

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

DIOGO BERTA PITZ

**METODOLOGIA DE AJUSTE DE PARÂMETROS DE MODELOS DE
FLUIDO VISCOELÁSTICO DIFERENCIAIS COM BASE EM DADOS
REOLÓGICOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2

CURITIBA
2013

DIOGO BERTA PITZ

**METODOLOGIA DE AJUSTE DE PARÂMETROS DE MODELOS DE
FLUIDO VISCOELÁSTICO DIFERENCIAIS COM BASE EM DADOS
REOLÓGICOS**

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

Orientador: Prof. Dr. Admilson T. Franco

CURITIBA
2013

TERMO DE ENCAMINHAMENTO

Venho, por meio deste termo, encaminhar para apresentação a monografia do Projeto de Pesquisa “METODOLOGIA DE AJUSTE DE PARÂMETROS DE MODELOS DE FLUIDO VISCOELÁSTICO DIFERENCIAIS COM BASE EM DADOS REOLÓGICOS”, realizada pelo aluno Diogo Berta Pitz, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Admilson T. Franco
UTFPR - Damec

Curitiba, 28 de Agosto de 2013.

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa “METODOLOGIA DE AJUSTE DE PARÂMETROS DE MODELOS DE FLUIDO VISCOELÁSTICO DIFERENCIAIS COM BASE EM DADOS REOLÓGICOS”, realizada pelo aluno Diogo Berta Pitz, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Admilson T. Franco
DAMEC, UTFPR
Orientador

Prof. Dr. Cezar O. R. Negrão
DAMEC, UTFPR
Avaliador

Prof. Dr. Silvio L. M. Junqueira
DAMEC, UTFPR
Avaliador

Curitiba, 28 de Agosto de 2013.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Ivo e Delvir, que sempre acreditaram em meu potencial e me apoiaram em todas as decisões pessoais e profissionais que tomei. Agradeço também aos meus irmãos Ígor e Daniele pela constante preocupação e pelos conselhos que sempre me deram.

Sou imensamente grato à minha companheira Renata, que esteve sempre ao meu lado em toda a minha caminhada dentro da Engenharia Mecânica, sendo compreensiva e tendo me dado apoio nos momentos em que mais precisei.

Agradeço a todos os professores da UTFPR pelos conhecimentos transmitidos, em especial ao professor Fabio Dorini pela sua forma única de ensinar, e ao professor Admilson T. Franco, cuja orientação acadêmica e pessoal me foi preciosa em boa parte do curso e durante a realização deste trabalho.

Muitos colegas também foram importantes para a minha formação, e agradeço especialmente aos meus amigos Vinicius Beber, Tainan Gabardo, Emerson Maneira, Guilherme Escorsin, Rafael Alves, Rafael Dunaiski, Marco Conte, entre muitos outros, pelos anos de amizade e companheirismo.

RESUMO

PITZ, Diogo B. Metodologia de ajuste de parâmetros de modelos de fluido viscoelástico diferenciais com base em dados reológicos. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.

Neste trabalho é desenvolvida uma metodologia para ajuste de parâmetros das equações constitutivas dos modelos de Maxwell, PTT, Giesekus e FENE-P com base em dados reológicos. Uma aplicação importante deste estudo é a correta caracterização de fluidos viscoelásticos, que permite, por exemplo, a realização de simulações numéricas confiáveis, uma vez que se terá a garantia de que a equação constitutiva e os parâmetros escolhidos representam fisicamente o fluido em estudo. A metodologia proposta mostrou-se eficaz, o que foi evidenciado pela correta reprodução de resultados da literatura e pelo ajuste de curvas teóricas a dados experimentais. O modelo de viscoelasticidade linear foi capaz de prever com boa precisão os valores dos módulos de armazenamento e dissipação de energia obtidos através de testes oscilatórios de baixa amplitude. Dos três modelos não lineares analisados, os modelos de Giesekus e FENE-P foram capazes de aproximar o comportamento da viscosidade do fluido de perfuração BRMUL 116 em função da taxa de deformação. Recomenda-se, portanto a utilização desses modelos para simulações numéricas envolvendo fluidos de perfuração. Concluiu-se que resultados de viscoelasticidade linear não devem ser estendidos para ajustes de cisalhamento puro, de forma que o espectro de relaxação deve ser recalculado para esse tipo de ensaio. Embora tenha sido observado que fluidos de perfuração apresentam comportamento viscoelástico, esse efeito é pouco pronunciado em comparação a soluções poliméricas.

