função do tempo para os testes de patamares de taxa de deformação de 0,1 para 1 s ⁻¹ com duração de 300, 500 e 700 s com solução de Laponita-RD	66
Figura 35 – Viscosidade em função do tempo para taxa de deformação de 1 s ⁻¹ e diferentes tempos de duração de patamar	67
Figura 36 - Diferença absoluta da viscosidade em função do tempo para o experimento de patamar de taxa de deformação de 1 s ⁻¹	67
Figura 37 - Taxa absoluta de viscosidade em função do tempo para o experimento de patamar de taxa de deformação de 1 s ⁻¹ partindo de 0,1 (desestruturação) e 10 s ⁻¹ (estruturação)	68
Figura 38 – Dados experimentais e filtrados de taxa de viscosidade em função do tempo para uma taxa de deformação constante de 1 s ⁻¹	69
Figura 39 – Processo de mudança da viscosidade para mudanças bruscas de taxa de deformação	71
Figura 40 - Tensão em função do tempo para quatro comportamentos distintos.....	72
Figura 41 - Tensão em função da taxa de deformação para os testes de rampa de taxa de deformação com solução de Laponita-RD®	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tempo de equilíbrio em função da taxa de deformação e do tempo de duração de cada patamar	70
------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE SIGLAS

CERNN	Centro de Pesquisas em Reologia e Fluidos Não Newtonianos
PID	Controlador proporcional integral derivativo
SI	Sistema Internacional de Unidades
TLE	Tensão Limite de Escoamento
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área [m ²]
G	Módulo de elasticidade de Young [Pa]
G'	Módulo de armazenamento [Pa]
G''	Módulo de dissipação [Pa]
G^*	Módulo complexo [Pa]
n	Índice de comportamento do fluido na equação de Herschel-Bulkley [-]
t	Tempo [s]
t_{eq}	Tempo de equilíbrio [s]
U	Velocidade relativa [m/s]
v_x	Velocidade local na direção x [m/s]
y	Altura da camada de fluido [m]
γ	Deformação adimensional [-]
γ_A	Amplitude de deformação [-]
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação [s ⁻¹]
$\ddot{\gamma}$	Varição de taxa de deformação [s ⁻²]
δ	Ângulo de defasagem [°]
η	Viscosidade [Pa.s]
η_{eq}	Viscosidade de equilíbrio [Pa.s]
η_0	Viscosidade no instante inicial [Pa.s]
μ_p	Viscosidade para a equação de Bingham [Pa.s]
τ	Tensão [Pa]
τ_A	Amplitude de tensão [Pa]
$\dot{\tau}_A$	Taxa de amplitude de tensão [Pa/s]
τ_0^B	Tensão limite de escoamento para a equação de Bingham [Pa]
τ_v	Tensão após a correção de Weissenberg-Rabinovitch [Pa]
ω	Frequência [Hz]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Contexto do Tema.....	15
1.2	Caracterização do Problema.....	17
1.3	Objetivos	18
1.3.1	Objetivo Geral.....	18
1.3.2	Objetivos Específicos	18
1.4	Justificativa.....	19
1.5	Conteúdo do Trabalho.....	20
1.6	Síntese do Capítulo.....	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	Fluidos Newtonianos	22
2.2	Fluidos Não Newtonianos	23
2.2.1	Laponita®	26
2.3	Tensão Limite de Escoamento	28
2.3.1	Métodos para Medição da Tensão Limite de Escoamento	29
2.4	Tixotropia	35
2.4.1	Métodos para Avaliação da Tixotropia.....	36
2.5	Síntese do Capítulo.....	40
3	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	41
3.1	Materiais e Métodos.....	41
3.1.1	Gel de Cabelo.....	41
3.1.2	Laponita-RD®.....	43
3.2	Metodologia.....	45
3.2.1	Curva de Escoamento	46
3.2.2	Teste de Fluência	46
3.2.3	Rampa de Tensão de Cisalhamento	47
3.2.4	Teste Oscilatório.....	47
3.2.5	Rampa de Taxa de Deformação.....	48
3.2.6	Patamares de Taxa de Deformação	49
4	RESULTADOS	50
4.1	Gel de Cabelo	50
4.2	Solução de Laponita-RD®.....	57
4.3	Síntese do Capítulo.....	74
5	CONCLUSÕES FINAIS	75
5.1	Conclusões	75
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	77
	REFERÊNCIAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto do Tema

Reologia é definida como a ciência que estuda a deformação e o escoamento. O conhecimento desse assunto é essencial em diversas áreas da indústria, como plásticos, tintas, óleos, petróleo, detergentes e até mesmo alimentos (BARNES et al., 1989; DESHPANDE et al. 2010). Nguyen e Boger (1992) citam as seguintes aplicações para destacar a abrangência do uso da reometria: estimar a pressão mínima requerida para iniciar o escoamento em um duto de petróleo e avaliar a “consistência” de laticínios.

Reologia é considerada um ramo da ciência relativamente novo, já que seus primeiros avanços na área aconteceram quase na metade do século XX. A maioria dos autores admite que o assunto é complexo e alguns motivos para isso são a necessidade de conhecimentos multidisciplinares, como química e mecânica, e o conhecimento ainda limitado sobre os fenômenos que expliquem comportamentos reológicos (BARNES et al., 1989). O desenvolvimento e crescimento dessa área podem ser corroborados pela Figura 1 que apresenta evolução da quantidade de publicações indexadas pela plataforma *ScienceDirect* em função dos anos para o termo “*rheology*”.

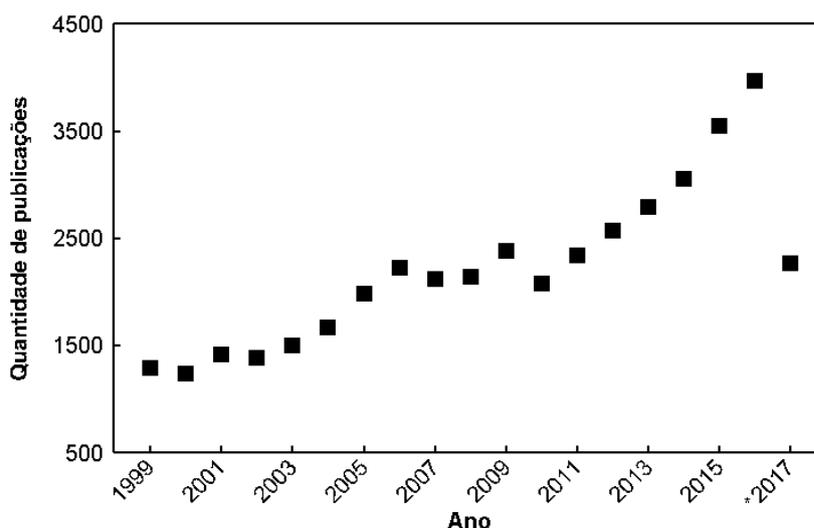


Figura 1 - Quantidade de publicações com o termo "*rheology*" na plataforma *ScienceDirect* em função dos anos. *1º semestre de 2017

Fonte: Autoria própria (2017)

A reometria, que é o conjunto de técnicas e procedimentos necessários para medições de propriedades reológicas, é uma área de estudo que vem sendo bastante beneficiada pelo rápido avanço tecnológico e é essencial para a investigação e caracterização de fluidos e seus comportamentos. Os novos reômetros lançados no mercado permitem medições mais precisas, com melhores controles de taxa de deformação, tensão de cisalhamento, temperatura, pressão e outros. Assim, simulam-se condições similares às aquelas em que o fluido realmente está sujeito em situações reais.

O fluido de perfuração utilizado pela indústria do petróleo no processo de perfuração de um poço de petróleo é um exemplo de material que pode ter suas características avaliadas por testes reométricos. Esse fluido possui como principais funções carregar o cascalho através do anular do poço, manter sua estabilidade e refrigerar a broca de perfuração (DARLEY; GRAY, 1988). Dessa forma, estudos com esse fluido acarretam em um melhor controle da perfuração, o que reduz custos e tempo.

Fluidos complexos apresentam, em geral, seus átomos e moléculas organizadas de forma hierárquica desde estruturas nanoscópicas até mesoscópicas, que compõem o sistema do material. Esses fluidos, como por exemplo o fluido de perfuração, possuem respostas reológicas bastante complexas devido a suas estruturas e, muitas vezes, a análise de uma única propriedade ou característica de forma isolada é bastante difícil. Um exemplo de comportamento complexo do fluido de perfuração é a existência de uma tensão mínima para a qual o material começa a escoar - a tensão limite de escoamento - e a dependência do escoamento com relação ao tempo - a tixotropia. Além disso, o material apresenta elastoviscoplasticidade, termo usado para referenciar a coexistência de características viscoelásticas e viscoplásticas em materiais estruturados, ou seja, o material se comporta como sólido viscoelástico até a quebra de sua estrutura quando a tensão limite de escoamento é ultrapassada (EWOLDT et al., 2010; KOROBKO et al., 2013). Por isso é do senso comum o estudo de fluidos menos complexos, mas que ainda tenham características específicas, para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos (DESHPANDE et al., 2010).

Tensão limite de escoamento é a característica principal associada à estrutura de fluidos viscoplásticos. Um material se comportará como um sólido caso a solicitação não seja grande o suficiente e, quando a tensão limite de escoamento for superada, o material se comportará como um fluido (BALMFORTH et al. 2014). Ou seja, a tensão limite de escoamento é a mínima tensão necessária para provocar o escoamento do material.

Tixotropia é um dos fenômenos reológicos mais antigos documentados da ciência coloidal e continua a ser uma área de intenso debate devido à dificuldade de medição. A definição dessa característica do material é muitas vezes discutida, mas a mais aceita no meio acadêmico é o decréscimo da viscosidade em função do tempo até atingir o regime permanente quando submetido a uma taxa de deformação constante (MEWIS; WAGNER, 2009). Outro requisito é possuir reversibilidade, ou seja, a capacidade de recuperar a estrutura aos estados anteriores ao escoamento. Além disso, a maioria dos fluidos que apresenta tixotropia também apresenta tensão limite de escoamento. As mudanças na microestrutura referentes à tixotropia são muitas vezes complexas e ainda de difícil compreensão. Como consequência, um modelo reológico genérico capaz de descrever completamente as diferentes características tixotrópicas ainda não foi desenvolvido (MEWIS; WAGNER, 2009).

1.2 Caracterização do Problema

O fluido de perfuração estudado pelo Centro de Pesquisas em Reologia e Fluidos Não Newtonianos (CERNN) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) possui duas características bastante evidentes: tensão limite de escoamento e tixotropia. Essas duas características geram debates no meio acadêmico e muitos trabalhos têm sido realizados para uma melhor compreensão.

Fernandes (2016) apresentou um estudo desenvolvido no CERNN de duas grandezas críticas atreladas ao escoamento de materiais elastoviscoplásticos: tensão e deformação limites de escoamento. O material elastoviscoplástico usado foi um gel de cabelo comercial, considerado praticamente um material viscoplástico ideal para avaliações científicas (MENDES et al., 2014). As contribuições desse

trabalho auxiliaram, portanto, no entendimento dos fluidos mais complexos que o grupo trabalha.

A utilização de materiais considerados mais simples para a análise de comportamentos reológicos de materiais tidos mais complexos não é incomum. Sierra (2011) afirma que o comportamento viscoplástico é a principal característica reológica de óleos gelificados e, para sua análise, utilizou soluções aquosas de carbopol comercial. A justificativa se dá pela composição complexa desse óleo, a existência de voláteis que facilitam sua degradação e a alta influência da temperatura. Poumaere et al. (2014) analisaram o escoamento laminar transiente de um fluido com tensão limite de escoamento, carbopol comercial, para o melhor entendimento de escoamentos industriais relevantes, como os de fluidos de perfuração.

O CERNN busca agora desenvolver habilidades na avaliação de características tixotrópicas de materiais, já que essa é outra característica presente no fluido de perfuração. Mewis e Wagner (2009) afirmaram que as medições quantitativas são resultados usados, por exemplo, para caracterizar fluidos e gerar modelos adequados. Porém, a avaliação de materiais tixotrópicos é atrelada a muitas dificuldades, tais como a presença de particulados e agregados, dependência do tempo, escorregamentos da amostra na geometria de medição, sedimentação, entre outros. Esses fenômenos listados podem introduzir erros significativos nas medições reométricas.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste na avaliação do comportamento reológico de um material elastoviscopoplástico e tixotrópico.

1.3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho consistem na avaliação do comportamento de propriedades reológicas de um fluido formulado mais simples que um fluido de perfuração, como a solução de Laponita-RD®, que apresenta tensão limite de escoamento e tixotropia. Os itens a serem aprofundados são:

- i. Formulação de uma solução estável e homogênea de Laponita-RD® em água;
- ii. Avaliação do comportamento do material em três condições distintas possíveis: (a) antes; (b) durante; e (c) após a quebra da estrutura gelificada, ou seja, durante o escoamento;
- iii. Análise do comportamento pós quebra da estrutura gelificada: se viscoso ou viscoelástico.

A avaliação de um material elastoviscoplastico com um baixo grau de tixotropia, gel de cabelo comercial, também será realizada para servir de comparação e corroboração dos métodos de medição posteriormente aplicados a solução de Laponita-RD®.

1.4 Justificativa

O CERNN desenvolve pesquisas de caráter experimental e numérico para dois fluidos bastante complexos: fluido de perfuração e petróleo parafínico. Em geral, os trabalhos com esses fluidos são exaustivos no que diz respeito à avaliação da melhor metodologia de medição até que se obtenha uma boa repetibilidade. Os dados gerados pelos experimentos são então aplicados na melhoria de modelos numéricos de previsão do comportamento desses fluidos.

Fernandes (2016) cooperou com o grupo da UTFPR para um melhor entendimento dos pontos críticos do escoamento de um material elastoviscoplastico sem tixotropia, porém nenhum estudo ainda não foi feito com um material que apresente comportamento tixotrópico.

Assim, o trabalho visa prioritariamente uma melhor compreensão do comportamento tixotrópico de materiais, uma importante característica apresentada pelos fluidos de estudo do laboratório. Os resultados aqui obtidos servirão como dados de entrada para modelos numéricos, além de indicar os melhores métodos de avaliação dessa característica. Além disso, as dificuldades citadas por Mewis e Wagner (2009) na avaliação de materiais tixotrópicos devem ser avaliadas e solucionadas.

1.5 Conteúdo do Trabalho

O trabalho consiste dos seguintes capítulos: Introdução, Fundamentação Teórica, Procedimentos Metodológicos, Resultados e Conclusão.

A introdução traz uma breve contextualização do tema reologia, tensão limite de escoamento e tixotropia, além da caracterização do problema abordado nesse trabalho. Os objetivos gerais e específicos são apresentados em seguida.

A fundamentação teórica aprofunda os temas introduzidos no capítulo anterior, focando em duas características importantes do tema e como medi-las: tensão limite de escoamento e tixotropia.

Os procedimentos metodológicos trazem as características dos materiais usados nos experimentos desse trabalho, gel de cabelo comercial e solução de Laponita-RD®. A formulação da solução de Laponita-RD® é descrita em detalhes e a sequencial experimental também é mostrada.

O capítulo de resultados é dividido em duas seções: gel de cabelo e solução de Laponita-RD®, seguido do capítulo de conclusão.

1.6 Síntese do Capítulo

Neste capítulo foram introduzidos o tema e o problema que serão abordados. O objetivo é utilizar uma solução de Laponita-RD® e avaliar o comportamento e características reológicas em um material com tensão limite de escoamento e tixotropia. A justificativa principal é dar base experimental ao CERNN para trabalhos futuros com esse material, além de analisar métodos de medição da tixotropia.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Reologia foi o termo usado pelo Professor Bingham da Faculdade Lafayette, Estados Unidos, para designar o “estudo da deformação e escoamento da matéria” e aceito em 1929 após a fundação da Sociedade Americana de Reologia (WILEY, 1929; BARNES et al., 1989; CO, 2016). Entretanto, a definição adotada permite o estudo do comportamento de todos os materiais, desde os sólidos perfeitamente elásticos de Hooke até os fluidos viscosos descritos por Newton (BARNES et al., 1989).

No século XVII, Robert Hooke e Isaac Newton escreveram trabalhos importantes que, com o decorrer do desenvolvimento tecnológico, viriam a servir de base para a fundamentação da deformação e escoamento dos materiais (BARNES et al., 1989).

Em “A Verdadeira Teoria da Elasticidade,” publicado em 1678, Robert Hooke afirmou que “a força produzida por uma mola é diretamente proporcional ao seu deslocamento do estado de equilíbrio” (HOOKE, 1678; BAUER et al., 2012). Essa constatação permitiu o desenvolvimento da premissa básica por trás da teoria clássica de elasticidade representada pela Equação 1, onde τ é a tensão aplicada, G o módulo de elasticidade e γ a deformação¹.

$$\tau = G\gamma \quad (1)$$

Nove anos depois, na publicação da “Principia” em 1687, Isaac Newton considerou os fluidos ao propor a seguinte hipótese: “a resistência que surge a partir da falta de escorregamento de partes de líquido, ou similar, é proporcional à velocidade com que as partes do líquido são separadas uma das outras” (NEWTON, 1687; BARNES et al., 1989). A Figura 2 mostra duas placas paralelas, cada uma com área A , situadas em $y = 0$ e $y = d$, com preenchimento de líquido entre essas placas. A placa superior move-se com velocidade relativa U e carrega a camada de fluido em contato com ela com a mesma velocidade, enquanto a placa inferior permanece parada. As setas ilustram o perfil de velocidades formado entre as duas

¹ A deformação tratada neste trabalho é a deformação adimensional, que vem do inglês *strain*, e não *deformation*.

placas e o comprimento dessas setas são proporcionais à velocidade local do fluido, v_x . Mais tarde, a falta de escorregamento descrita por Newton seria denominada “viscosidade”. A Equação 2 mostra a relação da velocidade relativa da placa com a taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, e a Equação 3 descreve esse comportamento, onde τ é a tensão aplicada, e η , a viscosidade.

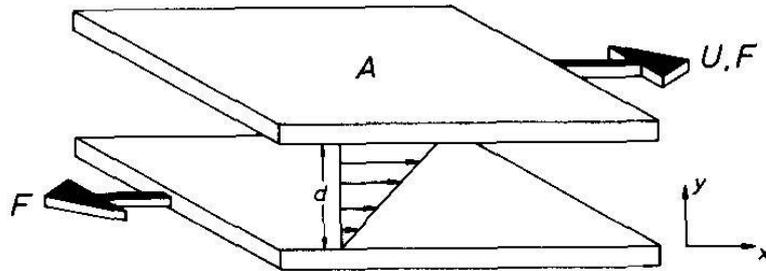


Figura 2 – Perfil de velocidades para o fluido descrito por Newton
Fonte: Barnes et al. (1989)

$$\dot{\gamma} = \frac{U}{d} \quad (2)$$

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3)$$

Entretanto, começou-se a constatar que nem todos os sólidos podiam ser descritos conforme Hooke havia previsto e nem os fluidos, conforme postulado por Newton. Existia uma vasta gama de materiais entre esses dois extremos que possuíam uma mescla das características de ambos. Markovitz (1968) comenta que foi no século XIX que os pesquisadores começaram a ter dúvidas ao aplicar de forma generalizada as leis descritas acima.

2.1 Fluidos Newtonianos

Barnes et al. (1989) atribuíram um comportamento newtoniano aos fluidos que, em experimentos a temperatura e pressão constantes, apresentam as seguintes características:

- i. A tensão de cisalhamento é a única tensão gerada quando o material está sob cisalhamento;
- ii. A viscosidade não varia com a taxa de deformação;

- iii. A viscosidade é constante ao longo do tempo de cisalhamento e torna-se nula assim que o escoamento é interrompido. Além disso, para qualquer cisalhamento posterior, a viscosidade é a mesma que medida anteriormente;
- iv. A viscosidade dinâmica possui proporção direta com a viscosidade extensional.

Qualquer material que não apresente todas essas características não pode ser classificado como newtoniano, mas sim como fluido não newtoniano.

De forma prática, nenhum fluido possui um caráter perfeitamente newtoniano, mas muitos fluidos homogêneos, como água, ar e alguns óleos, costumam ser tratados e analisados como newtonianos para muitos fins.

2.2 Fluidos Não Newtonianos

Deshpande et al. (2010) classificam de forma conveniente os fluidos não newtonianos em três categorias:

- i. Fluidos não newtonianos generalizados:
 - a. Fluidos pseudoplásticos;
 - b. Fluidos dilatantes;
 - c. Fluidos viscoplásticos.
- ii. Fluidos dependentes do tempo; e
- iii. Fluidos viscoelásticos.

Os fluidos não newtonianos generalizados são dependentes somente da taxa de deformação quando analisados a temperatura e pressão constantes (DESHPANDE et al., 2010). A subcategoria dos fluidos pseudoplásticos caracteriza aqueles que apresentam queda acentuada da viscosidade com o aumento da taxa de deformação; a subcategoria dos fluidos dilatantes, de forma contrária aos pseudoplásticos, apresentam aumento expressivo da viscosidade conforme é aumentada a taxa de deformação; e a subcategoria dos fluidos viscoplásticos apresentam uma tensão mínima para que o fluido escoar, conhecida como tensão limite de escoamento (TLE). A Figura 3 mostra curvas de escoamento esquemáticas

para fluidos newtonianos e não newtonianos generalizados, em que τ_0 representa a TLE para um fluido viscoplástico. De forma análoga, a Figura 4 apresenta a viscosidade em função da taxa de deformação para os fluidos citados na Figura 3 (SCHRAMM, 2006).