Palavras-chave: Fluido viscoelástico. Teste reométrico. Espectroscopia.

ABSTRACT

PITZ, Diogo B. Methodology for parameter fitting of differential viscoelastic fluid models from rheological data. Final Paper – Mechanical Engineering course, Federal University of Technology - Paraná, 2013.

In this work a methodology for parameter fitting of the Maxwell, PTT, Giesekus and FENE-P constitutive equations from rheological data is developed. An important application of this study is the correct characterization of viscoelastic fluids, which allows, for example, reliable numerical simulation involving such fluids, once the parameters and models used will correctly describe the studied fluids. The proposed methodology has shown to be effective, since results from other works have been reproduced and there was agreement between experimental data and results predicted by rheological models. The linear viscoelastic model was able to predict with good accuracy the values of the storage and loss moduli obtained from small-amplitude oscillatory tests. Among the three non-linear models analysed, the Giesekus and FENE-P models were able to approximate the viscosity behavior of the drilling fluid BRMUL 116 as a function of the shear rate. The use of these models is therefore recommended for numerical simulations of drilling fluids. It is concluded that results obtained from linear viscoelasticity experiments must not be extended to shear flow parameter fitting, so the relaxation spectrum should be recalculated for such experiments. Although viscoelastic effects have been observed in drilling fluids, such effects are not very relevant when compared to polymer solutions.

Keywords: Viscoelastic fluid. Rheometric test. Spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Ciclo percorrido pelo fluido de perfuração.	13
Figura 2 – Ilustração do modelo de Maxwell com a associação de uma mola e de um amortecedor em série.....	21
Figura 3: Representação esquemática da relaxação da tensão quando uma deformação é aplicada.	24
Figura 4: Representação esquemática da geometria cone-placa.....	26
Figura 5 – Deformação senoidal imposta ao fluido e possíveis respostas da tensão	33
Figura 6: Geometria placa-placa utilizada na realização de testes oscilatórios.	37
Figura 7: Fluxograma ilustrando a metodologia de ajuste proposta.	45
Figura 8: Exemplo de ajuste com o método dos mínimos quadrados.	49
Figura 9: Ajuste de G' e G'' (linhas contínuas) a pontos experimentais obtidos para uma solução de polietileno de baixa densidade.	51
Figura 10: Ajuste do espectro de relaxação com 9 modos para uma solução de poliestireno.	53
Figura 11: Ajuste de G' e G'' para 3 modos (esq.) e 6 modos (dir.) de relaxação, para os mesmos dados experimentais da Figura 10.	53
Figura 12: Resíduo relativo (esq.) e tempo computacional (dir.) em função do número de modos (dados da Figura 10).	54
Figura 13: Contribuição de cada modo para as curvas de G' e G'' (dados da Figura 10).....	54
Figura 14: Módulo de relaxação calculado a partir do espectro de relaxação mostrado na Figura 10.	56
Figura 15: Viscosidades η' , η'' e η^* calculadas a partir do espectro mostrado na Figura 10.	57
Figura 16: Ajuste de viscoelasticidade linear com 5 modos de relaxação para um condicionador de cabelo. $T = 25^\circ C$, $\gamma = 0,001$	59
Figura 17: Viscosidades η' , η'' e η^* calculadas a partir do espectro mostrado na Figura 16.	59

Figura 18: Ajuste de viscoelasticidade linear com 6 modos de relaxação para o fluido de perfuração BR-MUL 117. $T = 25^{\circ}C$, $\gamma = 0,001$	60
Figura 19: Ajuste de viscoelasticidade linear com 5 modos de relaxação para o fluido de perfuração BR-MUL 116. $T = 5^{\circ}C$, $\tau = 0,01Pa$	61
Figura 20: Contribuição de cada modo de relaxação no ajuste da Figura 19 (fluido BR-MUL 116).....	62
Figura 21: Comparação entre η^* obtido experimentalmente e calculado a partir do ajuste de viscoelasticidade linear da Figura 19.....	63
Figura 22: Módulo de relaxação em função do tempo para o fluido BR-MUL 116. Curva obtida a partir do espectro mostrado na Figura 19.	63
Figura 23: Curvas de viscosidade e primeiro coeficiente de tensão normal em função da taxa de cisalhamento para uma solução de polietileno de baixa densidade. Ajuste obtido através do modelo de Giesekus com $\alpha = 0,1$	65
Figura 24: Ajuste obtido com o modelo PTT para os dados experimentais mostrados na Figura 23. $\xi = 0,2$, $\varepsilon = 0,015$	65
Figura 25: Resposta da viscosidade em função do tempo para uma solução de polietileno de baixa densidade obtida com o modelo PTT para 3 taxas de deformação.	66
Figura 26: Dados experimentais para uma solução de poliisobutileno e curva de viscosidade obtida com o modelo FENE-P. $b = 50$, $\lambda = 1915s$	67
Figura 27: Comparação entre três modelos e dados experimentais obtidos para o fluido de perfuração BRMUL 116 a $5^{\circ}C$. $\alpha = 0,1$ (modelo de Giesekus); $\varepsilon = 0,25$, $\xi = 0,95$ (modelo PTT); $\lambda = 10s$, $b = 3$ (modelo FENE-P).	68
Figura 28: Ajuste obtido com os modelos de Giesekus e PTT. Modelo de Giesekus: $\lambda = 1,54s$, $\eta = 7,2Pas$, $\alpha = 0,4$. Modelo PTT: $\lambda = 0,368s$, $\eta = 4,18Pas$, $\xi = 0,86$, $\varepsilon = 0$	69

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

Números adimensionais

De - número de Deborah [-]

Re - número de Reynolds [-]

Tensores de 1ª e 2ª ordem

c - tensor do modelo FENE-P [-]

D - tensor taxa de deformação [s^{-1}]

g - vetor aceleração da gravidade
[m/s^2]

I - tensor unitário de segunda ordem [-]

Q - vetor que une duas extremidades de halteres no modelo FENE-P [m]

u - vetor velocidade [m/s]

τ - tensor de tensões de Cauchy [Pa]

Variáveis e constantes escalares

b - parâmetro ajustável do modelo FENE-P [-]

g - aceleração da gravidade [m/s^2]

G - módulo de relaxação [Pa]

G' - módulo de armazenamento de energia [Pa]

G'' - módulo de dissipação de energia [Pa]

G^* - módulo complexo [Pa]

H - constante elástica de mola do modelo FENE-P [N/m]

H - distância entre placas no sensor placa-placa [m]

k_B - constante de Boltzmann
[$m^2 kg s^{-2} K^{-1}$]

l - constante que mensura a extensibilidade de halteres do modelo FENE-P [-]

L - comprimento característico [m]

m - índice de consistência (modelo Lei de Potência) [$Pa s$]

n - índice de Lei de Potência[-]

N_1 - primeira diferença de tensão normal [Pa]

N_2 - segunda diferença de tensão normal [Pa]

p - pressão [Pa]

R - raio das placas no sensor placa-placa [m]

r_i - resíduo (método dos mínimos quadrados) [-]

S - soma dos quadrados dos resíduos (método dos mínimos quadrados) [-]

t - tempo [s]

T - temperatura [K]

T_0 - torque no sensor placa-placa [Nm]

V - velocidade característica [m/s]

α - parâmetro ajustável do modelo de Giesekus [-]

γ - deformação [-]

γ_0 - amplitude de deformação (teste oscilatório) [-]

$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação [s^{-1}]

δ - ângulo de defasagem [rad]

ε - parâmetro extensional do modelo PTT [-]

η - viscosidade dinâmica [Pas]

η^* - viscosidade complexa [Pas]

η^0 - viscosidade a taxa de cisalhamento nula [Pas]

λ - tempo de relaxação [s]

ξ - parâmetro de deslizamento do modelo PTT [-]

θ_0 - amplitude do ângulo de rotação [rad]

ρ - massa específica [kg/m^3]

τ - tensão de cisalhamento [Pa]

τ_0 - tensão limite de escoamento [Pa]

τ_0 - amplitude de tensão (teste oscilatório) [Pa]

τ_{11} - tensão normal na direção 1 [Pa]

τ_{22} - tensão normal na direção 2 [Pa]