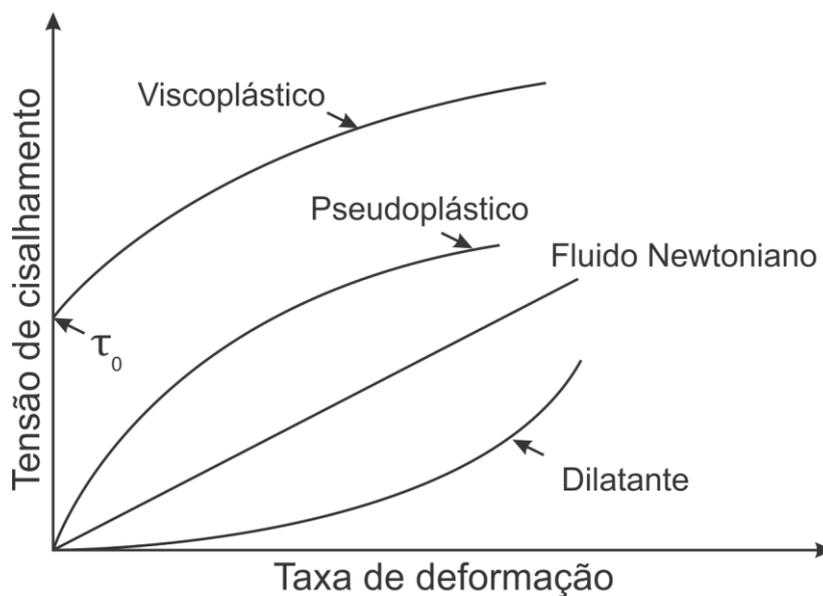


Figura 3 - Curvas de escoamento esquemáticas para fluidos newtonianos e não newtonianos generalizados
Fonte: Aatoria própria (2017)

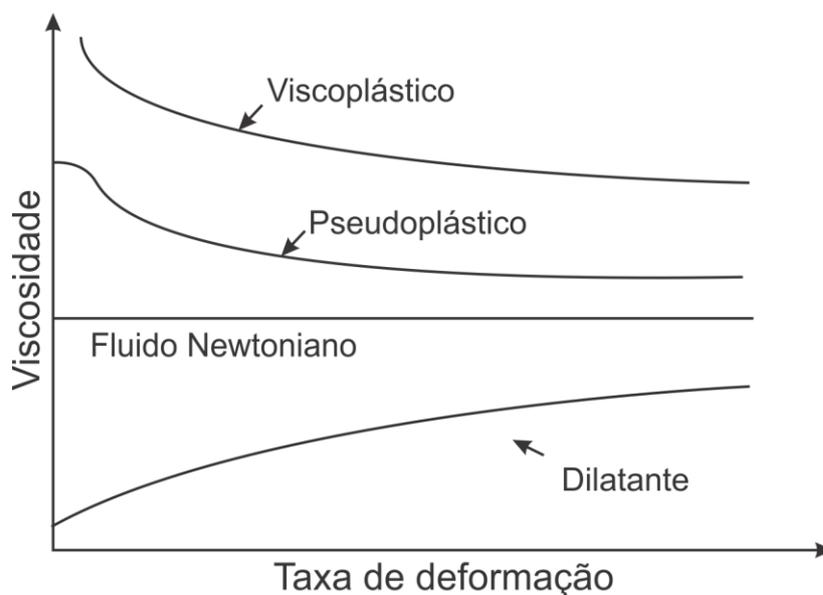


Figura 4 – Esquemática da viscosidade em função da taxa de deformação para fluidos newtonianos e não newtonianos generalizados
Fonte: Aatoria própria (2017)

Os fluidos dependentes do tempo são aqueles que possuem variação das suas características conforme o cisalhamento ocorre. Ou seja, esses fluidos não são dependentes somente da relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação, mas também do tempo e histórico do cisalhamento sofridos. Dentro dessa categoria é possível definir duas características importantes a esses fluidos: tixotropia e reopexia.

Tixotropia é definida como o decréscimo da viscosidade do fluido com o tempo para uma taxa de deformação constante imposta. Quando em repouso, o material tenderá então a retornar à sua condição original, ou seja, possui um comportamento reversível. Reopexia, contrariamente, caracteriza o acréscimo da viscosidade do fluido com o decorrer de um cisalhamento à taxa de deformação constante. A predominância da tixotropia sobre a reopexia na indústria faz com que a quantidade de estudos reológicos dessa característica seja maior, principalmente no desenvolvimento de modelos matemáticos (DESHPANDE et al., 2010).

Um sólido elástico possui como característica principal a total recuperação da deformação quando uma tensão, abaixo da TLE, é removida. Se essa tensão for superada, o material deforma plasticamente e a recuperação da deformação não será mais completa. Já fluidos escoam com qualquer valor de tensão imposta, sendo que para fluidos newtonianos a tensão é diretamente proporcional à taxa de deformação. Muitos materiais apresentam uma mistura das características descritas e, quando isso ocorre, tal material é dito viscoelástico. A recuperação desse tipo de material ocorre com características elásticas e viscosas que estão atreladas aos materiais extremos: fluido newtoniano e sólido elástico ideal.

Deshpande et al. (2016) ressaltou que tal classificação para fluidos não newtonianos é uma idealização de seus comportamentos e não há a garantia de que esses comportamentos englobem todas as possibilidades de resposta ao cisalhamento. Além disso, um fluido pode apresentar características em conjunto, como por exemplo ser dependente do tempo, viscoplástico e apresentar elasticidade. A Figura 5 apresenta através de interseção de círculos a classificação apresentada e como as propriedades e características podem estar interligadas.

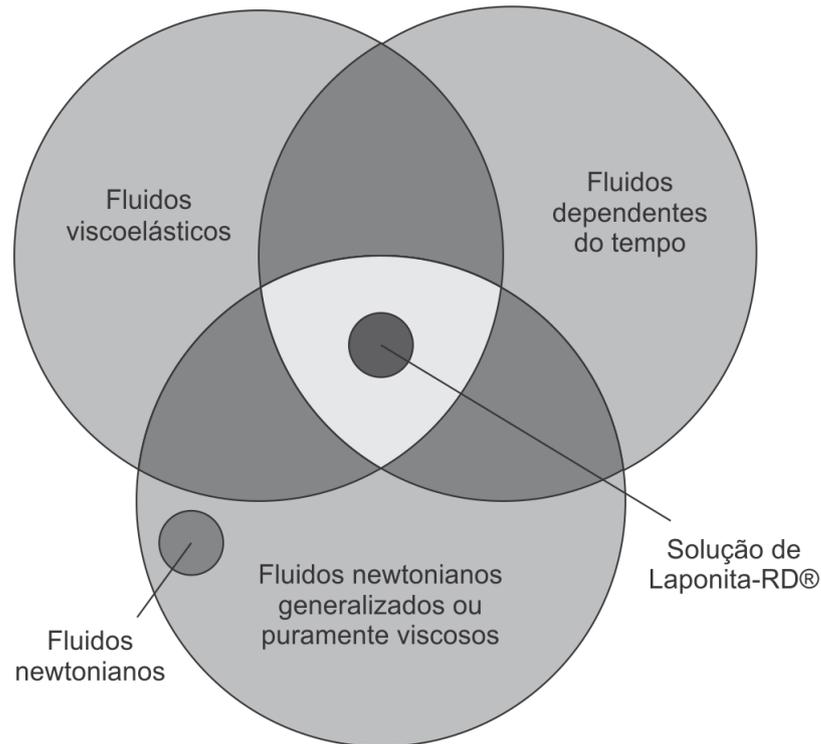


Figura 5 - Apresentação esquemática de algumas classificações de fluidos
Fonte: Adaptado de Andrade (2016)

2.2.1 Laponita®

A quantidade de estudos reológicos de soluções de Laponita® foi analisado em função dos anos para os termos “*laponite and rheology*” na plataforma *ScienceDirect* e apresentados na Figura 6. Percebe-se uma tendência de aumento de publicações ao longo dos anos e que o pico de artigos aconteceu em 2015, com 35 trabalhos. Um olhar um pouco mais crítico sobre as publicações mostra que a maioria dos estudos é para soluções de Laponita® em conjunto com outros aditivos, como carboximetilcelulose (CMC) e poliacrilatos, ou então para avaliação da estabilidade química.

Willenbacher (1996) e Joshi et al. (2008) consideraram uma solução de Laponita® como uma argila sintética ideal que, quando dispersa em água, se estrutura em um material viscoelástico e tixotrópico. Agoda-Tandjawa et al. (2016) avaliaram as propriedades reológicas de soluções de Laponita-RD® em função da temperatura, tempo de repouso e concentrações entre 1 e 3 % em massa. Os autores concluíram que as soluções apresentaram propriedades reológicas evidentes com relação ao seu comportamento viscoelástico.

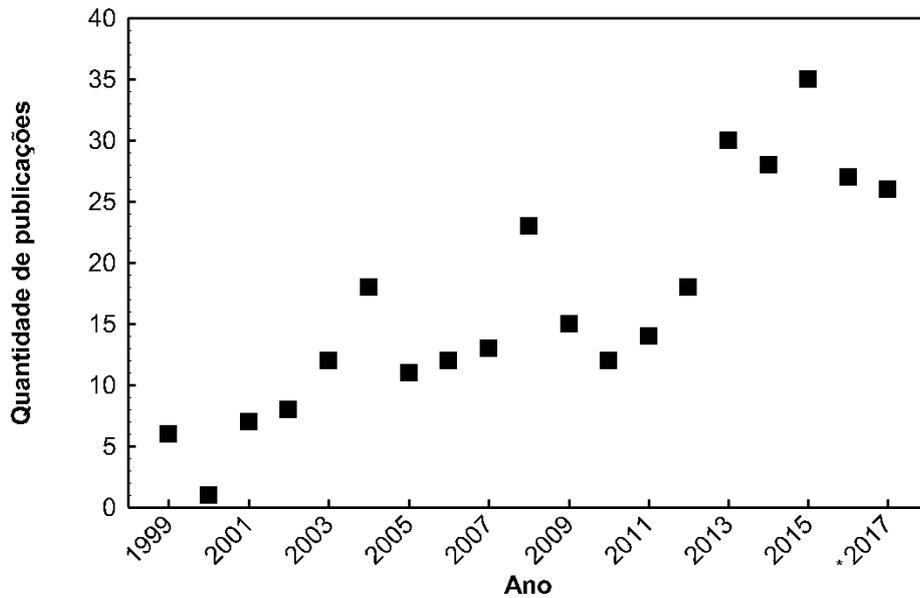


Figura 6 – Quantidade de publicações com os termos “*laponite and rheology*” na plataforma *ScienceDirect* em função dos anos. *1º semestre de 2017
Fonte: Autoria própria (2017)

Características tixotrópicas foram analisadas em uma solução de cloreto de sódio e Laponita-RD® por Willenbacher (1996), que utilizou testes oscilatórios para avaliar a recuperação do material. Mesmo após 16 dias, a estruturação do material ainda estava em desenvolvimento. Foi relatado ainda o uso de uma capa protetora com vácuo para impedir a evaporação da água da amostra. Resultados similares foram relatados por Agoda-Tandjawa et al. (2016).

Narvaez (2013) utilizou uma solução de Laponita-RD® para avaliar experimentalmente o comportamento de fluidos tixotrópicos. Além de testes oscilatórios, experimentos de patamares de taxa de deformação foram efetuados e a reversibilidade do material foi comprovada.

Nos trabalhos encontrados na literatura, nem todos os testes relatados por Mewis e Wagner (2009) para avaliação de fluidos tixotrópicos aplicados a soluções de Laponita®. Além disso, os trabalhos disponíveis apresentam diferentes técnicas de formulação, composição e metodologia experimental. Portanto, não há relatos de uma pesquisa de avaliação completa de uma solução de Laponita® que leve em consideração diferentes testes para uma mesma técnica de formulação, composição e metodologia experimental.

2.3 Tensão Limite de Escoamento

Há muito tempo ocorre uma grande discussão na literatura sobre tensão limite de escoamento e até hoje é o critério de escoamento mais estudado e adotado no meio científico, sendo que sua definição ainda hoje recebe novos atributos. Sendo assim, a definição adotada para a tensão limite de escoamento é a mínima tensão necessária para que um material comece a escoar (BALMFORTH et al., 2014).

Em seu artigo, Barnes (1999) apresentou de forma detalhada a evolução dos estudos da TLE nos fluidos. Foram Schwedoff e Bingham que trouxeram para os fluidos o conceito de TLE no início do século XX, a partir dos conceitos já bem definidos do escoamento de metais. Além disso, a bastante conhecida equação de Bingham prevê uma tensão mínima a ser superada antes do fluido escoar com comportamento puramente viscoso. A Equação 4 expressa o que Bingham propôs, onde τ_0^B e μ_p representa, respectivamente, a TLE e a viscosidade constante para esse modelo. Entretanto, o cientista sabia que seu modelo não era representativo o suficiente com relação à região entre os estados gelificado e viscoso dos fluidos pseudoplásticos, que trata essa transição de forma pontual.

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0^B + \mu_p \dot{\gamma} & |\tau| > |\tau_0^B| \\ \dot{\gamma} &= 0 & |\tau| < |\tau_0^B| \end{aligned} \quad (4)$$

Barnes e Walters (1985) afirmaram que as melhorias na capacidade de medição em instrumento com taxas de deformação bastante baixas, em patamares de até 10^{-6} s^{-1} , permitem contestar a existência de uma tensão limite de escoamento. Os autores concluem que em taxas de deformação baixas não existe uma TLE, mas uma viscosidade alta e finita, ou seja, o material não estaria rígido, mas sim escoando muito lentamente. Em um trabalho seguinte, Barnes et al. (1989) apresentaram experimentos que atestam os conceitos apresentados por Barnes e Walters. Esse trabalho encorajou outros estudos na área e acabou resultando em uma série de novas constatações.

Nguyen e Boger (1992) afirmaram que mesmo com as melhoras nas técnicas de medição para a caracterização de materiais viscoplásticos, as características em regime permanente parecem ser bastante afetadas pelo instrumento e tipo de teste

aplicado. Os autores recomendam testes oscilatórios para avaliar o comportamento de deformação e escoamento de fluidos dessa natureza e comentam sobre a utilidade da TLE nos projetos de engenharia, que é bastante aceita.

Tanner (2000) mencionou novamente a utilidade dos modelos que preveem uma tensão mínima para o escoamento e enfatiza a validade para taxas de deformações relativamente altas. Esses modelos de bi-viscosidade e Herschel-Bulkley, resultam em caracterizações satisfatórias para escoamentos simples.

Cheng (1986) e Deshpande et al. (2010) trouxeram como contribuição a dependência do tempo na determinação da TLE. Isso quer dizer, diferentes escalas de tempo do teste podem resultar em diferentes valores para TLE. Fernandes et al. (2017) propuseram uma interessante análise da influência dos tipos de experimentos para determinação da tensão crítica de materiais viscoplásticos. A partir de resultados experimentais, os autores concluíram que os resultados obtidos com diferentes tipos de teste tendem para o mesmo valor quando a escala de tempo do experimento tende ao infinito. Cheng (1986) trouxe experimentos de medição da TLE usando patamares de tensão ou taxas de deformação. Nos ensaios de tensão constante o autor definiu a TLE como aquela que limita os regimes permanentes de taxa de deformação e deformação iguais a zero. Entretanto, não é difícil notar que cada pesquisador adotou tempos e critérios diferentes na consideração de um regime permanente.

Os dois trabalhos citados (CHENG, 1986; DESHPANDE et al., 2010) propuseram uma conclusão contraditória ao afirmar que a TLE é dependente da escala de tempo do teste. A TLE é definida como a mínima tensão necessária para provocar o escoamento do material e, conseqüentemente, qualquer tensão crítica maior do que essa não é a TLE.

2.3.1 Métodos para Medição da Tensão Limite de Escoamento

Dinkgreve et al. (2016) compilaram e executaram uma série de testes para a determinação da TLE em materiais tratados como simples, tais como a solução de carbopol e o gel de cabelo, e um tixotrópico, a emulsão de argila. Os testes realizados pelos autores foram a curva de escoamento, o teste oscilatório com amplitude de tensão, o patamar de taxa de deformação e o teste de fluência.

A curva de escoamento relaciona a tensão resultante em regime permanente quando o material é solicitado a uma taxa de deformação constante. Cada material deve ter sua curva avaliada através da medição de diversos pontos. A Figura 7 ilustra uma curva de escoamento em escala semi logarítmica de um material que apresenta TLE. A partir do gráfico é possível perceber que para baixos valores de taxa de deformação a tensão não varia tanto, tendendo a um valor constante. A intersecção desse patamar com o eixo da tensão indica qual é a TLE para esse tipo de teste. Além disso, os autores concluíram que a melhor equação que descreve os pontos experimentais para os fluidos estudados é a de Herschel-Bulkley.

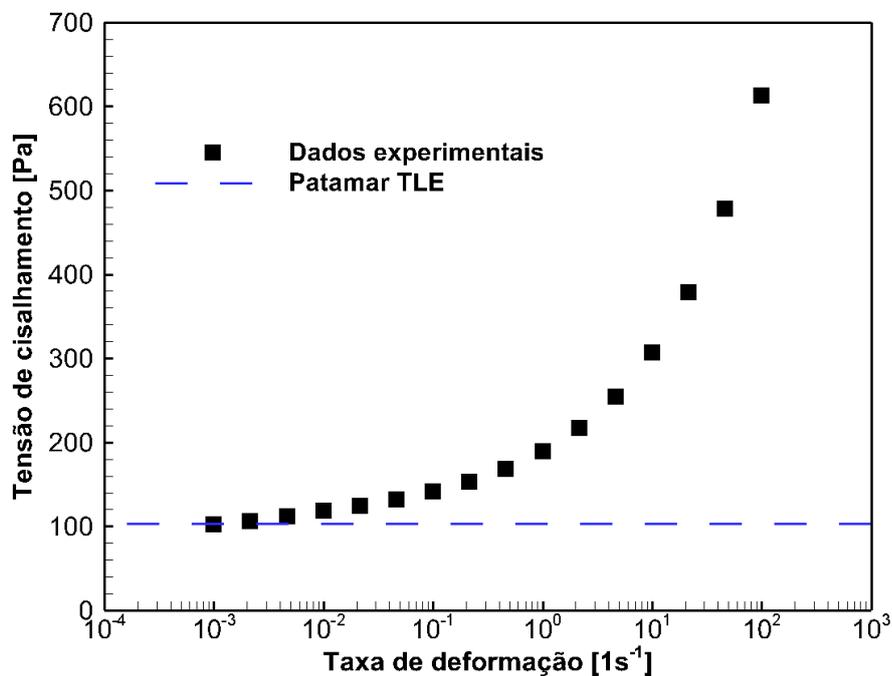


Figura 7 - Exemplo de curva de escoamento com TLE
Fonte: Autoria própria (2017)

Os testes oscilatórios consistem em solicitar o material de forma senoidal, seja através do controle de deformação ou de tensão. A Figura 8 apresenta a deformação imposta e a resposta da tensão de cisalhamento em função do tempo para três materiais distintos: sólido elástico em linha contínua, fluido viscoso em linha tracejada e material viscoelástico em linha pontilhada. A amplitude de tensão e o período são, respectivamente, τ_A e T . A deformação imposta pode ser definida através da Equação 5, sendo ω a frequência, definida pela Equação 6, γ_A a amplitude de deformação e t , o tempo.

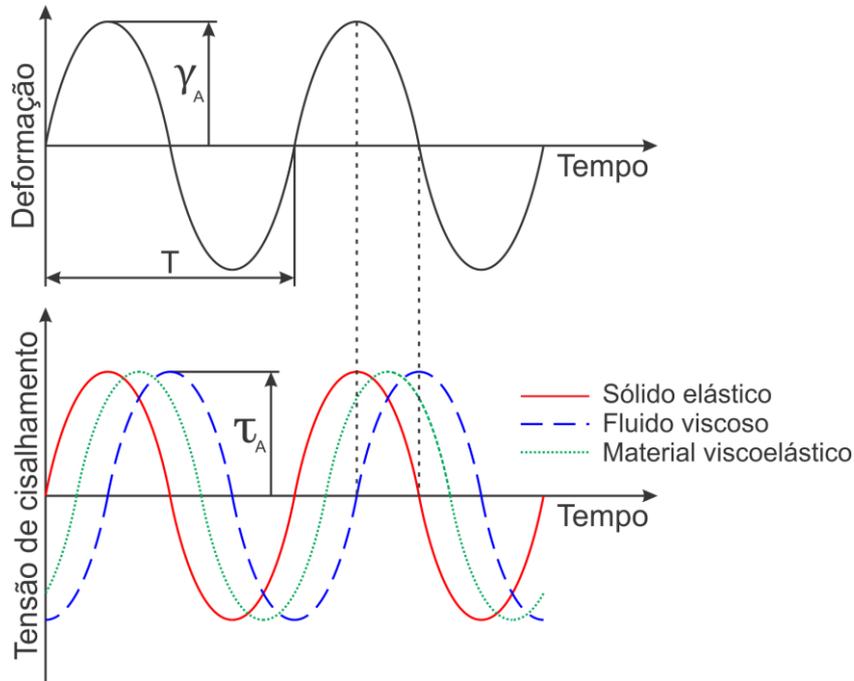


Figura 8 – Representação da imposição de tensão e da resposta em deformação em função do tempo para um teste oscilatório

Fonte: Autoria própria (2017)

$$\gamma(t, \omega) = \gamma_A \text{sen}(\omega t) \quad (5)$$

$$\omega = \frac{1}{T} \quad (6)$$

A resposta de tensão de cisalhamento dada pode ser representada pela Equação 7, sendo τ_A a amplitude de tensão de cisalhamento e δ o ângulo de defasagem. Essa equação também pode ser escrita conforme a Equação 8. Para um sólido elástico perfeito a resposta de tensão está em fase com a imposição de deformação, ou seja, $\delta = 0$. Por outro lado, um fluido puramente viscoso apresenta uma tensão de cisalhamento fora de fase com a deformação imposta em um ângulo $\delta = 90^\circ$. Ou seja, δ , que varia entre zero para uma resposta puramente elástica e 90° para uma resposta puramente viscosa, fornece uma maneira bastante eficiente de quantificar o nível de viscoelasticidade de uma substância (DESHPANDE et al., 2010). Portanto, entre um sólido perfeitamente elástico e um fluido puramente viscoso existe uma série de materiais que compartilham características desses dois extremos, os materiais viscoelásticos.

$$\tau(t, \omega) = \tau_A \sin(\omega t + \delta) \quad (7)$$

$$\tau(t, \omega) = \tau_A \cos(\delta) \sin(\omega t) + \tau_A \sin(\delta) \cos(\omega t) \quad (8)$$

O módulo de armazenamento, G' , e o módulo de dissipação, G'' , são dois importantes módulos para o entendimento desse teste e são definidos pelas Equações 9 e 10, respectivamente. É importante salientar que G' pode ser associado ao primeiro termo da Equação 8, e G'' ao segundo termo.

$$G' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cos(\delta) \quad (9)$$

$$G'' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \sin(\delta) \quad (10)$$

G' e G'' dizem respeito, respectivamente, ao caráter elástico e viscoso do material, ou seja, a energia armazenada durante a deformação e a energia dissipada durante o escoamento. O primeiro está associado à parcela da deformação que está em fase com a tensão, enquanto o segundo está associado à parcela defasada em 90° . Por fim, o módulo complexo, G^* , é definido pelas partes real e imaginária de um número complexo, ou seja, G' e G'' , respectivamente. Sua magnitude é apresentada na Equação 11.

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (11)$$

A informação que essas funções materiais trazem são de fácil assimilação quando se pensa em um material perfeitamente elástico, onde $G^* = G'$ e $G'' = 0$. Isso ocorre porque, como já discutido, esse tipo de material não apresenta parcela viscosa. A recíproca também é verdadeira, $G^* = G''$ e $G' = 0$ caracterizam um fluido puramente viscoso.

Em testes oscilatórios em baixas amplitudes de materiais estruturados G' e G'' são independentes da amplitude imposta, caracterizando a resposta linear, sendo $G' > G''$. A desestruturação do material começa conforme a amplitude de tensão aumenta. Fernandes et al. (2017) comentam que os decréscimos não proporcionais de G' e G'' indicam uma resposta não linear do material e em determinado ponto a intersecção desses dois valores acontece. Essa intersecção, comumente tratada

como ponto de cruzamento, é uma forma muito utilizada para estimar a TLE. Vale ressaltar que Fernandes et al. (2017) mostraram que o valor da tensão de cruzamento é influenciado pela frequência utilizada no teste oscilatório. Mason (1996) e Christopoulou et al. (2009), por outro lado, estimam a TLE a partir da interseção de uma reta horizontal sobre a curva de G' anterior ao escoamento e a curva definida por uma equação de lei de potência sobre a curva de G' posterior ao escoamento, como mostra a Figura 9. Esse método, porém, não é recomendado por Dinkgreve et al. (2016) para estimar a TLE de materiais tixotrópicos, pois o ajuste do comportamento de G' após o escoamento por uma equação de lei de potências possui uma baixa correlação. A Figura 9 exemplifica a evolução de G' e G'' para um teste oscilatório em função da amplitude de tensão ou deformação e indica os pontos de TLE. O círculo aponta o ponto de cruzamento e o quadrado a intersecção entre a linha horizontal e a equação de lei de potências. Ambos os eixos do gráfico foram exemplificados em escala logarítmica, portanto a lei de potência na figura apresenta um formato linear.

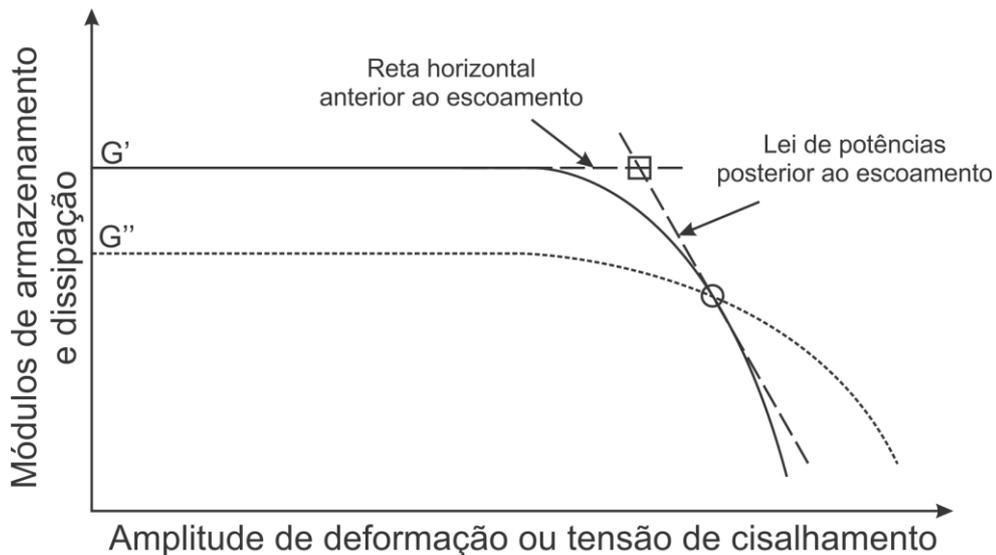


Figura 9 – Representação da evolução de G' e G'' em escala logarítmica para um teste oscilatório em função da amplitude de tensão ou deformação em escala logarítmica

Fonte: Autoria própria (2017)

A solicitação do material com taxas de deformação constantes também foi utilizada para a determinação de uma TLE. Nesses testes a tensão resultante cresce e caracteriza a resposta de um sólido elástico ou viscoelástico, seguido então por

uma transição até o regime permanente que pode, em alguns casos, apresentar um pico de tensão.

A Figura 10 esquematiza a resposta da tensão em função do tempo. Nesse tipo de teste, Dinkgreve et al. (2016) definem três formas de estimar a TLE:

- i. Maior valor de tensão onde a resposta ainda é elástica;
- ii. Máximo valor de tensão obtido; e
- iii. Valor da tensão após atingir o regime permanente (curva de escoamento).

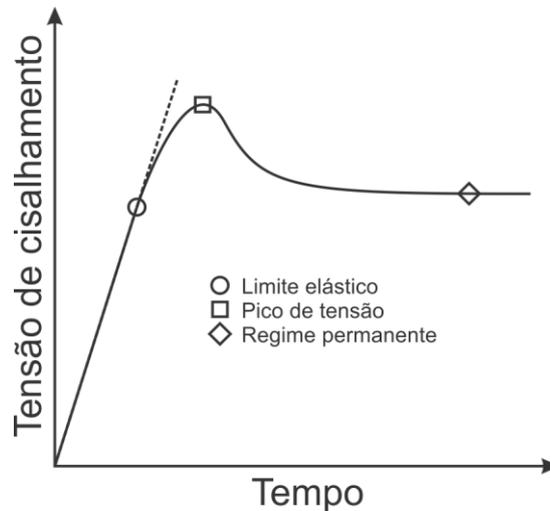


Figura 10 - Resposta típica de tensão em função do tempo para um teste de taxa de deformação constante

Fonte: Autoria própria (2017)

Os testes de fluência consistem na aplicação de patamares constantes de tensão, e na observação da resposta da deformação ao longo do tempo para definir em qual delas o escoamento se inicia, ou seja, a TLE. Os inconvenientes desse tipo de teste são a dependência direta do tempo em que as tensões são aplicadas e também de um prévio conhecimento da faixa em que possivelmente se encontra a TLE.

A Figura 11 representa respostas típicas de deformação em função do tempo para um teste de fluência com tensões acima e abaixo da TLE. Para tensões abaixo da TLE a deformação atingirá rapidamente um valor constante, γ_1 . Para valores de tensão que ultrapassam a TLE a deformação γ_2 varia similarmente à γ_1 nos primeiros instantes, mas a quebra da estrutura ocorre em seguida e a deformação

aumenta continuamente, indicando o escoamento. Portanto, nos testes de fluência, uma faixa de tensões onde a TLE se encontra é obtida e não um valor exato.

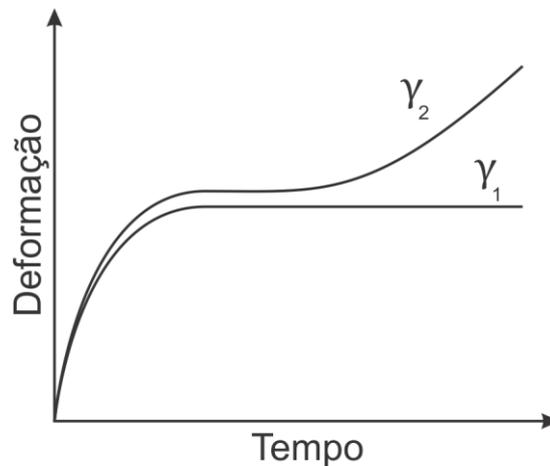


Figura 11 - Respostas típicas de deformação em função do tempo para um teste de fluência

Fonte: Aatoria própria (2017)

2.4 Tixotropia

Mudanças estruturais reversíveis e irreversíveis são causadas por escoamento de dispersões. Essas mudanças dificultam a análise dos efeitos do escoamento na microestrutura do material e de seu comportamento reológico. Por isso, o estudo do escoamento é um desafio para os pesquisadores na área dos materiais coloidais, sendo pouco entendido (MEWIS; WAGNER, 2009).

Tixotropia é um dos tipos de resposta que um material pode ter quando seu comportamento é dependente do tempo. Nesse caso, um material é dito tixotrópico se a sua viscosidade decresce até o regime permanente quando submetido a uma taxa de deformação constante. Além de ter o decréscimo da viscosidade com relação ao tempo, as mudanças causadas na estrutura do material devem ser reversíveis quando a taxa de deformação é reduzida ou nula.

A dependência do tempo, ou também tratada por alguns autores como “memória do fluido”, pode ser também relacionada aos efeitos viscoelásticos como resposta à relaxação de tensão e diferenças na tensão normal. Porém, mesmo que ambos os materiais possuam dependências do tempo, as razões são diferentes. Enquanto o material tixotrópico é dependente do tempo por ter sua viscosidade

variada, o material viscoelástico depende do tempo devido a sua parcela elástica, mas isso não significa que sua viscosidade varie com o tempo.

Outra forma bastante interessante de descrever tixotropia é tomando como base a microestrutura dos materiais. As partículas do material possuem forças atrativas relativamente fracas, o que causa a formação e evolução de uma estrutura mais complexa. Entretanto, as ligações entre essas partículas são fracas o suficiente a ponto de a tensão mecânica imposta ao material ser forte o bastante para quebrar essa estrutura durante o escoamento. Ou seja, as partículas são separadas quando a taxa de deformação aumenta. Uma redução ou anulação da taxa de deformação do material irá provocar uma parcial ou total reestruturação. O grau de reestruturação dependerá da taxa de deformação imposta ao material (MEWIS; WAGNER, 2009).

Tixotropia não é uma característica que pode ser diretamente mensurada. Sua indicação se dá a partir da avaliação da resposta da viscosidade e outras características em função do tempo para variações de parâmetros do escoamento, como, por exemplo, a mudança abrupta na taxa de deformação. A partir disso pode-se atribuir um caráter muito ou pouco tixotrópico ao material.

2.4.1 Métodos para Avaliação da Tixotropia

Mewis e Wagner (2009) apresentam uma série de testes utilizados para a avaliação da tixotropia, indicando metodologias adequadas para a medição. Deve-se ter em mente que tais procedimentos são cheios de dificuldades, já que a presença de particulados ou agregados, o caráter pseudoplástico excessivo e os efeitos do tempo na amostra facilmente introduzem erros na medição. Outros fenômenos que devem ser levados em conta são o escorregamento da amostra, heterogeneidades do cisalhamento, sedimentação, fratura devido ao cisalhamento e irreversibilidades.

Um teste bastante conhecido e introduzido por Green e Weltmann (1943) que pode ser realizado para avaliar a tixotropia de um material consiste em impor duas rampas de taxas de deformação, uma crescente e a outra decrescente. Por exemplo, o material é cisalhado com uma taxa de deformação variada de 0 a 200 s^{-1} seguido pelo processo inverso. A resposta obtida é uma curva ascendente diferente da curva descendente, apresentando assim uma histerese, como o exemplo

ilustrado na Figura 12. Quanto maior a área envolta pela histerese, maior é a dependência do material ao tempo (DESHPANDE, 2010).

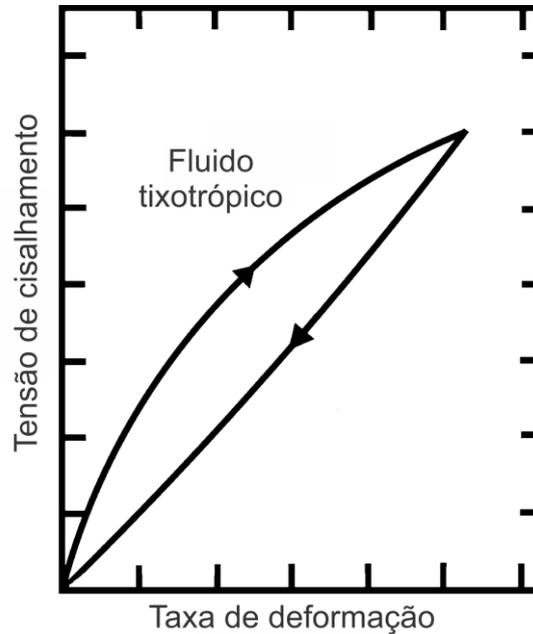


Figura 12 - Representação da resposta de tensão em função da taxa de deformação para um fluido tixotrópico

Fonte: Adaptado de Deshpande et al. (2010)

A área envolta pela histerese pode mudar conforme os parâmetros configurados no teste. A variação da taxa de deformação imposta é um deles, já que um experimento mais lento permitirá com que o material chegue mais próximo ao ponto de regime permanente e as curvas estarão mais próximas uma da outra (DESHPANDE et al., 2010).

Uma grande limitação nesse tipo de teste como ferramenta de caracterização da tixotropia é que a taxa de deformação e o tempo estão dependentes entre si. Essa limitação torna o teste menos útil para a análise dos resultados desses dois parâmetros, já que ambos variam ao longo do teste (MEWIS; WAGNER, 2009).

Uma forma de evitar a limitação imposta pelo teste de rampas de taxa de deformação é o de patamares de taxa de deformação ou tensão de cisalhamento sucessivos. Nesse teste, uma série de patamares são impostos até que o regime permanente de cada um deles seja atingido. Dessa forma, a taxa de deformação é independente do tempo, eliminando a limitação do teste anterior. Quando se

aumenta ou diminui repentinamente a taxa de deformação entre os patamares, a resposta transiente da viscosidade subsequente reflete as mudanças na microestrutura sob condições de escoamento bem controladas. Além disso, quando repetido na ordem reversa é possível avaliar a reversibilidade do material. A Figura 13 exemplifica a resposta da tensão em função do tempo para a diversos patamares de taxas de deformação (MEWIS; WAGNER, 2009).

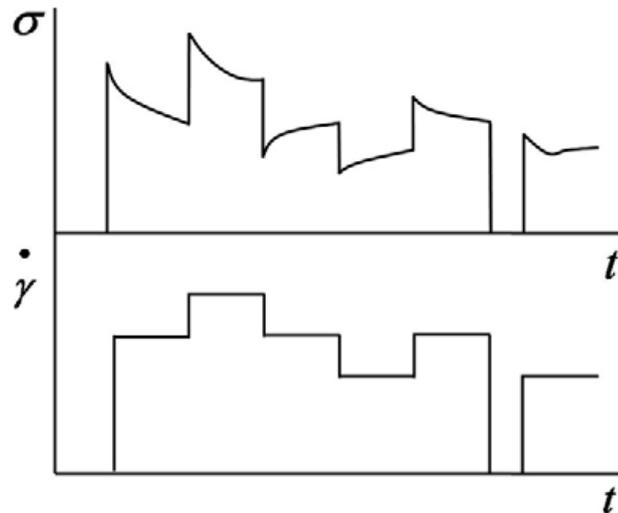


Figura 13 - Representação da resposta de tensão em função do tempo para patamares de taxa de deformação para um fluido tixotrópico

Fonte: Mewis e Wagner (2009)

Um terceiro experimento utilizado na avaliação da tixotropia é a imposição imediata de uma taxa de deformação constante a partir do repouso. A taxa de deformação aplicada resultará em um pico de tensão seguido de um decréscimo gradual da tensão em direção ao regime permanente, como indicado no primeiro patamar da Figura 13. Entretanto, por se tratar de um material tixotrópico, o estado inicial da amostra dependerá do histórico de cisalhamento, que inclui a duração do período de repouso, deformações anteriores ou até mesmo a forma como a amostra foi inserida no reômetro. Em geral recomenda-se para esse teste um pré-cisalhamento seguido de repouso para eliminar efeitos de cisalhamentos anteriores, porém deve-se ter em mente a degradação da amostra e a necessidade de se repetir esse procedimento para cada patamar de taxa de deformação (MEWIS; WAGNER, 2009).

Existe, porém, uma forma de avaliar o processo de recuperação da estrutura do material de forma não-destrutiva através de testes oscilatórios com baixas amplitudes. Essas amplitudes de deformação não somente precisam ser suficientemente pequenas para garantir a permanência no regime linear, mas também que o movimento oscilatório não interfira na cinética da recuperação. O resultado esperado é a evolução de G' e G'' até o regime permanente que podem levar, dependendo do material, dias ou até mesmo semanas para ser atingido (MEWIS; WAGNER, 2009). A Figura 14 representa o desenvolvimento de G' e G'' em função do tempo para o processo de reestruturação.

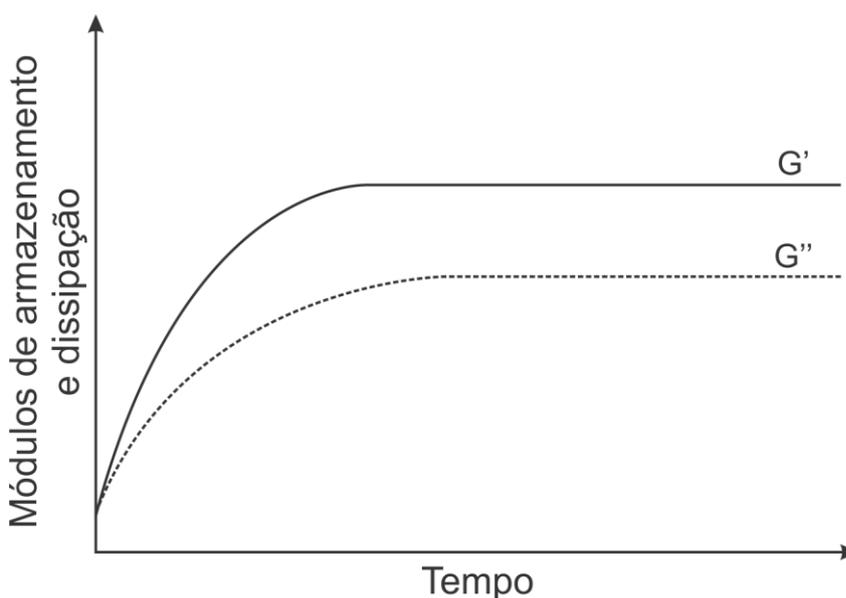


Figura 14 - Representação do desenvolvimento de G' e G'' em função do tempo para o processo de reestruturação

Fonte: Autoria própria (2017)

Entretanto, Putz e Burghilea (2009) relataram testes oscilatórios com carbopol onde, mesmo com amplitude de tensão de cisalhamento dentro do regime de viscoelasticidade linear, o desenvolvimento de G' não atinge o regime permanente para períodos maiores que 30 minutos e não apresenta nenhuma tendência para tal. Os autores justificam esse comportamento no cenário da escala microscópica, onde eles sugerem que a competição entre a recombinação de elementos estruturais sólidos e a quebra do material pela oscilação atrasa a chegada ao regime permanente. Willenbacher (1996) relatou fenômeno similar para uma solução de

Laponita-RD® que, mesmo após 16 dias de análise, G' não apresentou a formação de um patamar constante e possui uma tendência monotônica de crescimento.

2.5 Síntese do Capítulo

Neste capítulo foi apresentada uma introdução à reologia e a classificação de fluidos newtonianos e não newtonianos. As três características que serão analisadas nesse trabalho, tensão limite de escoamento, tixotropia e viscoelasticidade foram detalhadas em conjunto com uma descrição de como pode ser realizado as avaliações experimentais. Além disso, as definições dessas características foram determinadas: tensão limite de escoamento como a mínima tensão capaz de causar o escoamento de um material, e tixotropia como o decréscimo da viscosidade até atingir o regime permanente quando submetido a uma taxa de deformação constante e a posterior recuperação do material quando a solitação é retirada.

3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Este capítulo trata dos procedimentos metodológicos aplicados no desenvolvimento desse trabalho. Primeiramente são apresentados os equipamentos utilizados no estudo e também os materiais para análise: gel de cabelo e solução de Laponita-RD®. Em seguida é descrito quais testes serão aplicados e por quais motivos eles foram escolhidos.

3.1 Materiais e Métodos

O CERNN possui atualmente três reômetros disponíveis, DHR-3 da TA Instruments, Haake Mars III da Thermo Fisher Scientific e MCR 702 da Anton-Paar. Os dois primeiros reômetros citados, Figura 15, possuem seu controle feito através da tensão, mas são capazes de controlar a deformação de forma indireta. Já o último possui controle a partir da deformação, porém não foi utilizado já que sua disponibilidade ocorreu somente próxima ao término desse trabalho. O controle de temperatura é executado por uma placa Peltier. Além disso, banhos térmicos instalados em conjunto com os reômetros auxiliam no controle preciso da temperatura.