τ_{33} - tensão normal na direção 3 [Pa]

ψ_1 - primeiro coeficiente de tensão normal [Pas²]

ψ_2 - segundo coeficiente de tensão normal [Pas²]

ω - frequência de oscilação [rad/s]

⁺ - variável dependente do tempo

Operadores matemáticos

∇ - operador nabla

\bullet - produto escalar entre dois tensores

⁽¹⁾ - derivada convectiva

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Tema	12
1.2	Objetivos	14
1.3	Justificativa.....	14
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1	Revisão de Mecânica dos Fluidos.....	15
2.2	Fluidos não newtonianos.....	18
2.3	Modelos de fluido viscoelástico	20
2.4	Espectroscopia de Polímeros.....	23
2.4.1	Espectro de relaxação	25
2.4.2	Geometrias comumente utilizadas	26
2.5	Revisão da Literatura – Caracterização de fluidos viscoelásticos	27
3.	METODOLOGIA.....	32
3.1	Testes oscilatórios.....	32
3.1.1	Medição de propriedades de viscoelasticidade linear no reômetro	37
3.2	Testes de cisalhamento puro	38
3.2.1	Equações constitutivas com hipótese de cisalhamento puro.....	39
3.3	Reometria extensional.....	46
3.4	Método dos mínimos quadrados	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
4.1	Resultados de testes oscilatórios	52
4.1.1	Ajuste de resultados da literatura	52
4.1.2	Ajuste de resultados experimentais.....	57
4.2	Resultados de testes de cisalhamento puro	64
4.2.1	Ajuste de resultados da literatura	64
4.2.2	Ajuste de resultados experimentais.....	67

5 CONCLUSÕES.....	70
REFERÊNCIAS	72
APÊNDICE A – CÓDIGOS MATLAB UTILIZADOS	76

1. INTRODUÇÃO

1.1 Tema

O estudo do escoamento de fluidos viscoelásticos encontra aplicação principalmente na indústria de polímeros e na indústria de petróleo. Durante processos como injeção e extrusão de polímeros fundidos, é necessário conhecer a dinâmica do escoamento para evitar defeitos no produto final, garantindo homogeneidade e ausência de espaços vazios. Modelos de fluido viscoelástico fornecem boa concordância entre previsões teóricas e dados experimentais para polímeros fundidos (BIRD, 1987). No processo de extração de petróleo, o fluido de perfuração, que pode ser descrito pelo modelo de fluido viscoelástico, tem papel fundamental, desempenhando funções como arrefecimento da broca, manutenção da estabilidade do poço e transporte de cascalhos até a superfície (THOMAS, 2001).

O petróleo exerce, sem dúvida, grande influência no cenário econômico mundial desde a sua descoberta como fonte de energia. O Brasil produz hoje 2,7 milhões de barris de petróleo por dia, sendo o 9º maior produtor do mundo (EIA, 2011). O pré-sal, que se estende por grande parte do litoral brasileiro, possui grande potencial produtivo, sendo atualmente produzidos 200 mil barris por dia, número que deve ser cinco vezes maior até 2017. A tecnologia desenvolvida pela Petrobras, em parceria com universidades e centros de pesquisa, para extração de óleo e gás em águas profundas e ultraprofundas é pioneira no mundo, de modo que a companhia investirá 70 bilhões de dólares no pré-sal até 2016 (PETROBRAS, 2013).

A produção de petróleo envolve o trabalho de geólogos, paleontólogos, químicos, engenheiros, e de muitos outros profissionais. Entre as áreas de atuação de um engenheiro mecânico que trabalha na indústria petrolífera, têm destaque a perfuração de poços e a extração de petróleo. Uma sonda, geralmente movida por motores diesel, é responsável por perfurar o poço, que é revestido com aço especial para garantir sua estabilidade. A sonda possui uma broca em sua extremidade, que é responsável por romper a formação, de modo a dar prosseguimento à perfuração. Os cascalhos resultantes do rompimento da formação devem ser transportados até a superfície ao longo do espaço anular formado entre a parede do poço e a coluna de perfuração. Esse transporte é feito pelo fluido de perfuração, que deve, portanto, possuir propriedades favoráveis para permitir que os cascalhos sejam transportados. (THOMAS, 2001).