O reômetro da TA Instruments do laboratório não dispõe de uma base ranhurada, por isso foi utilizada uma lixa de granulometria 80 fixada à base lisa, com uma fita dupla face. Seth et al. (2012) e Tarhini et al. (2017) recomendaram essa metodologia para evitar o deslizamento de materiais durante a medição.

3.1.1 Gel de Cabelo

A fim de corroborar os resultados de TLE obtidos por Fernandes (2016) e apresentar resultados de um material com baixo caráter tixotrópico, o mesmo material estudado pelo autor foi utilizado, o gel de cabelo Bozanno 4 Extra Forte. O material é encontrado facilmente em farmácias e mercados em uma embalagem transparente com 300 g.

O gel de cabelo dentro da embalagem possui várias bolhas de ar, decorrentes, possivelmente, do método de produção ou de envase. Essas bolhas podem influenciar os resultados dos experimentos reológicos e, para evitar tal influência, a

embalagem foi submetida a um processo de centrifugação a 1400 rpm em uma máquina de lavar roupas por 15 minutos, proposto pelo autor deste trabalho. A Figura 16 apresenta a amostra antes (esquerda) e depois (direita) do processo de centrifugação.



Figura 15 - Reômetros DHR-3 TA Instruments (esquerda) e Haake Mars III Thermo Fisher Scientific (direita)
Fonte: A autoria própria (2017)

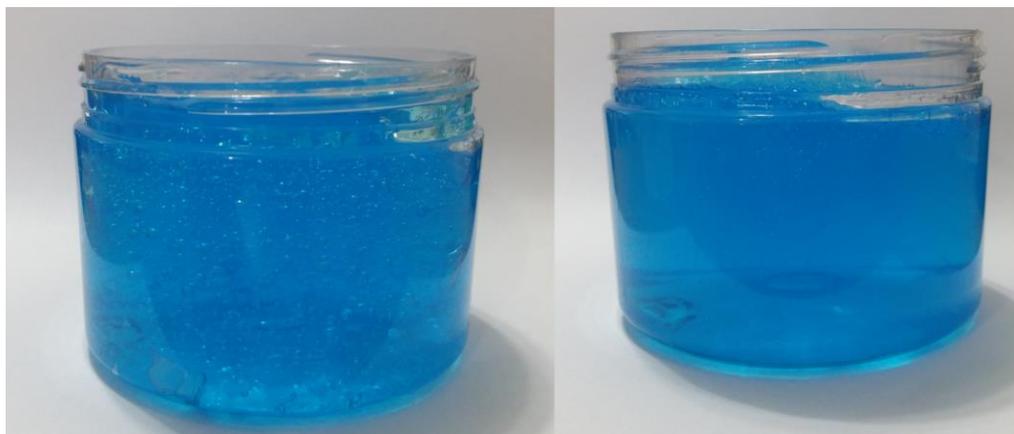


Figura 16 - Gel de cabelo antes (esquerda) e depois (direita) do processo de centrifugação
Fonte: A autoria própria (2017)

Caso o processo de centrifugação não fosse realizado, as bolhas poderiam estar presentes na amostra depositada na base do reômetro e, durante os testes, seriam cisalhadas. Dessa forma, existira uma mistura bifásica e o resultado obtido não representaria uma fase única de gel de cabelo e poderia variar dependendo da quantidade de bolhas de ar. Dessa forma, após a centrifugação, todas as bolhas foram praticamente eliminadas e a amostra ficou muito mais homogênea que antes.

3.1.2 Laponita-RD®

Laponita-RD® é um silicato sintético em camadas patenteado pela empresa BYK Additives and Instruments. Esse material é um aditivo e fabricado a partir de fontes minerais inorgânicas encontradas na natureza. Produtos à base de água, por exemplo cosméticos, produtos de limpeza e tintas, utilizam Laponita-RD® para aumentar a tixotropia da solução e melhorar a estabilidade e o controle da sinérese².

A Figura 17 compara curvas de escoamento para alguns materiais viscoplásticos: carboximetilcelulose (CMC), goma xantana, solução de carbopol e solução de Laponita® (BYK ADDITIVES & INSTRUMENTS, 2014). O autor da figura não traz mais informações sobre as exatas composições desses materiais, porém é relevante a análise da variação de ordens de grandeza entre viscosidade e taxa de deformação. Para as taxas de deformação analisadas, 10^{-4} a 10^3 s⁻¹, a viscosidade da Laponita® varia em um pouco mais de sete ordens de grandeza, 10^7 a 10^0 P⁽³⁾, enquanto a viscosidade dos demais fluidos variam em média três ordens de grandeza, 10^5 a 10^2 P. A alta variação da viscosidade em função da taxa de deformação é o que permite aos produtos que utilizam a Laponita® como aditivo uma boa consistência quando em repouso ou baixas taxas de deformação, e alta facilidade de espalhamento em altas taxas de deformação.

A Laponita-RD® é vendida na forma de pó branco e deve ser misturado à água e receber agitação contínua por um determinado tempo. O fabricante indica que água de torneira ou deionizada podem ser utilizadas para a formulação. Entretanto, água de torneira resulta em um gel altamente tixotrópico, enquanto água deionizada

² Expulsão gradativa do material líquido base da solução devido a contração da estrutura gelificada. Esse processo pode ser visto também em alimentos, por exemplo, na formação de uma fase líquida sobre o iogurte quando deixado em repouso.

³ Poise é a unidade para viscosidade dinâmica no sistema CGS de unidades. Seu valor análogo para o SI é 1 Pa.s = 10 P.

resulta em uma solução tixotrópica com baixa viscosidade (BYK ADDITIVES & INSTRUMENTS, 2014).

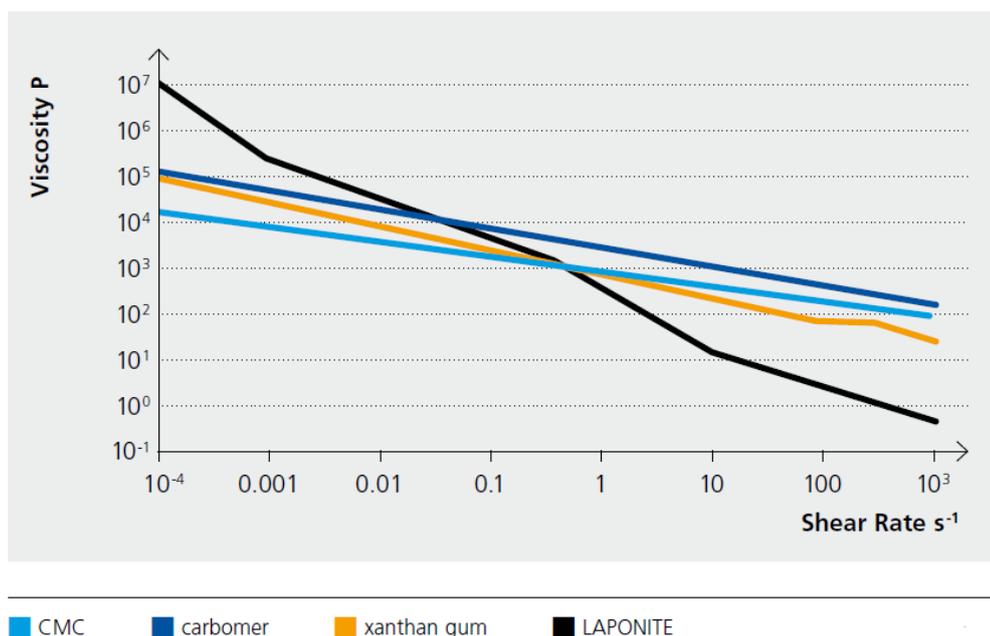


Figura 17 - Curva de escoamento para quatro materiais viscoplásticos
Fonte: BYK Additives & Instruments (2014)

Para facilitar a metodologia de formulação da Laponita-RD® e obter uma solução com expressiva tixotropia, água de torneira foi usada para a formulação de uma solução com 2 % em massa. O processo da formulação da Laponita-RD® utilizada neste trabalho e sugerida pelo fabricante seguiu as seguintes etapas:

- i. Adiciona-se a quantidade de água de torneira necessária em um frasco e mede-se sua massa utilizando uma balança (faixa de medição de 20 – 12000 g e precisão de 0,1 g);
- ii. Inicia-se a agitação da água com o auxílio de uma base magnética a alta rotação, por exemplo, 1500 rpm, ou até haver a formação de um vórtice;
- iii. Adiciona-se gradualmente a quantidade de Laponita-RD® necessária para a amostra. Este processo deve ser executado entre 10 e 30 s; e
- iv. Mantem-se sob agitação por 30 minutos, de forma que a solução fique homogênea.

A Figura 18 apresenta três estágios na formulação da Laponita-RD®: (a) agitação com formação do vórtice em água de torneira a uma velocidade de aproximadamente 1500 rpm; (b) mostra a aparência esbranquiçada instantes após a adição da quantidade necessária de Laponita-RD®; e (c) a aparência próxima ao fim do processo, menos esbranquiçada, indicando uma maior hidratação dos silicatos. O frasco foi fechado com uma tampa após a adição da Laponita-RD® para evitar possíveis perdas de material por evaporação ou respingos devido à alta velocidade de agitação.

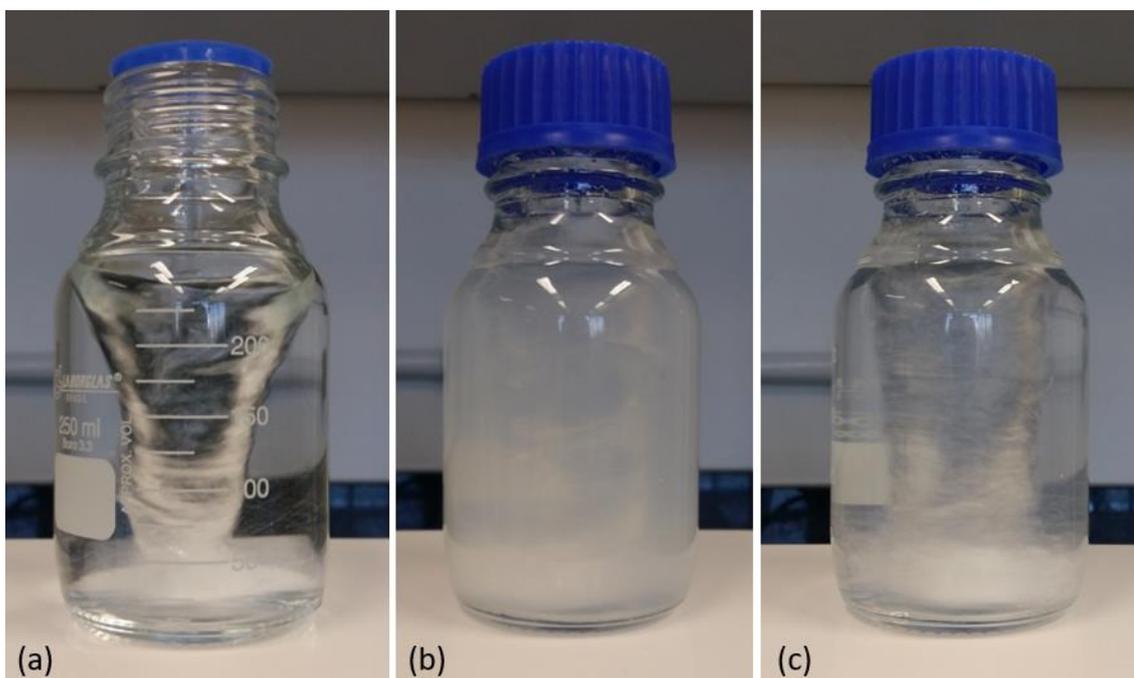


Figura 18 - Etapas da formulação da Laponita-RD®

Fonte: Autoria própria (2017)

O processo de centrifugação para a solução de Laponita-RD® não foi necessário. As bolhas geradas no processo sumiram em dois dias, o que dá indícios que a estrutura do material não é forte o suficiente para enclausurar as bolhas.

3.2 Metodologia

Em geral, testes reológicos devem seguir procedimentos padrões executados antes dos experimentos. Assim, evita-se que diferenças nos resultados possam ser decorrentes da forma de se preparar os testes.

Todos os experimentos foram realizados a uma temperatura constante de 25 °C e a amostra foi protegida com a capa protetora disponível em cada um dos reômetros. Esta proteção, plástica ou metálica, preserva a amostra contra descaracterização devido ao vento, poeira e evaporação. Ademais, um óleo de baixa viscosidade foi utilizado para vedar as superfícies de contato da capa protetora, criando assim uma atmosfera saturada dentro do ambiente confinado.

Os cuidados em calibrar a inércia das geometrias, nivelar os reômetros e configurar a posição zero das geometrias foram sempre feitos quando uma nova amostra era avaliada.

3.2.1 Curva de Escoamento

As curvas de escoamento apresentam a resposta da tensão em função da taxa de deformação em regime permanente e é considerado um método clássico para determinar a TLE. A extrapolação direta da tensão quando a taxa de deformação tende a zero através de equações de ajuste, por exemplo, Herschel-Bulkley, resulta na TLE (DINKGREVE et al. 2016).

Esses experimentos foram realizados nos materiais analisados para valores logaritmicamente distribuídos dentro da faixa de taxa de deformação de 10^{-3} a 1000 s^{-1} . Para cada uma das taxas de deformação foi esperado tempo suficiente para que a tensão resultante atingisse o regime permanente. Ambos os materiais analisados foram cisalhados das maiores para as menores taxas de deformação.

3.2.2 Teste de Fluência

Os testes de fluência foram definidos por Dinkgreve et al. (2016) como o meio definitivo para medir a TLE. A deformação deve atingir um valor constante para tensões abaixo da TLE e crescer para tensões acima da TLE. Entretanto, para a configuração desse teste é necessário um conhecimento prévio da faixa de tensão que a TLE se encontra.

Os patamares de tensão para esses testes foram escolhidos a partir do valor da tensão crítica encontrada na curva de escoamento. Escolheu-se valores acima e abaixo desse valor igualmente espaçados e o tempo de permanência em cada um desses patamares de tensão foi de 30 minutos.

3.2.3 Rampa de Tensão de Cisalhamento

Teste de rampa de tensão de cisalhamento também pode ser usado para determinar a TLE. Nesse experimento a deformação é avaliada em função da tensão de cisalhamento que cresce constantemente. Para valores de tensão menores que a TLE a deformação permanecerá na região predominantemente elástica. Assim que a tensão se aproxima da tensão crítica, a deformação cresce abruptamente, indicando a quebra do material (ANDRADE et al., 2015).

Esses testes varreram as taxas de tensão de 1 a 10 Pa/min até que uma resposta de deformação mínima de 100 fosse atingida. Dessa forma, havia a garantia de que o material efetivamente iria ter sua estrutura quebrada e, a partir da região de inflexão da curva, determinar a tensão crítica.

3.2.4 Teste Oscilatório

Os testes oscilatórios também foram usados para avaliar a tensão crítica configurados em função da variação de dois parâmetros: frequência, ω , e variação da amplitude de tensão, $\dot{\tau}_A$. As frequências utilizadas foram 0,1 e 1 Hz e as $\dot{\tau}_A$ foram 1 e 10 Pa/min. Os valores de frequência e taxa de amplitude de tensão foram selecionados com diferença de uma ordem de grandeza. Além disso, a definição da variação da amplitude de tensão foi baseada no conhecimento prévio da ordem de grandeza da tensão crítica. Por exemplo, sabendo-se que a tensão crítica está na ordem de 10 Pa, uma variação da amplitude de tensão de 1 Pa/min atinge a tensão crítica em 10 minutos e uma variação de 10 Pa/min em 1 minuto. Determinar uma variação muito lenta acarretaria em um teste mais longo e uma possível degradação da amostra, enquanto um teste muito rápido poderia não conseguir medir pontos suficientes antes da quebra para a determinação do ponto de cruzamento de G' e G'' .

O valor da TLE para esse tipo de teste foi obtido a partir do ponto de cruzamento entre G' e G'' , calculado pelo *software* do próprio reômetro. Vale lembrar que Dinkgreve et al. (2016) sugere que a frequência aplicada no teste influencie o resultado da TLE e Fernandes (2016) mostra que maiores frequência resultam em maiores valores para a TLE.

O conceito de $\dot{\tau}_A$ pode ser exemplificado através da Figura 19, sendo T o período, $\dot{\tau}_{A,1}$ e $\dot{\tau}_{A,2}$ taxas de amplitude de tensão e $\tau_{A,1}$ e $\tau_{A,2}$ amplitudes de tensão que variam em função do tempo. A linha contínua possui uma inclinação maior que a linha tracejada, ou seja, $\dot{\tau}_{A,1} > \dot{\tau}_{A,2}$. O controle da taxa de amplitude de tensão ocorre a partir do incremento que a amplitude de tensão recebe para cada ciclo oscilatório.

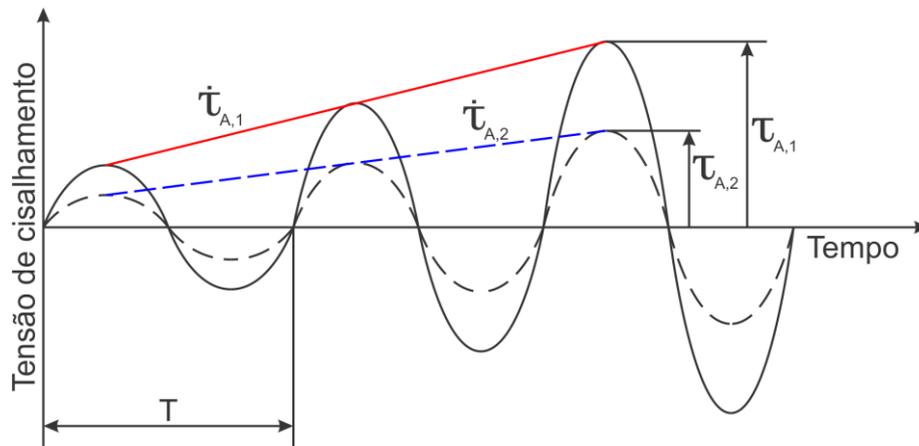


Figura 19 - Esquemática da taxa de amplitude de tensão
Fonte: Autoria própria (2017)

3.2.5 Rampa de Taxa de Deformação

Os experimentos de subida e descida de rampa de taxa de deformação, também conhecido como técnica da histerese, foi introduzida por Green e Weltmann (1943). Esse teste é bastante conhecido para avaliar o grau tixotrópico de um material, pois, diferentemente de um material não tixotrópico, as curvas de subida e descida não são coincidentes. A formação de uma histerese por essas curvas caracteriza um material tixotrópico devido ao atraso da tensão em função da taxa de deformação imposta (MEWIS e WAGNER, 2009).

Esses experimentos varreram valores de 0 a 200 s^{-1} em 200 s de forma crescente e decrescente, respectivamente, nesse trabalho. Tal configuração resultou em uma variação da taxa de deformação $\dot{\gamma} = 1 s^{-1}$. É importante ressaltar que não houve nenhum processo de pré-cisalhamento das amostras nesse teste, que foi iniciando a partir do repouso.

3.2.6 Patamares de Taxa de Deformação

Os testes de patamares de taxa de deformação, assim como os de rampa de taxa de deformação, permitem avaliar a característica tixotrópica do material. As mudanças rápidas de taxa de deformação refletem as mudanças na microestrutura sob condições de escoamento bem definidas e conhecidas (MEWIS e WAGNER, 2009).

Os experimentos avaliaram a resposta da viscosidade para taxas com diferença de uma ordem de grandeza entre elas: 0,1; 1 e 10 s⁻¹. A duração de cada patamar também foi variada no teste: 300, 500 e 700 s.

4 RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados reológicos finais obtidos para o gel de cabelo e para a solução de Laponita-RD® para analisar as características de tensão crítica e tixotropia.

4.1 Gel de Cabelo

A curva de escoamento para o gel de cabelo foi obtida no reômetro DHR-3 com a utilização de placas paralelas ranhuradas, diâmetro 34,993 mm, e espaçamento de 1 mm, como mostra a Figura 20. O espaçamento entre as placas é recomendado estar entre 0,3 e 3 mm para evitar erros (SCHRAMM, 2006) e foi o mesmo aplicado em trabalhos semelhantes (FERNANDES, 2016). A configuração descrita foi usada em todos os testes com gel de cabelo. A Figura 21 apresenta os resultados experimentais coletados de tensão de cisalhamento em regime permanente em função da taxa de deformação. Esses pontos foram corrigidos conforme a correção proposta por Weissenberg-Rabinovitch para placas paralelas, ajustados através da equação de Herschel-Bulkley cujo resultado é mostrado em linha tracejada.