A Figura 1 ilustra esquematicamente o processo de perfuração de um poço e o ciclo percorrido pelo fluido de perfuração. O fluido é armazenado em (1) e transportado até a coluna de perfuração pela ação de uma bomba (2), sendo lançado na formação através da parte inferior da coluna (3). Os cascalhos são transportados pelo fluido de perfuração ao longo do espaço anular (4) entre a sonda de perfuração e a parede do poço, chegando à linha de retorno (5). O agitador (6) é responsável por separar os cascalhos do fluido de perfuração, que é reaproveitado, ao passo que os cascalhos são depositados em (7). Alguns cascalhos são examinados por geólogos para se obterem informações sobre a formação no fundo do poço (SCHLUMBERGER, 2010).

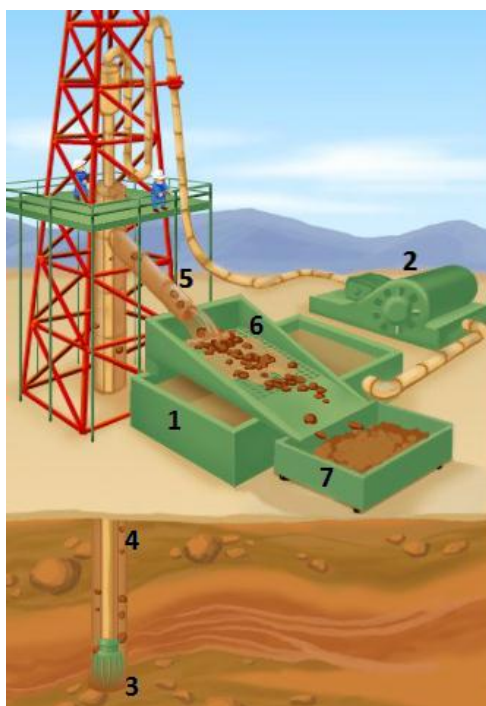


Figura 1 – Ciclo percorrido pelo fluido de perfuração.
Adaptado de Schlumberger, 2010.

A perfuração de um poço é realizada em várias etapas, diminuindo-se o seu diâmetro com o aumento da profundidade. A cimentação é outra fase importante do processo de perfuração: cimento é colocado entre o revestimento e a formação, com o objetivo de aumentar ainda mais a estabilidade do poço e isolá-lo, evitando, por exemplo, a perda de fluido de perfuração para a formação e a contaminação do fluido com elementos estranhos, que podem modificar suas propriedades e diminuir sua eficiência.

O conhecimento das propriedades reológicas do fluido de perfuração permite calcular, por exemplo, a perda de carga do escoamento ao longo do poço, o que é fundamental para realizar seu dimensionamento. As paredes do poço devem ser capazes de suportar tanto a pressão hidrostática do fluido quanto as pressões dinâmicas devidas ao escoamento (BOURGOYNE, 1986). Com isso, tem-se interesse no levantamento de propriedades reológicas do fluido de perfuração, e também em simulações numéricas capazes de estimar perdas de carga e variações de pressão, que podem ocorrer devido à presença de uma contração ou de uma expansão de diâmetro, por exemplo.

1.2 Objetivos

Neste trabalho é desenvolvida uma metodologia para ajuste de parâmetros de equações constitutivas de modelos de fluido viscoelástico diferenciais a partir de dados experimentais obtidos com um reômetro rotacional. Os parâmetros obtidos através desses ajustes poderão vir a ser utilizados posteriormente na realização de simulações numéricas de escoamentos de fluidos de perfuração.

1.3 Justificativa

A produção de petróleo constitui um grande desafio à engenharia, de modo que se busca sempre aprimorar os processos já existentes, a fim de aumentar a produtividade dos poços e reduzir os custos envolvidos durante os processos de extração, transporte e refino. Nesse contexto, é essencial que sejam realizados trabalhos de pesquisa para estudar os diversos fenômenos físicos envolvidos nas etapas da produção de petróleo.

A caracterização de fluidos viscoelásticos através do ajuste de modelos matemáticos a dados experimentais permite uma melhor compreensão da estrutura dos fluidos de perfuração. Além disso, através da caracterização dos fluidos é possível se realizar simulações numéricas mais confiáveis, pois a escolha do modelo de fluido não será arbitrária, mas sim embasada em dados reológicos de fluidos de perfuração.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados conceitos básicos de mecânica dos fluidos, incluindo diversos modelos de fluidos não newtonianos, além de uma revisão bibliográfica de estudos de caracterização de fluidos viscoelásticos.

2.1 Revisão de Mecânica dos Fluidos

A Mecânica dos Fluidos é a área de conhecimento responsável pelo estudo de fluidos, que podem ser gases, líquidos ou plasmas. Essa vasta ciência engloba desde simples problemas de hidrostática, nos quais o fluido em estudo encontra-se em repouso, até escoamentos em regime turbulento para os quais não existe solução analítica. Existem atualmente diversos problemas em aberto na mecânica dos fluidos, e por isso muitos pesquisadores concentram seus estudos nessa área.

A abordagem mais comum para se resolver problemas de mecânica dos fluidos consiste na adoção da hipótese de que o fluido em estudo é um meio contínuo, isto é, considera-se que as escalas espacial e temporal do escoamento são muito maiores do que a escala das moléculas que compõem o fluido. Essa hipótese é válida na maioria dos escoamentos, mas não pode ser utilizada, por exemplo, no escoamento de gases rarefeitos, quando devem ser adotados métodos estatísticos. Assumindo a hipótese de que o fluido é um meio contínuo, todas as suas propriedades são contínuas no tempo e no espaço (PAPANASTASIOU, 2000). Todas as equações de conservação e modelos reológicos utilizados ao longo deste trabalho consideram a hipótese de meio contínuo.

As equações utilizadas em grande parte dos problemas de mecânica dos fluidos são a equação da conservação da massa e a equação da conservação da quantidade de movimento. No caso de escoamentos compressíveis, tais como os de gases, e de escoamentos não isotérmicos, utiliza-se também a equação de conservação da energia (PAPANASTASIOU, 2000). Neste trabalho adota-se a hipótese de escoamento isotérmico e incompressível, de modo que as duas únicas equações de conservação necessárias são as da conservação da massa e da conservação da quantidade de movimento. Essas equações estão apresentadas, na forma diferencial e já assumindo a hipótese de escoamento incompressível, nas equações (1) e (2):

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

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = \rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = \nabla \cdot (-p\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}) + \rho \mathbf{g} \quad (2)$$

onde \mathbf{u} é o vetor velocidade, ρ é a massa específica do fluido, p é a pressão em cada ponto do domínio, $\boldsymbol{\tau}$ é o tensor de tensões de Cauchy com 9 componentes, e \mathbf{g} é a aceleração da gravidade.

A utilização do operador ∇ nas equações (1) e (2) apresenta a vantagem de se poder escrever as equações de conservação independentemente do sistema de coordenadas adotado. Ao decompor a equação (2), tem-se 3 equações, sendo uma para cada componente do sistema de coordenadas escolhido. Tem-se, então, um total de 4 equações a serem resolvidas para cada ponto do domínio fluido, e 4 incógnitas, que são as 3 componentes do vetor velocidade e o valor da pressão em cada ponto. O tensor de tensões $\boldsymbol{\tau}$ é eliminado desse sistema de equações assumindo-se uma relação entre $\boldsymbol{\tau}$ e o campo de velocidades do escoamento. Até o momento apenas assumiu-se que o fluido em estudo é incompressível e que o escoamento é isotérmico, de modo que as equações (1) e (2) são válidas para qualquer escoamento que atenda essas restrições, independentemente de o fluido ser newtoniano ou não e de o escoamento ser laminar ou turbulento.

Para resolver o conjunto de equações (1) e (2) para os campos de velocidade e pressão, é necessário assumir uma relação entre a tensão $\boldsymbol{\tau}$ e a taxa de deformação do fluido. No caso de sólidos, assume-se uma relação entre tensão e deformação, mas como os fluidos, por definição, se deformam continuamente quando uma tensão lhes é aplicada, relaciona-se tensão com taxa de deformação. Essas relações possíveis entre tensão e taxa de deformação são chamadas de modelos reológicos, que são expressos matematicamente por uma equação constitutiva. A mais simples delas foi proposta por Isaac Newton e supõe que a tensão varia linearmente com a taxa de deformação, com uma constante de proporcionalidade definida como viscosidade dinâmica do fluido. O modelo de fluido newtoniano é expresso pela equação (3):

$$\boldsymbol{\tau} = 2\eta \mathbf{D} = \eta \left[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right] \quad (3)$$

onde τ é o tensor de tensões, η é a viscosidade dinâmica do fluido, expressa em $Pa \cdot s$, e \mathbf{D} é o tensor taxa de deformação (PAPANASTASIOU, 2000).