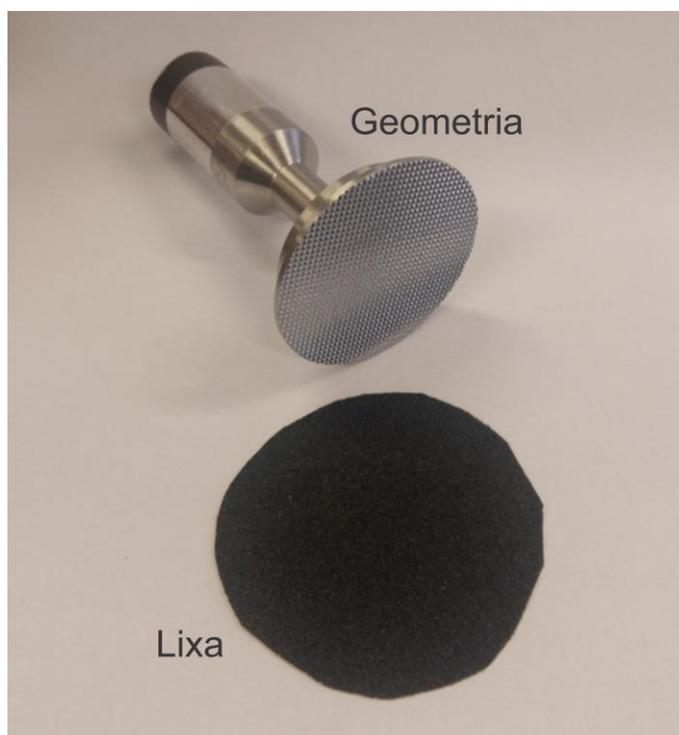


Figura 20 - Placas paralelas ranhuradas para o reômetro DHR-3
Fonte: Autoria própria (2017)

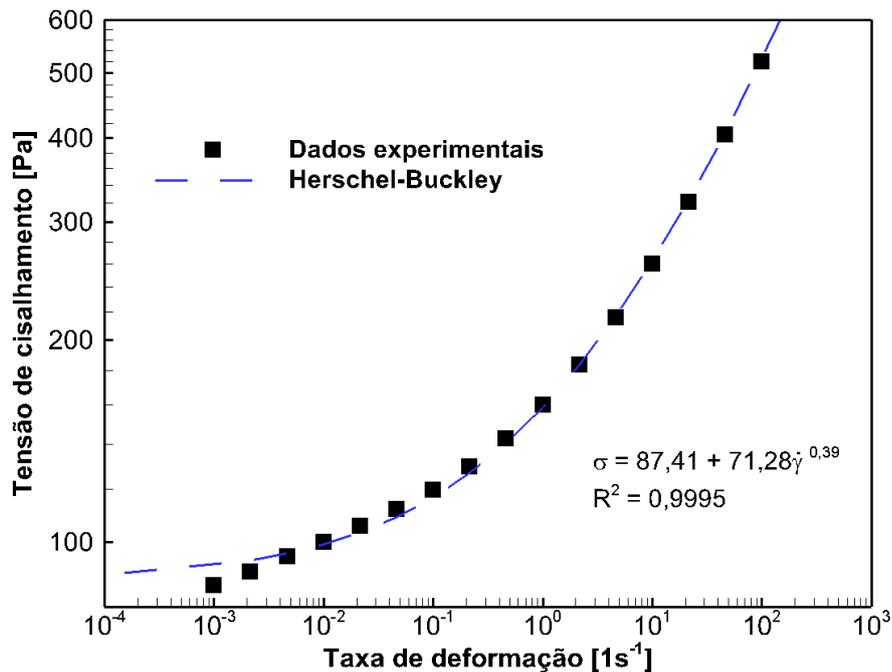


Figura 21 - Curva de escoamento para o gel de cabelo e ajuste dos pontos experimentais para a equação de Herschel-Buckley

Fonte: Autoria própria (2017)

A correção de Weissenberg-Rabinovitch tem o objetivo de ajustar a tensão medida para a “verdadeira”. Quando um fluido é cisalhado com geometria placas paralelas a taxa de deformação varia linearmente com o raio da geometria. Ou seja, o perfil de velocidade não é uniforme ao longo do raio da geometria. Dessa forma, os reologistas que deram nome a correção introduziram a Equação 12, na qual τ_v é a tensão “verdadeira” após a correção, τ a tensão medida e n o índice de consistência do fluido na equação de Herschel-Bulkley ajustada anteriormente com os pontos medidos.

$$\tau_v = \tau \frac{3+n}{4} \quad (12)$$

A equação correspondente ao ajuste dado pela equação de Herschel-Bulkley apresenta um coeficiente de determinação próximo a um, 0,9995, e a tensão crítica equivalente encontrada foi de 87,4 Pa.

O valor desta mesma tensão crítica obtida por Fernandes (2016) foi de 111,5 Pa. A diferença entre os valores pode ser explicada pela diferença do lote de fabricação do gel de cabelo ou então a inexistência de bolhas na amostra devido a

centrifugação preliminar. De fato, heterogeneidades devido a bolhas de ar não permitem que o fluido seja cisalhado de forma homogênea, o que torna as medições dependentes do tamanho dessas bolhas (BALMFORTH et al., 2014).

Fernandes (2016) utilizou placas planas ranhuradas para taxas de deformação abaixo de 1 s^{-1} e placas planas lisas para taxas de deformação maiores que 1 s^{-1} . De acordo com o autor, baixas taxas de deformação podem resultar deslizamentos expressivos com o uso de geometrias lisas, enquanto que a altas taxas escoamentos secundários podem ocorrer nos sulcos das geometrias ranhuradas. Entretanto, resultados das curvas de escoamento para as geometrias placas paralelas lisas e ranhuradas não apresentaram diferenças significativas que justificassem a utilização de geometrias diferentes dependendo da ordem de grandeza da taxa de deformação imposta. Diferenças entre esses experimentos realizados nesse trabalho e no de Fernandes (2016) são uma amostra mais homogênea resultante do processo de centrifugação e lotes da amostra.

A partir do valor da tensão crítica obtido da curva de escoamento do gel de cabelo, os testes de fluência varreram tensões próximas ao valor de 87,4 Pa, variando de 60 a 120 Pa em intervalos igualmente espaçados de 10 Pa. Esses testes foram realizados com permanência de 30 minutos em cada um dos patamares de tensão. A Figura 22 apresenta a deformação e a taxa de deformação em função do tempo para cada um dos patamares de tensão aplicados no teste de fluência. Percebe-se que para cada um dos patamares com tensões abaixo de 100 Pa a deformação permanece praticamente constante, sempre com uma deformação inferior a 0,7 para o tempo do teste. A partir de uma tensão de 100 Pa, o aumento da deformação fica bastante explícito e o mesmo ocorre para as tensões seguintes. Dessa forma, para a escala de tempo adotada, a tensão capaz de provocar a desestruturação do gel de cabelo e causar o escoamento é 100 Pa.

Com relação à taxa de deformação, seu valor tende a diminuir cada vez mais para tensões iguais ou menores que 90 Pa, indicando uma forte propensão do material permanecer estacionário. Para valores de tensão acima de 90 Pa a tensão imposta é suficientemente grande para quebrar a estrutura do material, portanto, a taxa de deformação tende para um valor constante diferente de zero, o que caracteriza o escoamento em regime permanente.

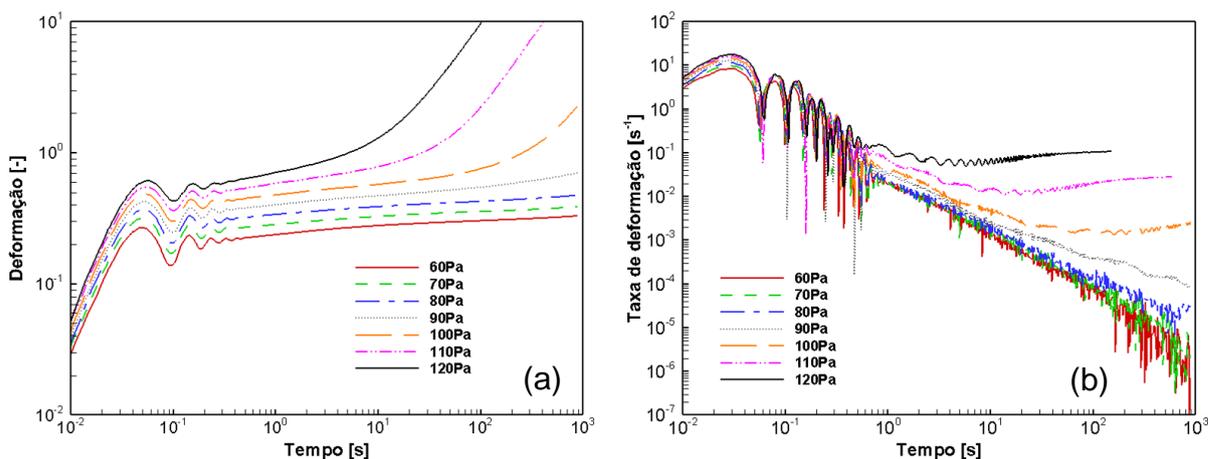


Figura 22 - Deformação (a) e taxa de deformação (b) em função do tempo para os testes de fluência com gel de cabelo

Fonte: A autoria própria (2017)

Os resultados de deformação e taxa de deformação em função da tensão de cisalhamento para os testes com taxa de tensão de 1 e 10 Pa/min são apresentados na Figura 23.

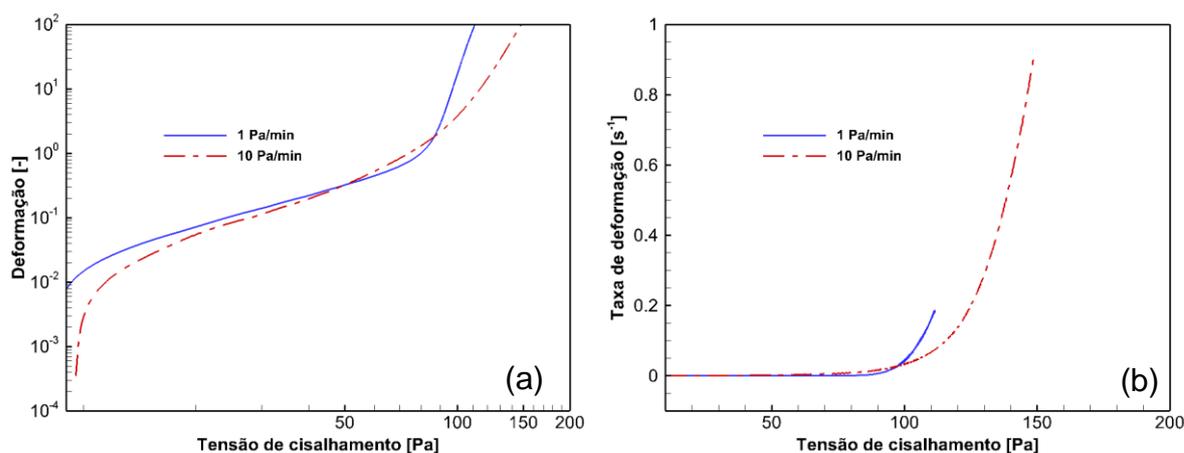


Figura 23 – Deformação (a) e taxa de deformação (b) em função da tensão para os testes de rampa de tensão de cisalhamento com gel de cabelo

Fonte: A autoria própria (2017)

Em baixas tensões, região predominantemente elástica, o material apresenta valores de deformação bastante baixos e sua taxa de deformação é praticamente nula. Em determinado ponto, a estrutura do material colapsa e a deformação e a taxa aumentam abruptamente. O ponto de escoamento, portanto, foi medido através do cruzamento de duas retas próximas à região de inflexão da curva de deformação. A retas foram traçadas sobre os pontos imediatamente anteriores e posteriores a

essa região e o valor correspondente à tensão crítica para 1 Pa/min foi 83,7 Pa e para 10 Pa/min foi 89,6 Pa. Assim como relatado por Andrade et al. (2015), maiores taxas de tensão resultaram em maiores tensões críticas. Uma possível explicação reside no tempo do teste, ou seja, dependência com relação ao tempo.

Nas varreduras oscilatórias de amplitudes de tensão duas variáveis foram analisadas: a taxa de amplitude de tensão e a frequência. Foram realizados experimentos com taxas de amplitude de tensão de 1 e 10 Pa/min e com frequências de 0,1 e 1 Hz. A Figura 24 mostra a variação de G' e G'' em função da amplitude de tensão para uma taxa de amplitude de tensão de 1 Pa/min e frequência de 0,1 Hz. Nos primeiros instantes do teste, o material encontra-se bastante estruturado, com G' muito superior a G'' , o que indica um caráter bastante elástico. Conforme ocorre o acréscimo da amplitude de tensão, o material começa a se desestruturar até que ocorre o cruzamento de G' e G'' . Utilizando este critério de escoamento, a tensão crítica para essa combinação de taxa de amplitude de tensão e frequência é aproximadamente 145 Pa.

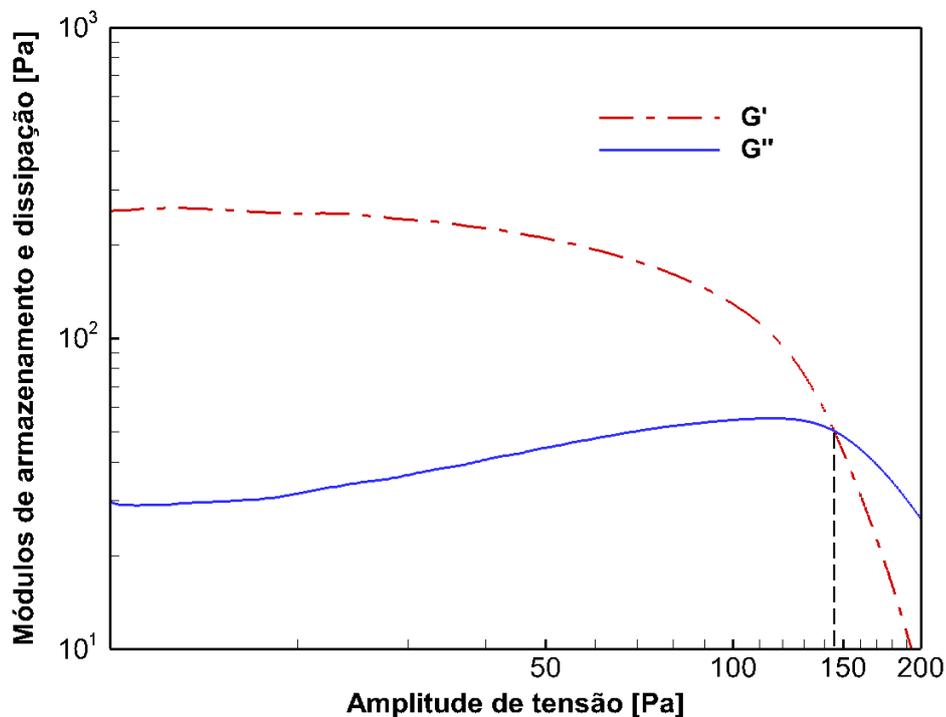


Figura 24 - Módulos de armazenamento e dissipação em função da amplitude de tensão para o teste oscilatório com taxa de amplitude de tensão de 1 Pa/min e frequência de 0,1 Hz com gel de cabelo

Fonte: Autoria própria (2017)

As demais combinações de frequência e taxa de amplitude de tensão foram analisadas e as tensões críticas obtidas são apresentadas na Figura 25.

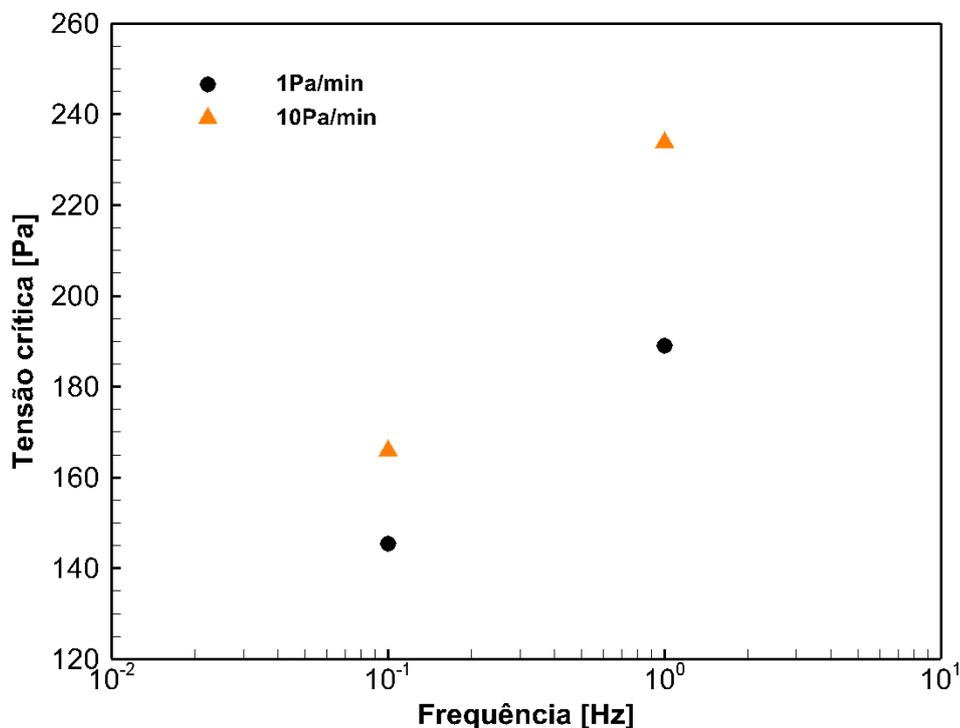


Figura 25 - Tensão crítica em função da frequência para os testes de varredura oscilatória com taxa de amplitude de tensão com gel de cabelo

Fonte: Autoria própria (2017)

Nos experimentos desse trabalho, a taxa de amplitude de tensão foi controlada e observou-se que quanto maior é seu valor, maior a tensão crítica resultante. Assim, pode-se concluir que quanto maior é a intensidade da taxa de amplitude de tensão e da frequência, maiores são as tensões críticas obtidas para este tipo de teste.

Fernandes et al. (2017) realizaram testes oscilatórios com varredura de amplitude de tensão (0,01 a 1000 Pa) com 12 diferentes frequências e uma quantidade fixa de ciclos para cada teste, 250. Uma quantidade fixa de ciclos disposta entre uma faixa fixa de amplitudes de tensão resulta em incrementos iguais (amplitudes de tensão) entre os testes. Entretanto, diferentes frequências resultam, conseqüentemente, em intervalos diferentes entre esses incrementos de tensão. Ou seja, com essas configurações, a taxa de amplitude de tensão varia dependendo da frequência aplicada. Portanto, Fernandes et al. (2017) avaliou a influência da

frequência e da amplitude de tensão, porém não o efeito da taxa de amplitude de tensão. Esse projeto, por outro lado, avalia também a influência da taxa de amplitude de tensão.

O resultado obtido por Fernandes et al. (2017) foi que a tensão crítica para o ponto de cruzamento aumenta diretamente com a frequência do teste, o que também foi observado neste trabalho. Outra conclusão que pode ser inferida é de que não existe a influência da quebra do material por fadiga⁴. Quebras de estruturas gelificadas em testes oscilatórios decorrentes de fadiga já foram relatadas na literatura, como por exemplo por Perge et al. (2014) para um gel coloidal e por Tinsley et al. (2009) para géis parafínicos. Porém, para o material analisado, baixas frequências, o que implica em uma menor quantidade de ciclos, resultaram em tensões críticas menores. Se a quebra fosse decorrente de um processo de fadiga, uma maior quantidade de ciclos implicaria em uma menor tensão crítica.

O experimento de rampa de taxa de deformação varreu a faixa de 0 a 200 s⁻¹ em 200 s. Este teste, tipicamente aplicado para definir o nível de tixotropia do material, consiste em aplicar duas rampas de taxa de deformação seguidas, uma ascendente e outra descendente. A histerese formada pelas duas curvas traz indícios sobre a tixotropia do fluido (MEWIS; WAGNER, 2009). As duas etapas do experimento, a primeira com $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-2}$, tratada como subida, e a segunda com $\dot{\gamma} = -1 \text{ s}^{-2}$, tratada como descida, são apresentadas na Figura 26, em linha contínua e linha traço-ponto, respectivamente. Como esperado para o gel de cabelo, as duas curvas são bastante similares, o que justifica uma baixa dependência do tempo para atingir o regime permanente para a variação da taxa de deformação aplicada.

A fim de quantificar o nível de tixotropia desse fluido, a diferença entre as áreas sobre as curvas foi calculada com o *software* Trios e o resultado foi 2209,1 Pa.s. Esse valor representa apenas 2,25 % da área da curva de subida. Portanto, assim como já relatado por Putz e Burghelea (2009), o gel de cabelo apresenta apenas um pequeno carácter tixotrópico, se é que as diferenças não se devam a incertezas de medição.

⁴ Ruptura progressiva de materiais sujeitos a ciclos repetidos de tensão ou deformação.