Uma vez que se tenha definido uma relação entre a tensão e a taxa de deformação do fluido, as equações (1) e (2) podem ser resolvidas. Ao substituir a equação (3) na equação (2), obtém-se as equações de conservação da quantidade de movimento para um fluido newtoniano, comumente chamadas de equações de Navier-Stokes. Apenas uma pequena quantidade de soluções dessas equações pode ser obtida analiticamente, de modo que se recorre a simulações numéricas para as soluções de escoamentos mais complexos.

Existem diversos outros modelos reológicos além do modelo de fluido newtoniano, como por exemplo, modelos de fluido pseudoplástico, viscoplástico e viscoelástico. O modelo de fluido newtoniano, apesar de bastante simples, é útil em muitas situações práticas, como no caso do escoamento de água, ar e óleo. Muitos fluidos de aplicação industrial, no entanto, como polímeros fundidos, fluidos utilizados em cosméticos e na indústria alimentícia, e fluidos de perfuração utilizados na indústria do petróleo, não podem ser descritos corretamente pelo modelo de fluido newtoniano. Uma grande limitação desse modelo é que ele considera que a viscosidade do fluido independe da taxa de deformação aplicada, o que não ocorre para muitos fluidos não newtonianos, cujas viscosidades podem aumentar ou diminuir em função da taxa aplicada (BIRD, 1987).

O número de Reynolds, definido pela equação (4), é utilizado para quantificar a importância dos efeitos de inércia de um escoamento em relação aos efeitos viscosos.

$$\text{Re} = \frac{\rho V L}{\eta} \quad (4)$$

Na equação (4), L é um comprimento característico do escoamento, V é a velocidade média e η é uma viscosidade característica do fluido, de modo que Re pode ser definido tanto para fluidos newtonianos quanto para fluidos não newtonianos (BIRD, 1987).

Na próxima seção serão apresentados os principais modelos de fluidos não newtonianos, juntamente com suas aplicações e equações constitutivas.

2.2 Fluidos não newtonianos

Um dos modelos de fluido não newtoniano mais simples é o modelo Lei de Potência, no qual se supõe que a viscosidade é uma função da taxa de deformação. Esse modelo pode ser expresso pela equação (5):

$$\tau = \eta \dot{\gamma} = m \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

onde $\eta = m \dot{\gamma}^{n-1}$, sendo m o índice de consistência do fluido, com unidade $Pa s^n$, e n o índice de lei de potência, que é adimensional (BIRD, 1987).

Quando o índice n é menor do que 1, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação (efeito *shear-thinning*), isto é, quanto maior a taxa de deformação aplicada, menor é a resistência do fluido ao cisalhamento. Tais fluidos são ditos pseudoplásticos. Se n for maior do que 1, a viscosidade do fluido aumenta com o aumento da taxa aplicada (efeito *shear-thickening*), ou seja, a resistência ao cisalhamento do fluido é maior quanto maior for a taxa de cisalhamento aplicada. Fluidos com esse comportamento são ditos dilatantes, e são menos comumente encontrados do que os fluidos pseudoplásticos. Fluidos como ketchup, sangue humano e certas suspensões poliméricas podem ser descritos pelo modelo Lei de Potência (WILLIAM, 1999).

Tanto os fluidos newtonianos como os fluidos Lei de Potência escoam quando qualquer tensão de cisalhamento é aplicada, por menor que ela seja. Esse não é o caso de muitos fluidos encontrados em situações industriais e na natureza, que necessitam que uma determinada tensão, chamada tensão limite de escoamento, seja aplicada para que o fluido escoe, se comportando como um sólido enquanto essa tensão não for atingida. O escoamento de lava e as avalanches podem ser descritos por esse modelo, assim como cosméticos de beleza e cremes dentais. Fluidos com tal comportamento são ditos viscoplásticos, e podem ser descritos por diversos modelos reológicos, sendo o modelo de Bingham e o modelo de Herschel-Bulkley os dois mais comuns. No modelo de Bingham, supõe-se que, uma vez que a tensão limite de escoamento tenha sido atingida, a relação entre tensão e taxa de deformação é linear, enquanto que, no modelo Herschel-Bulkley, o fluido assume o comportamento do modelo Lei de Potência quando começa a escoar.