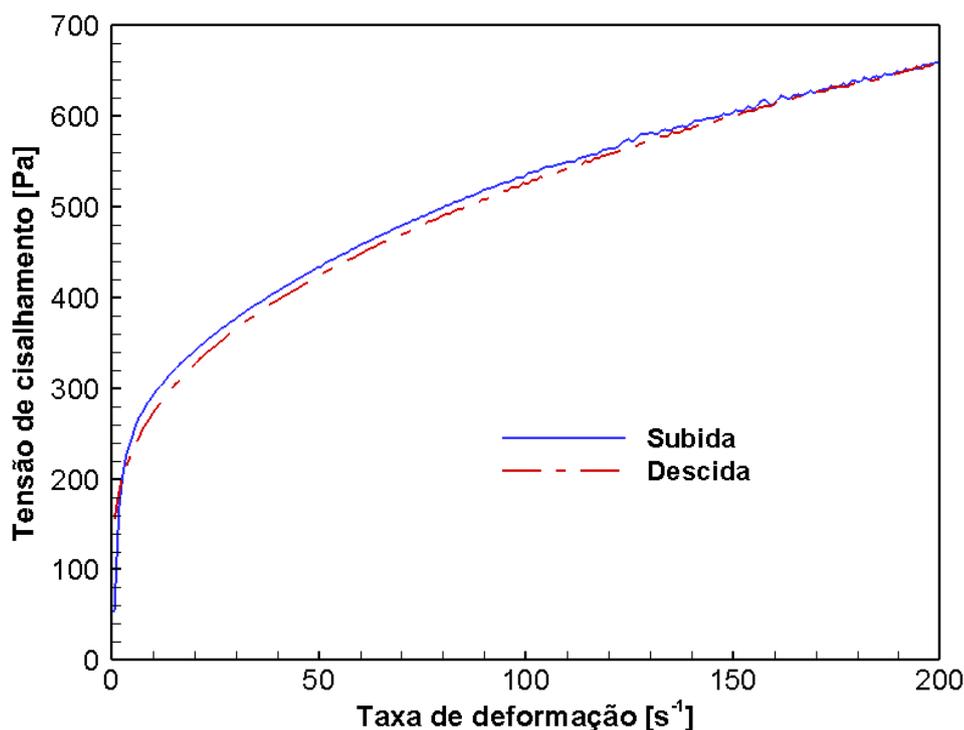


Figura 26 - Tensão em função da taxa de deformação para os testes de rampa de taxa de deformação com gel de cabelo

Fonte: Aatoria própria (2017)

4.2 Solução de Laponita-RD®

A solução de Laponita-RD® com concentração de 2 % em água de torneira foi inicialmente testada com a geometria placas paralelas ranhuradas no reômetro DHR-3 e com espaçamento de 1 mm. Entretanto, percebeu-se já nos primeiros testes que a lixa utilizada na base do reômetro absorvia significativamente uma quantidade de amostra do material, fato não observado nas amostras de gel de cabelo. Ou seja, a variação do volume de amostra durante o experimento provocava erros significativos nos resultados. Por isso, os resultados apresentados para a solução de Laponita-RD® foram todos obtidos com a geometria placas paralelas ranhuradas, espaçamento de 1 mm, no reômetro Haake Mars III. A geometria cilindros coaxiais com espaçamento duplo também foi utilizada para a curva de escoamento. Ambas as geometrias citadas são apresentadas na Figura 27.

A curva de escoamento para a solução de Laponita-RD® foi medida e apresentada na Figura 28. Em quadrados são apresentados os pontos experimentais médios obtidos e em linhas o ajuste conforme a equação de Herschel-

Bulkley. As barras indicam o erro padrão decorrente das duas medições realizadas com cada geometria. Além disso, os pontos obtidos com a geometria placas paralelas ranhuradas foram corrigidos conforme a correção de Weissenberg-Rabinovitch.



Figura 27 - Cilindros coaxiais com espaçamento duplo (esquerda) e placas paralelas ranhuradas (direita) para o reômetro Haake Mars III

Fonte: Autoria própria (2017)

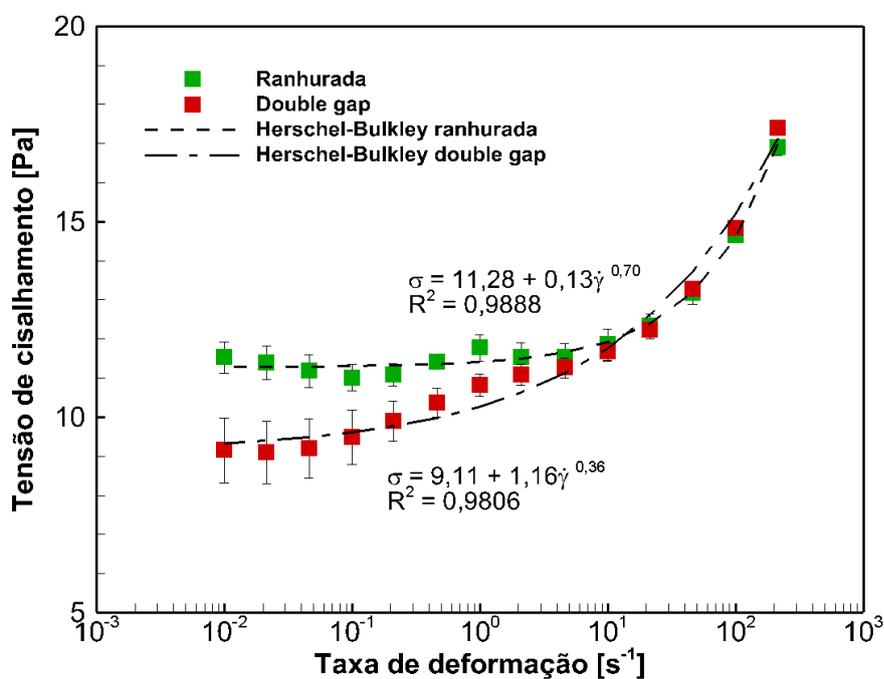


Figura 28 - Curva de escoamento para a solução de Laponita-RD® e ajuste dos pontos experimentais para o modelo de Herschel-Bulkley

Fonte: Autoria própria (2017)

O procedimento avaliou 14 taxas de deformação logaritmicamente distribuídas na faixa de 10^{-2} a 216 s^{-1} . A varredura ocorreu das maiores para as menores taxas de deformação e o tempo de cisalhamento em cada patamar foi de 700 s.

Das maiores taxas de deformação aplicadas até $2,16 \text{ s}^{-1}$ é observada semelhança entre os dados obtidos pelas duas geometrias, pois as barras de erro padrão ainda se interseccionam. Entretanto, a partir de 1 s^{-1} em direção às menores taxas de deformação as curvas divergem. A placa ranhurada apresentou uma tensão crítica de aproximadamente 11,3 Pa. Os cilindros coaxiais com espaçamento duplo resultaram em uma tensão crítica de 9,1 Pa.

Geometrias com superfícies lisas, tal como cilindros coaxiais com espaçamento duplo, já apresentam deslizamentos em taxas de deformação baixa, como 1 s^{-1} . Divoux et al. (2013) relataram em seu trabalho deslizamentos parciais de solução de 3% de Laponita-RD® em água pura a partir de 1 s^{-1} com a utilização da geometria cilindros coaxiais. Resultados semelhantes também foram obtidos por Fernandes (2016) para geometrias de placas paralelas lisas em solução de carbopol.

A oscilação da tensão para as taxas de deformação mais baixas com placas paralelas ranhuradas pode ser justificada por degradação da amostra ou processo de bandas de cisalhamento, ou seja, perfil de velocidade do fluido não linear da região cisalhada (ORVALEZ et al., 2013).

Por mais que houvesse a proteção da amostra por uma capa própria do instrumento de medição durante o experimento, essa proteção não era completamente isolada. A umidade do ambiente com o decorrer do teste pode influenciar a estrutura química do material e resultar em instabilidades na medição. Nessa geometria a quantidade de amostra usada é aproximadamente 1 ml, sendo 98% da fração mássica composta de água.

Outra explicação é o processo de bandas de cisalhamento, ou seja, a camada de fluido não é linearmente ou completamente cisalhada ao longo do perfil do espaçamento. A Figura 29 retrata em linha contínua um escoamento linear ao longo do espaçamento de uma geometria e em linha tracejada um perfil de velocidade que caracteriza regiões de cisalhamento (em inglês *shear banding*).

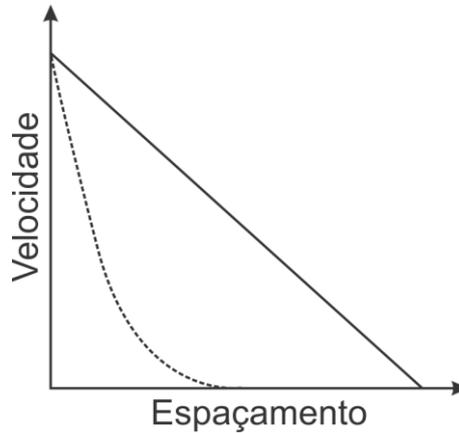


Figura 29 – Bandas de cisalhamento
Fonte: Autorial própria (2017)

O reômetro é capaz de aplicar uma tensão e medir e controlar sua velocidade. A partir disso, o equipamento considera que a amostra está sendo totalmente cisalhada para o espaçamento estabelecido na configuração do teste e indica qual a taxa de deformação. Porém, caso a faixa de escoamento seja menor com relação àquela prevista, a tensão aplicada será correspondente a outra taxa de deformação que não a informada pelo reômetro.

Para este trabalho, a curva de escoamento obtida pelas placas paralelas ranhuradas foi tomada como referência e as instabilidades vistas para baixas taxas de deformação podem ser atribuídas a alta sensibilidade do material as condições do ambiente. Entretanto, não foi possível atestar a ocorrência o processo de bandas de cisalhamento com os equipamentos disponíveis. Divoux et al. (2013) foram capazes de caracterizar o processo através de velocimetria ultrassônica em soluções de Laponita® para varreduras de taxas de deformação em ambos os sentidos, de baixas para altas como de altas para baixas taxas. Os autores observaram que as varreduras que partem de taxas baixas para as altas apresentam bandas de cisalhamento muito mais evidentes e instáveis do que varreduras de taxas altas para baixas. Portanto, bandas de cisalhamento não podem ser descartadas como possíveis causadores das instabilidades relatadas em baixas taxas.

Os resultados de deformação e taxa de deformação em função da tensão de cisalhamento para os testes com taxa de tensão de 1 e 10 Pa/min são apresentados na Figura 30.

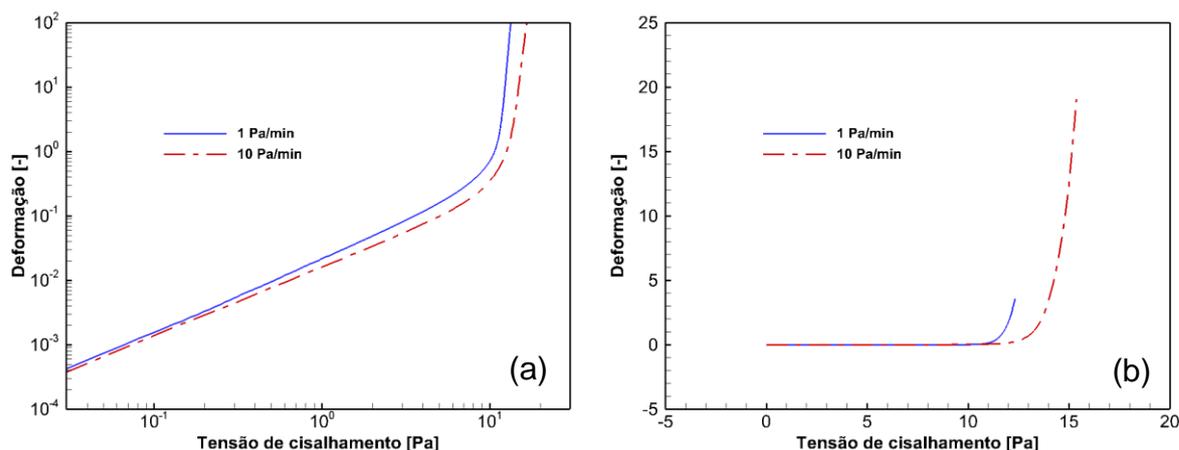


Figura 30 – Deformação (a) e taxa de deformação (b) em função da tensão para os testes de rampa de tensão de cisalhamento com solução de Laponita-RD®
Fonte: A autoria própria (2017)

De forma similar ao gel de cabelo, o material apresenta valores de deformação bastante baixos e taxa de deformação praticamente nula na região de baixas tensões, evidenciando um comportamento predominantemente elástico. A partir de determinada região, a estrutura do material colapsa e a deformação aumenta abruptamente. O ponto de escoamento, portanto, foi medido através do cruzamento de duas retas próximas a região de inflexão da curva. As retas foram traçadas sobre os pontos imediatamente anteriores e imediatamente posteriores a essa região e o valor correspondente à tensão crítica para 1 Pa/min foi 10,97 Pa e para 10 Pa/min foi 12,35 Pa. Os valores são próximos da tensão crítica encontrada para a geometria placas paralelas ranhuradas na curva de escoamento. Outra consideração é que, assim como o gel de cabelo, uma maior taxa de tensão resultou em uma maior tensão crítica. Essa diferença pode ser justificada a partir do tempo do teste. Com taxa de 10 Pa/min, a tensão crítica foi atingida em pouco mais de 1 minuto de teste, enquanto que a uma taxa de 1 Pa/min a tensão crítica é atingida somente em quase 11 minutos de cisalhamento. Ou seja, um tempo mais curto de cisalhamento retarda o colapso da estrutura do material quando comparado a um tempo mais longo, por exemplo, pela degradação da amostra em função do tempo.

A fim de avaliar o que acontece nos primeiros instantes de uma mudança brusca de taxa de deformação, a Figura 31 apresenta taxa de deformação e tensão de cisalhamento em função logarítmica do tempo para as geometrias (a) placas paralelas ranhuradas e (b) cilindros coaxiais com espaçamento duplo. Esses gráficos

apresentam uma parcela dos dados coletados de forma logarítmica para a construção das curvas de escoamento. A solicitação de uma nova taxa de deformação parte de 216 para 100 s^{-1} . Para a geometria placas paralelas ranhuradas o decaimento da taxa de deformação começa a ocorrer em aproximadamente 0,03 s e atinge o regime permanente em 0,4 s. A tensão começa a oscilar a partir do primeiro ponto coletado, em aproximadamente 0,002 s, entre valores na ordem de -150 e 200 Pa, e para de oscilar em aproximadamente 0,7s. Já para a geometria cilindros coaxiais com espaçamento duplo o decréscimo da taxa de deformação ocorre de forma bastante similar com a da outra geometria analisada: começa em 0,03 s e atinge o equilíbrio em 0,4s. Entretanto, a tensão difere-se bastante, pois oscila entre valores com ordem de grandeza 10 vezes menor, -10 e 17 Pa. Além disso, atinge o regime permanente em aproximadamente 0,4 s.

A resistência oferecida à aceleração pelos cilindros coaxiais com espaçamento duplo é muito maior que pelas placas paralelas ranhuradas. O cilindro coaxial movimentado pelo reômetro possui uma massa maior que a placa paralela ranhurada, 69,7 contra 40,4 g. Além disso, a superfície em contato com o material da amostra é maior nos cilindros, 62,1 contra 9,6 cm^2 , o que causa uma resistência maior. Essa diferença na resistência atrelada às geometrias escolhidas torna o controlador PID do reômetro mais ou menos suscetível as oscilações de tensão. Uma maior inércia representa um controle com menos oscilações em faixas menores, além de atingir o regime permanente mais rápido, 0,4 contra 0,7 s.

Enquanto por um lado a geometria placas paralelas ranhuradas impede o deslizamento de amostra na parede da geometria e consome três vezes menos material para o experimento (aproximadamente 1 ml), os cilindros coaxiais de espaçamento duplo apresentam um melhor controle devido à sua maior resistência a aceleração e acabam por oscilar menos e em menores faixas de tensão. Portanto, deve-se ter cuidado ao decidir qual geometria usar em função do que se está analisando. Da mesma forma que escorregamentos são indesejáveis nos cilindros coaxiais, oscilações cíclicas com altos valores de tensão nas placas ranhuradas podem causar alterações na estrutura da amostra do material e resultar em dados não confiáveis.

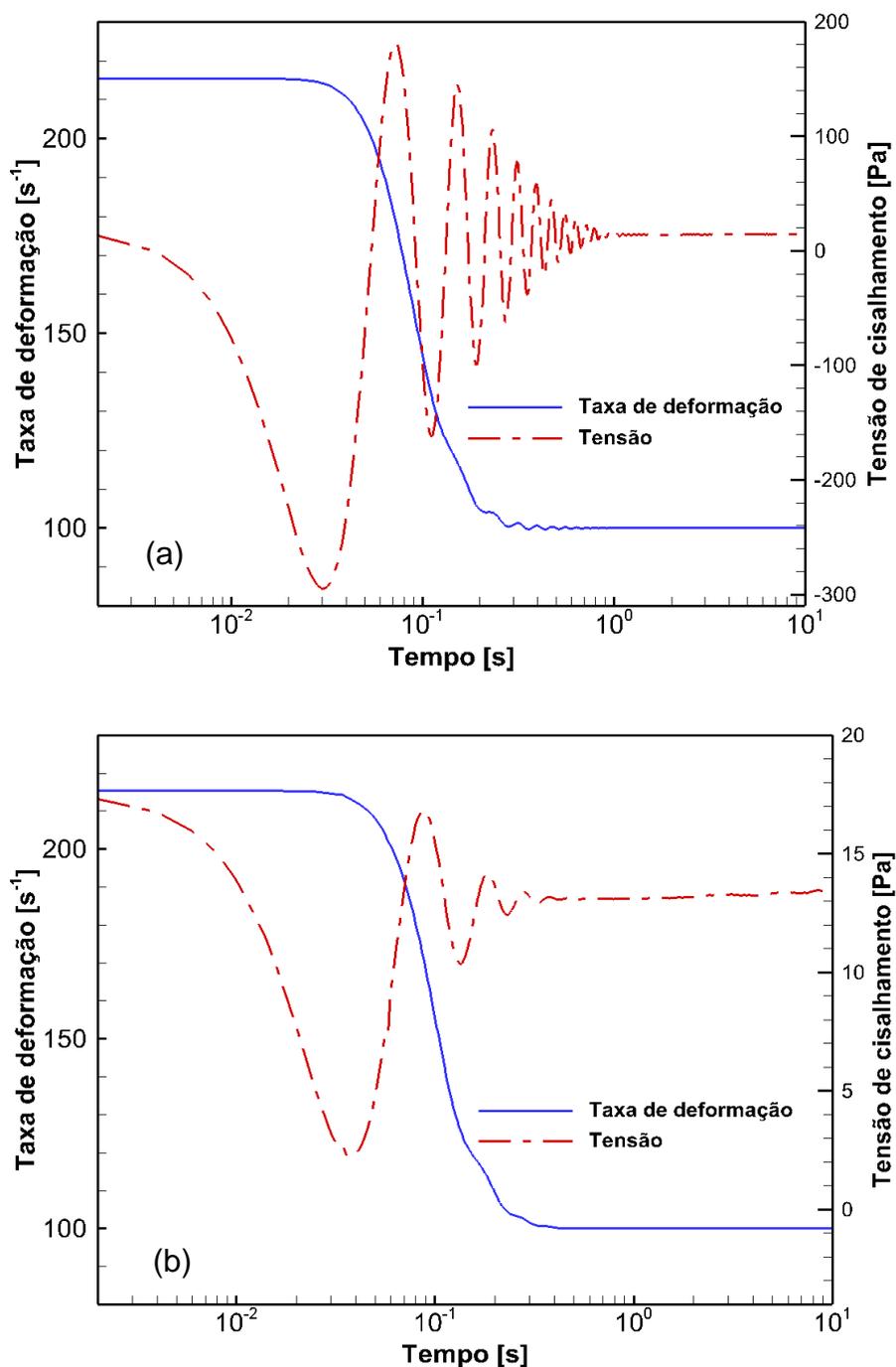


Figura 31 - Taxa de deformação e tensão de cisalhamento em função logarítmica do tempo para uma mudança brusca de taxa de deformação de 216 para 100 s⁻¹ com (a) placas paralelas ranhuradas e (b) cilindros coaxiais com espaçamento duplo

Fonte: Autoria própria (2017)

Os experimentos de patamares de taxa de deformação foram executados com os seguintes parâmetros: taxa de deformação de 0,1; 1; 10; 1 e 0,1 s⁻¹ e duração dos patamares de 300, 500 e 700 s. A Figura 32 mostra o controle da taxa de

deformação em função do tempo para duas amostras distintas de solução de Laponita-RD®, amostra A e B, duração fixa de 300 s cada patamar e taxa de coleta de 1 ponto por segundo. O controle da taxa de deformação nesse reômetro é feito através da manipulação da tensão, como mostrado na Figura 31, e, mesmo que o controle da taxa de deformação seja de forma indireta, percebe-se uma alta precisão para os valores em regime permanente.

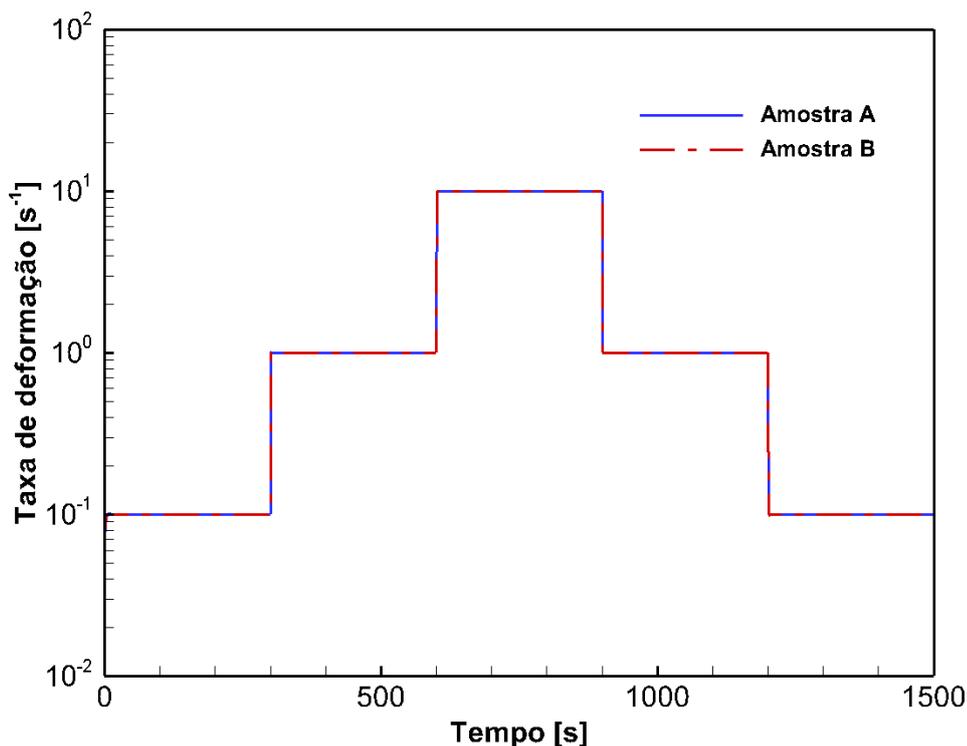


Figura 32 - Taxa de deformação em função do tempo de duração para os testes de patamares de taxa de deformação com solução de Laponita-RD®

Fonte: Autoria própria (2017)

A tensão de cisalhamento e a viscosidade em função do tempo para os experimentos de patamares de taxa de deformação com duração fixa de 300 s para cada patamar das amostras distintas, A e B, é apresentada na Figura 33.

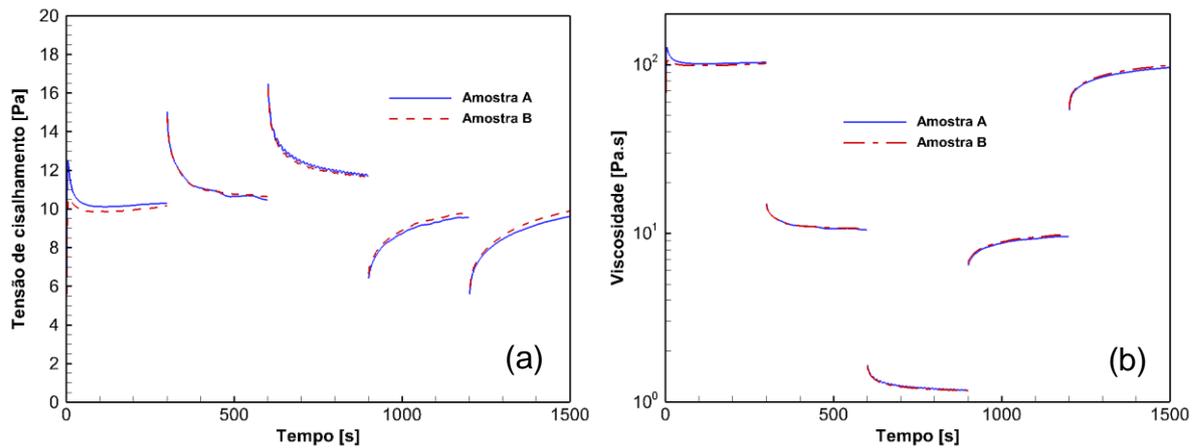


Figura 33 – Tensão (a) e viscosidade (b) em função do tempo para os testes de patamares de taxa de deformação com solução de Laponita-RD®

Fonte: A autoria própria (2017)

Taxas de deformação mais baixas resultam em viscosidades maiores e vice-versa. Além disso, assim como já esperado para um material visco-tixotrópico, a viscosidade responde com um salto em seu valor e depois varia lentamente até que se atinja novamente o regime permanente.

A Figura 34 compara a resposta da viscosidade em função do tempo para uma mudança brusca da taxa de deformação de $0,1$ para 1 s^{-1} e para diferentes tempos de duração do patamar.

As três curvas apresentam formatos parecido: valores maiores de viscosidade nos primeiros instantes que decrescem ao longo do tempo até atingir um valor quase constante. Os maiores valores de viscosidade são decorrentes da taxa de deformação que estava sendo imposta anteriormente, $0,1 \text{ s}^{-1}$. Porém, percebe-se que as curvas tendem a valores diferentes, o que não era esperado. A diferença absoluta dos valores finais de viscosidade para as curvas de 300 e 500 s é $0,8 \text{ Pa.s}$. Essa diferença representa $\pm 4\%$ se for considerada uma viscosidade referência de 10 Pa.s para a taxa de deformação de 1 s^{-1} . Por mais que a metodologia do experimento seja clara e de fácil execução, condições ambientes não controladas, como umidade, erro humano na colocação da amostra no reômetro, incerteza de medição do equipamento, presença de bolhas, não homogeneidade da amostra formulada e degradação da amostra podem ser as possíveis causadoras dessas diferenças.

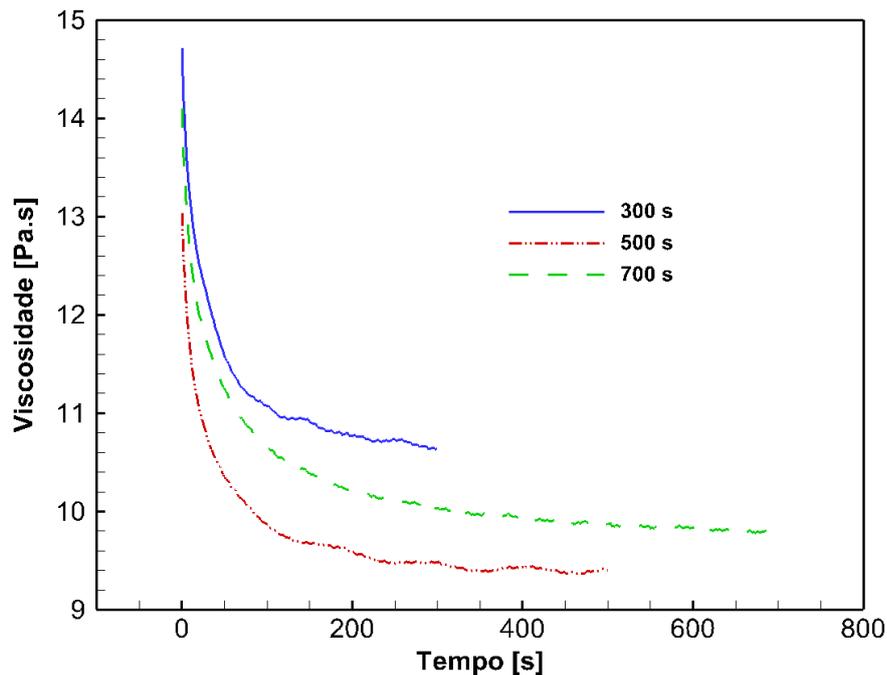


Figura 34 - Viscosidade em função do tempo para os testes de patamares de taxa de deformação de 0,1 para 1 s⁻¹ com duração de 300, 500 e 700 s com solução de Laponita-RD
Fonte: Aatoria própria (2017)

Para a avaliação da reversibilidade foram analisadas as curvas de viscosidade para uma taxa de deformação constante de 1 s⁻¹ e diferentes tempos de patamar, como mostrado na Figura 35. As taxas de deformação anteriores daquela sendo avaliada eram 0,1 e 10 s⁻¹. Um acréscimo da taxa de deformação resulta em um decréscimo da viscosidade ao longo do tempo e vice-versa. Quanto maior é o tempo deixando em cada um dos patamares, mais próximos estão os valores finais de cada curva. Para um material tixotrópico esse comportamento é esperado, já que seu estado de equilíbrio para uma dada condição de cisalhamento constante é dependente do tempo. Para o cisalhamento desse material a taxa de deformação de 1 s⁻¹ percebe-se que 700 s ainda não foi o suficiente para que as duas curvas se tocassem, o que indicaria uma reversibilidade total.

A diferença absoluta de viscosidade para cada instante dos patamares apresentados na Figura 35 foram calculados e apresentados em função do tempo na Figura 36. As curvas geradas são muito semelhantes entre si, o que sugere que os comportamentos entre os testes com diferentes tempos de patamares e amostras são comparáveis. Portanto, os comportamentos ao longo do tempo para diferentes

amostras e tempos de patamares são semelhantes, o que caracteriza repetibilidade e reversibilidade.

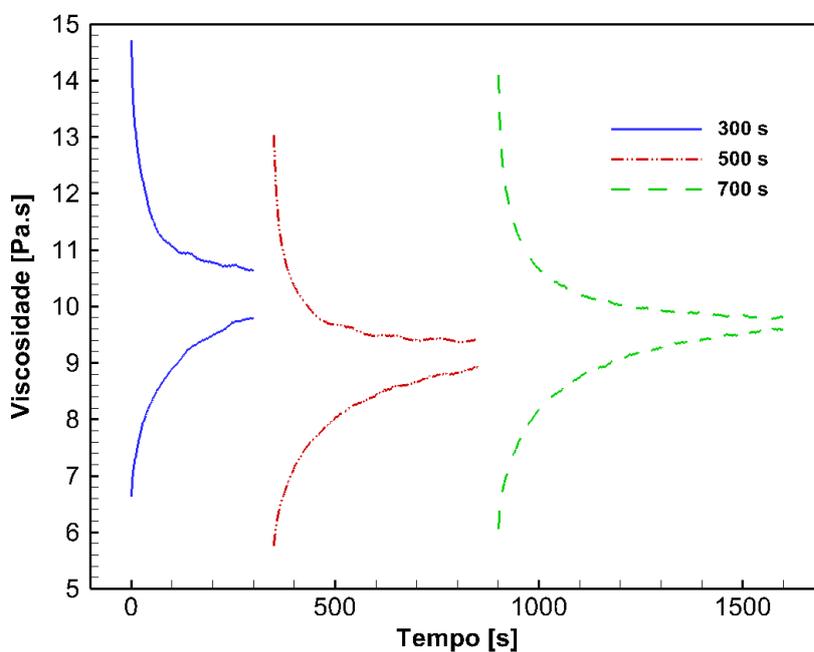


Figura 35 – Viscosidade em função do tempo para taxa de deformação de 1 s^{-1} e diferentes tempos de duração de patamar

Fonte: Aatoria própria (2017)

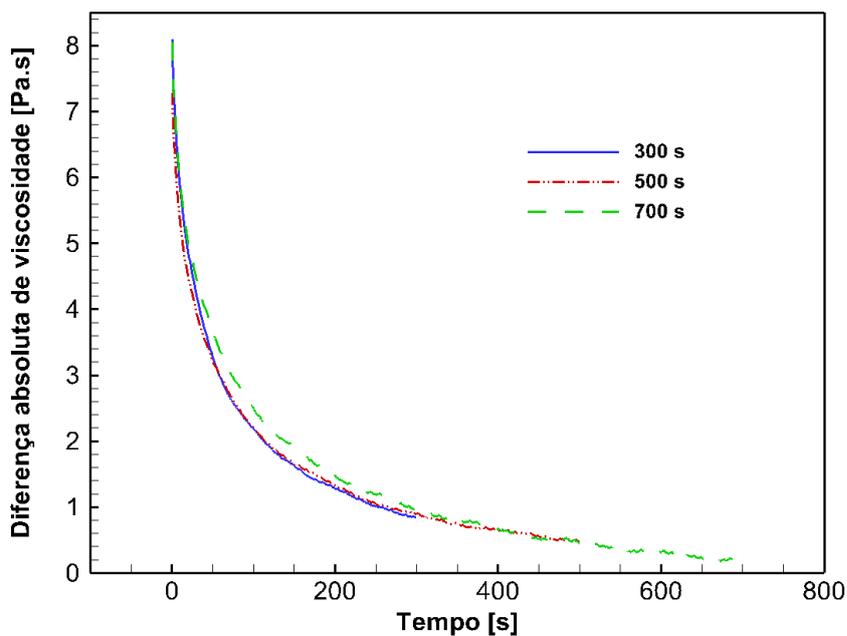


Figura 36 - Diferença absoluta da viscosidade em função do tempo para o experimento de patamar de taxa de deformação de 1 s^{-1}

Fonte: Aatoria própria (2017)

Como já mencionado, a diferença entre os valores de tendência de $\pm 4\%$ pode ser atribuída a algumas incertezas de medição. Alta sensibilidade do material a umidade pode ser um item responsável por essas diferenças. Entretanto, tal diferença será considerada aceitável já que as respostas das propriedades do material ao longo do tempo são comparáveis entre as diferentes amostras testadas em dias diferentes.

O grau de estruturação de um material está diretamente relacionado à taxa de deformação imposta. A partir de uma condição de equilíbrio, ao aumentar a taxa de deformação se diz que o material está em processo de desestruturação e ao diminuir a taxa de deformação se diz que o material está em processo de estruturação. Os experimentos de patamares de taxas de deformação permitem também avaliar esses processos, pois diferentes taxas de deformação constantes são aplicadas ao longo do teste. A Figura 37 apresenta a taxa absoluta de viscosidade em função do tempo para processos de desestruturação e estruturação em uma taxa de deformação constante de 1 s^{-1} .

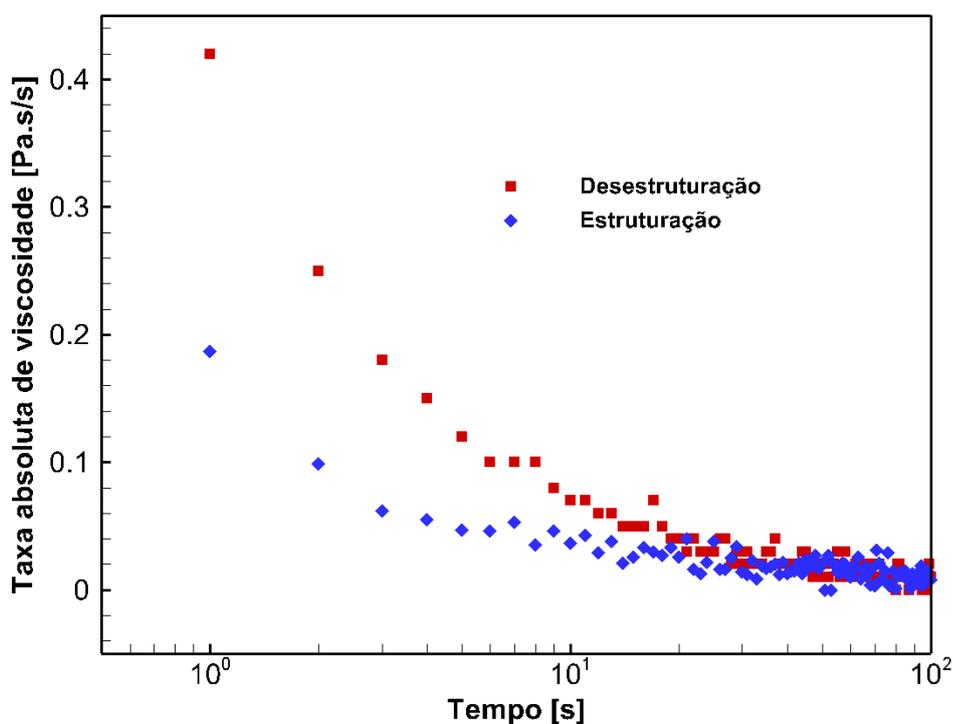


Figura 37 - Taxa absoluta de viscosidade em função do tempo para o experimento de patamar de taxa de deformação de 1 s^{-1} partindo de $0,1$ (desestruturação) e 10 s^{-1} (estruturação)

Fonte: Autoria própria (2017)

As taxas absolutas de viscosidade apresentadas para os primeiros 20 s são maiores no processo de desestruturação quando comparadas com as do processo de estruturação. Ou seja, o processo de desestruturação é mais rápido em comparação ao processo de estruturação até uma condição de equilíbrio.

Tempo tixotrópico é definido por Labanda e Llorens (2008) como o tempo necessário para alcançar o regime permanente de viscosidade após as mudanças na taxa de deformação. Nesse trabalho os tempos tixotrópicos, ou tempos de equilíbrios t_{eq} , foram determinados a partir considerações sobre as curvas de taxa de viscosidade em função do tempo. Os pontos de taxa de viscosidade foram filtrados pelo estimador médias móveis simples sobre 20 elementos e o ponto de equilíbrio definido como o primeiro tempo com taxa de viscosidade filtrado que apresente uma variação da tensão menor que 0,1 Pa/s. Os dados experimentais e os filtrados são exemplificados na Figura 38.

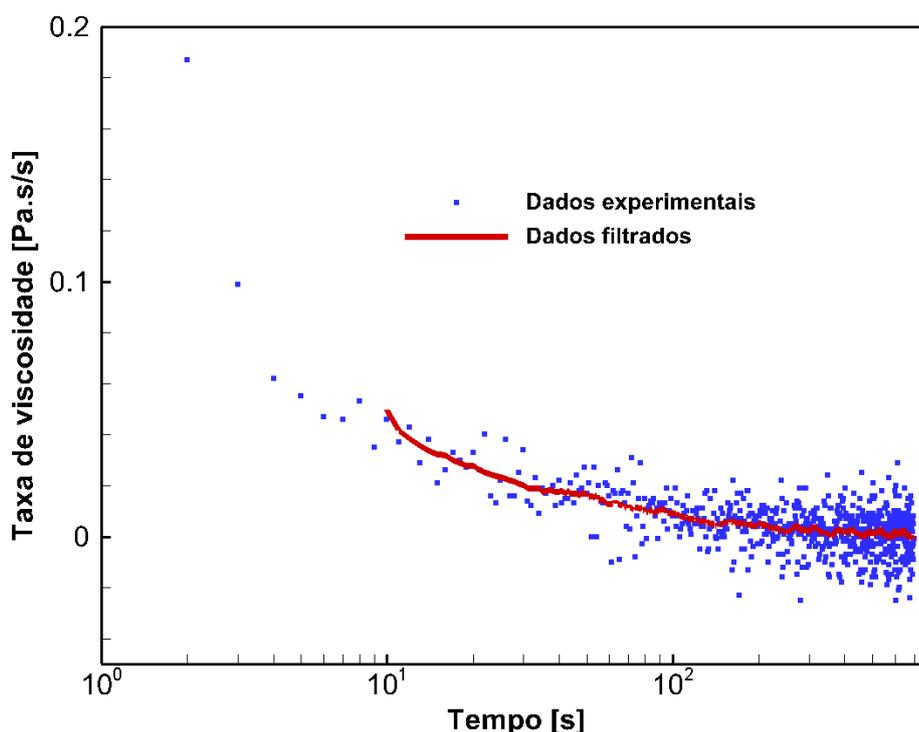


Figura 38 – Dados experimentais e filtrados de taxa de viscosidade em função do tempo para uma taxa de deformação constante de 1 s^{-1}

Fonte: Autoria própria (2017)

Os tempos de equilíbrio em função das mudanças de patamares de taxas de deformação e do tempo de duração de cada patamar são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Tempo de equilíbrio em função da taxa de deformação e do tempo de duração de cada patamar

t_{eq} [s]		Tempo de duração de cada patamar [s]			Média [s]	Desvio padrão [s]
		300	500	700		
Taxa de deformação [s ⁻¹]	0,1 → 1	72	67	78	72	5,5
	1 → 10	67	70	73	70	3,0
	10 → 1	85	80	81	82	2,6
	1 → 0,1	93	102	120	105	13,7

Como discutido anteriormente, a taxa de desestruturação é maior do que a taxa de estruturação a partir da avaliação da taxa absoluta de viscosidade. Agora pela análise dos tempos de equilíbrio para a taxa de deformação de 1 s^{-1} em processos de desestruturação (a partir de $0,1 \text{ s}^{-1}$) e estruturação (a partir de 10 s^{-1}) essa afirmação é novamente confirmada. Enquanto o tempo de equilíbrio em processo de desestruturação é 72 s, o tempo de equilíbrio no processo contrário é 82s.

Os desvios padrões indicam o grau de dispersão dos dados coletados e quanto menor seu valor, mais preciso são os pontos. O desvio padrão encontrado para uma taxa de deformação de $0,1 \text{ s}^{-1}$ a partir de 1 s^{-1} destoa dos outros, pois tempo de equilíbrio para o patamar com duração de 700 s é significativamente superior quando comparado aos outros patamares com diferentes tempos de duração. Uma possível explicação reside em uma maior degradação da amostra ao final do teste. A diferença absoluta do tempo nessa etapa do teste é aproximadamente 30 minutos com relação ao teste com patamares de 300s.

A Figura 37, viscosidade em função da taxa de deformação, ilustra a curva de escoamento de um material viscoplástico com características tixotrópicas. As setas numeradas e os pontos ordenados ilustram o desenvolvimento da viscosidade para mudanças bruscas de taxa de deformação. Para ilustrar esse movimento, é tomando o ponto A como partida, condição em equilíbrio de viscosidade e taxa de deformação. Para uma mudança instantânea da taxa não é esperado que a viscosidade se altere instantaneamente para um material tixotrópico, ou seja, permaneça constante. Porém, a taxa de deformação mudou, então a viscosidade medida é a mesma para o ponto A e B, separados pela seta ①. Com o decorrer do

tempo, a viscosidade começa a diminuir até atingir o regime permanente para a dada taxa de deformação, percorrendo o caminho ② até chegar ao ponto C. De forma análoga, o caminho inverso também é esperado. Ao mudar bruscamente a taxa de deformação, partindo do ponto C para o ponto D pelo caminho ③, a viscosidade permanece constante. Em seguida, com o decorrer do tempo, percorre o caminho ④ até atingir o ponto de equilíbrio A.

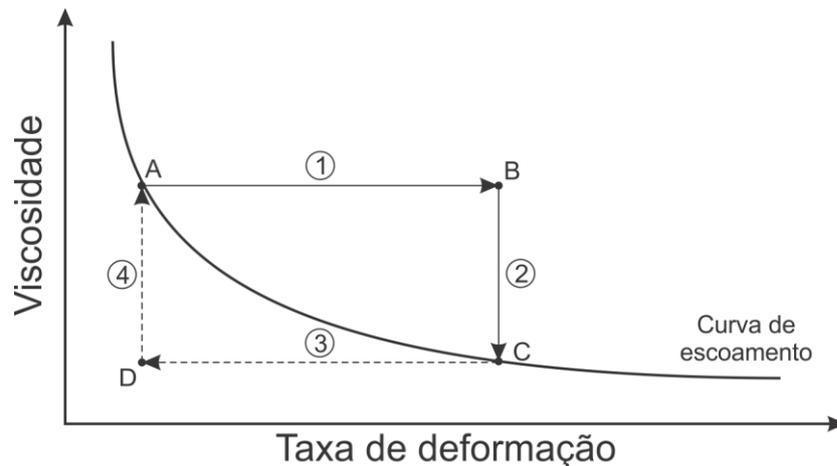


Figura 39 – Processo de mudança da viscosidade para mudanças bruscas de taxa de deformação

Fonte: Autoria própria (2017)

Labanda e Llorens (2008) propuseram um modelo de previsão da resposta de viscosidade em função do tempo para uma mudança brusca de taxa de deformação para um material tixotrópico. Embora os autores não tenham mencionado explicitamente como é realizado o controle do reômetro, eles assumiram que a viscosidade não muda instantaneamente com uma mudança brusca de taxa de deformação, assim como exemplificado na Figura 39.

Santos e Negrão (2017) exemplificam respostas esperadas de materiais tixotrópicos para um aumento brusco de taxa de deformação. A Figura 40 apresenta um gráfico esquemático para a tensão em função do tempo para quatro comportamentos distintos: puramente viscoso, viscoelástico, visco-tixotrópico e viscoelástico-tixotrópico. Um material puramente viscoso (Newtoniano) responde pela tensão a solicitação de mudança de taxa imediatamente; um viscoelástico atinge o regime permanente de forma gradual devido aos efeitos da elasticidade; um visco-tixotrópico alcança imediatamente um valor alto de tensão e decresce até o

equilíbrio; e um viscoelástico-tixotrópico aumenta gradualmente a tensão, ultrapassa o ponto de regime permanente e então tende ao valor de regime permanente.

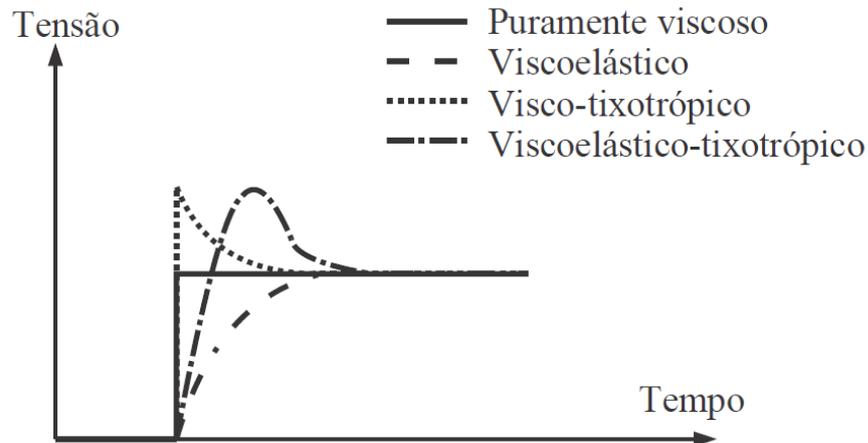


Figura 40 - Tensão em função do tempo para quatro comportamentos distintos
Fonte: Adaptado de Santos e Negrão (2017)

A análise do comportamento da solução de Laponita-RD® pela Figura 33 com as respostas ilustradas na Figura 40 indicam um comportamento visco-tixotrópico no material desse trabalho. Ao ocorrer uma mudança brusca da taxa de deformação, o material responde com um acréscimo ou decréscimo da tensão. Porém, não se pode descartar a existência de uma parcela elástica. O primeiro ponto coletado para os testes de patamares de taxa de deformação era após 1 s, ou seja, não há como garantir que o pico observado para o material viscoelástico-tixotrópico não ocorreu nesse período.

Com relação aos tempos de equilíbrio em momentos de estruturação e desestruturação, sua determinação é relevante para o desenvolvimento de equações constitutivas e para o entendimento do fluido. Trabalhos recentes, por exemplo, Santos e Negrão (2017), estudam e definem modelos capazes de prever a resposta de materiais tixotrópicos em função do tempo e da ordem de grandeza das taxas de deformação impostas.

A solução de 2% Laponita-RD® em água de torneira apresenta o comportamento de estruturação mais lento que o de desestruturação. Já água pura, considerada um fluido newtoniano, não apresenta tais comportamentos já que sua viscosidade é independente do tempo para uma determinada taxa de deformação.

Labanda e Llorens (2008) mostraram que soluções de Laponita® podem apresentar diferentes comportamentos de estruturação e desestruturação dependendo do tempo de envelhecimento da amostra e da quantidade de estabilizadores utilizada. Ou seja, o percentual de Laponita-RD® dissolvida em água pode influenciar os tempos de estruturação e desestruturação.

O teste de rampa de taxa de deformação utilizou os mesmos parâmetros aplicados para o gel de cabelo: subida e descida de uma rampa de taxa de deformação de 0 a 200 s⁻¹ em 200 s. A Figura 41, tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação, apresenta os resultados para esse teste em linha contínua para a subida e linha traço-ponto para a descida.

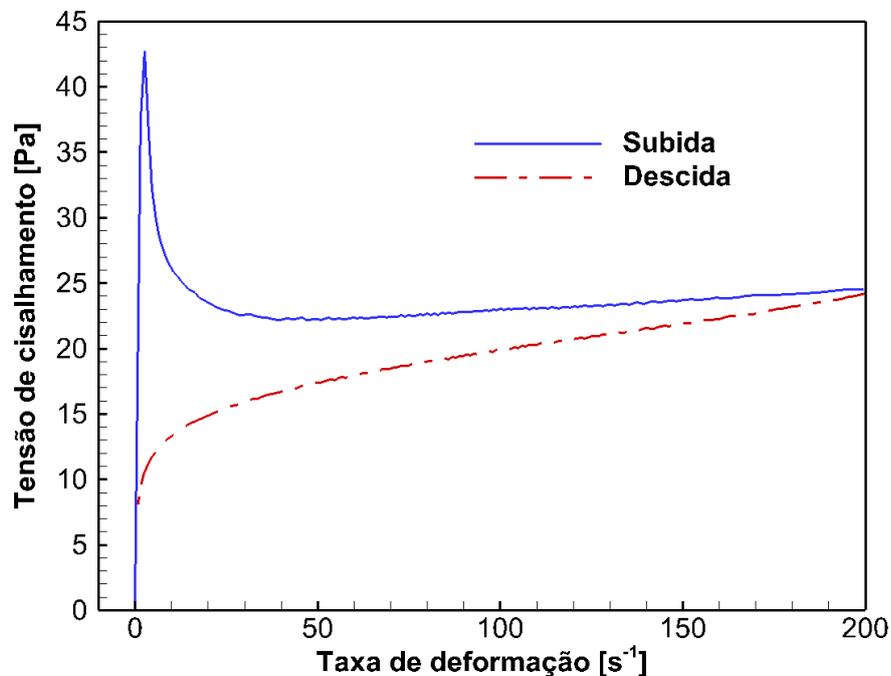


Figura 41 - Tensão em função da taxa de deformação para os testes de rampa de taxa de deformação com solução de Laponita-RD®

Fonte: Autoria própria (2017)

Diferentemente do gel de cabelo, a solução de Laponita-RD® apresenta um aumento rápido da tensão no início do cisalhamento a partir do repouso seguido de um decréscimo da tensão. Mewis e Wagner (2009) explicaram que para materiais tixotrópicos e que apresentam tensão crítica a quebra da estrutura predomina logo após o início do teste, resultando em um pico de tensão. Andrade et al. (2016) e Fernandes et al. (2016) demonstram que o pico existente nos primeiros instantes do

teste é decorrente da parcela elástica do material. Dessa forma, o formato da curva não é somente influenciado pela tixotropia, mas também pelo grau de elasticidade do material. Diferentemente, o gel de cabelo não apresenta o mesmo pico de tensão obtido para a solução de Laponita-RD® quando aplicada a mesma configuração do experimento.

A diferença entre as áreas sobre as duas curvas foi calculada e apresentou um valor de 1045,4 Pa.s e corresponde a 21,3 % da área sobre a curva de subida. Quando comparado a diferença percentual encontrada para o mesmo teste com o gel de cabelo (i.e., 2,25 %), fica evidente o maior carácter tixotrópico apresentado pela solução de Laponita-RD®.

4.3 Síntese do Capítulo

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos para o gel de cabelo e uma solução de Laponita-RD®. Os testes executados para a obtenção da TLE para o gel de cabelo foram corroborados com outros encontrados na literatura. Além disso, o carácter tixotrópico para os dois materiais foi mostrado a partir de testes de rampa de taxa de deformação.

5 CONCLUSÕES FINAIS

5.1 Conclusões

Diversos experimentos reológicos foram realizados para avaliar as características de tensão limite de escoamento e tixotropia em dois fluidos: gel de cabelo comercial e solução de Laponita-RD® com 2% de massa em água de torneira. O objetivo final do trabalho era a análise da resposta da tixotrópica para a solução de Laponita-RD®, porém os testes com o gel de cabelo resultaram em dados de grande relevância que também foram comentados. Além da análise reológica foi definida a metodologia para a formulação da solução desse material.

Os experimentos realizados com gel de cabelo foram: curva de escoamento, teste de fluência, rampa de tensão, varreduras oscilatórias de amplitude de tensão e rampa de taxa de deformação.

Diferentemente de Fernandes (2016), não foi observado diferenças nos resultados ao se utilizar geometria placas paralelas ranhuradas ou lisas. Um forte indício para a coerência entre os valores resultantes das duas geometrias foi a homogeneização da amostra realizada no presente trabalho. Vale ressaltar que para a solução de Laponita-RD® estudada esse processo não foi necessário, pois a estrutura do material não é capaz de enclausurar as bolhas, permitindo com que elas sejam expelidas da amostra.

As tensões críticas para o escoamento encontradas nos testes com o gel de cabelo ficaram na ordem de 90 Pa. Para os testes de rampa de tensão, assim como reportado por Andrade et al. (2015), uma maior taxa de tensão resultou uma maior tensão crítica. Já para as varreduras oscilatórias de amplitude de tensão foi observado que maiores tensões críticas são obtidas com maiores frequências e taxas de amplitude de tensão.

A curva de escoamento da solução de Laponita-RD® foi realizada com duas geometrias distintas: placas paralelas ranhuradas e cilindros coaxiais com espaçamento duplo. Foi observado o escorregamento de amostra para os experimentos com os cilindros e o fenômeno de bandas de cisalhamento com as placas ranhuradas. Além disso, foi constatada a oscilação de tensão resultante do

controle PID de taxa de deformação. A geometria placas paralelas ranhuradas apresenta uma menor resistência à aceleração e, por isso, a oscilação medida foi maior. Uma grande desvantagem dessa situação é a dificuldade de avaliar a real resposta de tensão e viscosidade para uma mudança brusca de taxa de deformação.

As tensões críticas encontradas na curva de escoamento e rampa de tensão foram na ordem de 10 Pa, indicando uma ordem de grandeza menor que aquelas encontradas para o gel de cabelo.

Os testes de patamares de taxa de deformação para a solução de Laponita-RD® apresentaram uma boa repetibilidade no valor de regime permanente como na dinâmica de estruturação e desestruturação. O processo de estruturação foi mais lento quando comparado ao processo de reestruturação. Além disso, tempos de equilíbrio para atingir o regime permanente foram definidos a partir da filtragem dos pontos de taxa de viscosidade e definido como aquele onde a taxa de tensão fosse menor que 0,1 Pa/s. Os valores para o último patamar de taxa de deformação com diferentes tempos de duração apresentaram o maior desvio padrão entre eles, indicando uma possível degradação da amostra sendo utilizada no teste.

Adicionalmente, foi observado que o material não apresentou parcelas elásticas nos testes de patamares de deformação, ou seja, é classificado como um material visco-tixotrópico. Entretanto, não há garantias que a característica elástica tenha ocorrido no período entre o início do teste e a coleta do primeiro dado medido.

Os testes de rampa de taxa de deformação foram realizados para a solução de Laponita-RD® e gel de cabelo e comparados. A comparação se baseou no percentual da diferença das áreas das curvas de rampa de subida e descida e indicaram um maior caráter tixotrópico para o material foco do trabalho. De fato, trabalhos anteriores, por exemplo, Mendes et al. (2014), já consideravam gel de cabelo como um fluido com pouco ou nenhum caráter tixotrópico e a solução de Laponita-RD® (WILLENBACHER, 1996; JOSHI et al., 2008) como um fluido tixotrópico ideal. Entretanto, nenhum deles trazia uma forma de mensurar o grau tixotrópico desses materiais.

O trabalho previa inicialmente a replicação de todos os testes realizados com o gel de cabelo também com a solução de Laponita-RD®, somado ao teste de patamares de taxa de deformação. A sensibilidade da solução formulada ao meio ambiente, as tratativas iniciais com diferentes geometrias e a quantidade de material formulado geraram obstáculos no decorrer do desenvolvimento do trabalho. A solução apresenta uma alta concentração de água e a proteção fornecida pelo equipamento de medição não pareceu ser suficiente para evitar a degradação da amostra por evaporação para períodos prolongados. Além disso, as escolhas das geometrias utilizadas no trabalho trazem discussões pertinentes sobre as vantagens e desvantagens de cada uma.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Os próximos trabalhos podem se aproveitar da metodologia aplicada neste trabalho para a formulação da solução de Laponita-RD® e também dos métodos de medição e experimentos aplicados.

Pontos importantes que podem ser estudados e desenvolvidos em trabalhos futuros com esse material é a avaliação da sensibilidade ao meio ambiente. Uma avaliação da influência da umidade, por exemplo, pode trazer indícios de qual o tempo útil da amostra no reômetro. Além disso, o tempo de estabilização da amostra após sua formulação também deveria ser averiguado em função do percentual de material dissolvido em água.

Uma metodologia de verificação rápida do estado de estruturação e estabilidade a amostra pode ser desenvolvido e aplicado antes de cada teste, de forma que se assegure a compatibilidade ou não dos resultados gerados em momentos diferentes.

REFERÊNCIAS

AGODA-TANDJAWA, G.; DIEUDÉ-FAUVEL, E.; BAUDEZ, J.-C. Water dynamics and time-dependent structural changes of aqueous dispersions of Laponite: Linking water activity and rheology. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 528–534, 2016.

ANDRADE, D. E. V.; BAGGIO, S. C. F.; BALVEDI, G. A. S.; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. R. The Influence of the Thermal History on the Mechanical Behavior of Waxy Crude Oil. **23rd International Congress of Mechanical Engineering, COBEM**, 2015.

ANDRADE, D. E. V.; FERNANDES, R. R.; SANTOS, T. G. M.; CECCON, E. V.; CRUZ, A. C. B.; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. R. Curve-fitting equation for prediction of the start-up stress overshoot of an oil-based drilling fluid. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 146, p. 902–908, 2016. Elsevier.

ANDRADE, D. E. V. Reometria. **Apresentação Interna do CERNN**. 2016.

BALMFORTH, N. J.; FRIGAARD, I. A.; OVARLEZ, G. Yielding to Stress: Recent Developments in Viscoplastic Fluid Mechanics. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 46, n. 1, p. 121–146, 2014. Annual Reviews.

BARNES, H. A. The yield stress-a review or “παντα ρει” – everything flows? **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 81, n. 1–2, p. 133–178, 1999.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. Elsevier Science, 1989.

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

BAUER, W.; WESTFALL, G. D.; DIAS, H. **Física para Universitários: Mecânica**. AMGH, 2012.

BYK ADDITIVIES & INSTRUMENTS. **Laponite Brochure**. 2014.

CHENG, D. C. H. Yield stress: A time-dependent property and how to measure it. **Rheologica Acta**, v. 25, n. 5, p. 542–554, 1986.

CHRISTOPOULOU, C.; PETEKIDIS, G.; ERWIN, B.; CLOITRE, M.; VLASSOPOULOS, D. Aging, Yielding, and Shear Banding in Soft Colloidal Glasses. **Phil. Trans. R. Soc.**, v. 367, n. 1909, p. 5051–5071, 2009.

CO, A. **The Society of Rheology - About The Society of Rheology**. , jan. 2016. Disponível em: <http://www.rheology.org/sor/info/default.htm>. Acessado em: 14 de outubro de 2017.

DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion fluids**. Fifth edition ed. Gulf Professional Publishing, 1988.

DESHPANDE, A. P.; KUMAR, P. B. S.; KRISHNAN, J. M. (Ed.). **Rheology of Complex Fluids**. Springer New York, 2010.

DINGKREVE, M.; PAREDES, J.; DENN, M. M.; BONN, D. On different ways of measuring “the” yield stress. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 238, p. 233–241, 2016. Elsevier BV.

DIVOUX, T.; GRECARD, V.; MANNEVILLE, S. Rheological hysteresis in soft glassy materials. **Physical Review Letters**, v. 110, n. 1, p. 1–5, 2013.

EWOLDT, R. H.; WINTER, P.; MAXEY, J.; MCKINLEY, G. H. Large amplitude oscillatory shear of pseudoplastic and elastoviscoplastic materials. **Rheologica Acta**, v. 49, n. 2, p. 191–212, 2010.

FERNANDES, R. R. **Relação entre a viscoelasticidade linear e o limite de escoamento de um material elastoviscoplastico**. Dissertação (Mestrado). 2016. UTFPR.

FERNANDES, R. R.; ANDRADE, D. E. V.; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. R. Correlation between the gel-liquid transition stress and the storage modulus of an oil-based drilling fluid. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 231, p. 6–10, 2016.

FERNANDES, R. R.; ANDRADE, D. E. V.; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. R. The yielding and the linear-to-nonlinear viscoelastic transition of an elastoviscoplastic material. **Journal of Rheology**, 61: 893-903, 2017.

GREEN, H.; WELTMANN, R. N. Analysis of the thixotropy of pigment vehicle suspensions: Basic principles of the hysteresis loop. **Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.** **15**, p. 201–206, 1943.

HOOKE, R.; **De Potentia Restitutiva, or of Spring. Explaining the Power of Springing Bodies**, Londres, 1678.

JOSHI, Y. M.; REDDY, G. R. K.; KULKARNI, A. L.; KUMAR, N.; CHHABRA, R. P. Rheological behavior of aqueous suspensions of laponite: new insights into the ageing phenomena. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 464, p. 469–489, 2008.

KOROBKO, E. V.; ZHURANSKI, M. A.; MAKHANIOK, A. A. Elastoviscoplastic behavior model of electrorheological fluids in various deformation modes. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 412, p. 12015, 2013.

LABANDA, J.; LLORENS, J. Effect of aging time on the rheology of Laponite dispersions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 329, n. 1–2, p. 1–6, 2008.

MARKOVITZ, H. The Emergence of Rheology. **Physics Today**, v. 21, n. 4, p. 23–30, 1968.

MASON, T. G.; BIBETTE, J.; WEITZ, D. A. Yielding and Flow of Monodisperse Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 179, n. 2, p. 439–448, 1996.

MEWIS, J.; WAGNER, N. J. Thixotropy. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 147–148, p. 214–227, 2009. Elsevier.

NARVÁEZ, E. H. C. **Escoamento permanente de um fluido tixotrópico através de expansões-contrações abruptas axissimétricas**. Dissertação (Mestrado). 2013. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

NEWTON, Isaac. **Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica**. 1687.

NGUYEN, Q. D.; BOGER, D. V. Measuring the Flow Properties of Yield Stress Fluids. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 24, n. 1, p. 47–88, 1992. Annual Reviews.

OVARLEZ, G.; COHEN-ADDAD, S.; KRISHAN, K.; GOYON, J.; COUSSOT, P. On the existence of a simple yield stress fluid behavior. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Viscoplastic Fluids: From Theory to Application**, v. 193, p. 68–79, 2013.

PERGE, C.; TABERLET, N.; GIBAUD, T.; MANNEVILLE, S. Time dependence in large amplitude oscillatory shear: A rheo-ultrasonic study of fatigue dynamics in a colloidal gel. **Journal of Rheology**, v. 58, n. 5, p. 1331–1357, 2014. Society of Rheology.

POUMAERE, A.; MOYERS-GONZÁLEZ, M.; CASTELAIN, C.; BURGHELEA, T. Unsteady laminar flows of a Carbopol gel in the presence of wall slip. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 205, p. 28–40, 2014.

PUTZ, A. M. V.; BURGHELEA, T. I. The solid–fluid transition in a yield stress shear thinning physical gel. **Rheologica Acta**, v. 48, p. 673–689, 2009.

SANTOS, T. G. M.; NEGRÃO, C. O. R. A new constitutive model for time-dependent fluids. **The Annual European Rheology Conference**, 2017. Copenhagen.

SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. Artliber, 2006.

SETH, J. R.; LOCATELLI-CHAMPAGNE, C.; MONTI, F.; BONNECAZE, R. T.; CLOITRE, M. How do soft particle glasses yield and flow near solid surfaces? **Soft Matter**, v. 8, n. 1, p. 140–148, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC).

SIERRA, A. G. **Restartability of viscoplastic materials in pipes**. Dissertação (Mestrado). 2011. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

DE SOUZA MENDES, P. R.; THOMPSON, R. L.; ALICKE, A. A.; LEITE, R. T. The quasilinear large-amplitude viscoelastic regime and its significance in the rheological characterization of soft matter. **Journal of Rheology**, v. 58, n. 2, p. 537–561, 2014. Society of Rheology.

TANNER, R. I. **Engineering Rheology**. Oxford University Press, 2000.

TARHINI, Z.; JARNY, S.; TEXIER, A. Viscoplastic properties of laponite-CMC mixes. **Data in Brief**, v. 11, p. 581–587, 2017. Elsevier (BV).

TINSLEY, J. F.; JAHNKE, J. P.; DETTMAN, H. D.; PRUD'HOME, R. K. Waxy Gels with Asphaltenes 1: Characterization of Precipitation, Gelation, Yield Stress, and Morphology. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 4, p. 2056–2064, 2009. American Chemical Society (ACS).

WILEY, J. The Society of Rheology. **Journal of Rheology**, v. 1, n. 1, p. 93–95, 1929.
WILLENBACHER, N. Unusual thixotropic properties of aqueous dispersions of Laponite RD. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 182, n. 2, p. 501–510, 1996.