Os fluidos viscoelásticos compõem outra classe de fluidos não newtonianos, apresentando simultaneamente efeitos elásticos e viscosos. A parcela elástica dos fluidos viscoelásticos é responsável por armazenar energia quando certa deformação é imposta ao fluido, dissipando-a após um determinado intervalo de tempo. Essa característica de armazenamento e posterior dissipação de energia faz com que o fluido possua memória, isto é, o fluido tende a voltar à sua configuração inicial quando a deformação cessa.

Quando uma taxa de cisalhamento constante é imposta a um fluido viscoelástico, a tensão de cisalhamento correspondente terá um valor inicial τ_i , e cairá, após um intervalo de tempo λ , para um valor constante τ_∞ . O tempo λ para que ocorra a estabilização da tensão de cisalhamento é chamado de tempo de relaxação do material. O tempo de relaxação permite definir o número de Deborah, De , que é um parâmetro adimensional importantíssimo na análise de escoamentos de fluidos viscoelásticos. Ele é definido como a razão entre o tempo de relaxação do material e o tempo característico do escoamento, conforme mostra a equação (6) (TANNER, 1999).

$$De = \frac{\lambda}{t} \quad (6)$$

Quando $\lambda \rightarrow \infty$, $De \rightarrow \infty$ e o material demora a deformar quando um esforço é aplicado, comportando-se, portanto, como um sólido. Se, por outro lado, $De \rightarrow 0$, o material deforma-se rapidamente quando uma solitação lhe é imposta, sendo, então, um líquido. Quando λ e t são tais que De assume valores intermediários entre 0 e ∞ , o material é chamado de viscoelástico, isto é, possui tanto efeitos elásticos quanto efeitos viscosos. É importante notar que a classificação de um material como sendo líquido ou sólido depende não somente do seu tempo de relaxação, mas também da escala de tempo considerada. A água, por exemplo, possui tempo de relaxação da ordem de 10^{-12} s, comportando-se como um líquido na maioria das situações práticas. Entretanto, se o tempo de observação considerado for também da ordem de 10^{-12} s ou ainda menor, a água se comportará como um fluido viscoelástico, ou como um sólido, se $De \rightarrow \infty$ (TANNER, 1999).

No estudo de escoamentos de fluidos viscoelásticos, costuma-se definir as diferenças de tensão normal, uma vez que, ao contrário do que ocorre em fluidos newtonianos, essas diferenças podem ser não nulas para fluidos viscoelásticos. As duas diferenças de tensão normal são expressas pelas equações (7) e (8) (BIRD, 1987) .

$$N_1 = \tau_{11} - \tau_{22} \quad (7)$$

$$N_2 = \tau_{22} - \tau_{33} \quad (8)$$

Nas equações acima, o índice 1 se refere à direção principal de um escoamento, o índice 2 à direção na qual a velocidade do escoamento varia, e a direção 3 à direção restante. Definem-se ainda os coeficientes de tensão normal, que são obtidos dividindo-se N_1 e N_2 por $-\dot{\gamma}^2$, conforme mostrado nas equações (9) e (10) (TANNER, 1999).

$$\psi_1 = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} \quad (9)$$

$$\psi_2 = \frac{N_2}{\dot{\gamma}^2} \quad (10)$$

ψ_1 e ψ_2 são chamados, respectivamente, de primeiro e segundo coeficientes de tensão normal.

2.3 Modelos de fluido viscoelástico

Nesta seção serão apresentados os quatro modelos de fluido viscoelástico que serão utilizados ao longo deste trabalho.

Quando as deformações impostas a um fluido viscoelástico são infinitesimais, pode-se utilizar um modelo de viscoelasticidade linear, como o modelo de Maxwell, dado pela equação (11) (DENN, 2008):

$$\lambda \frac{d\boldsymbol{\tau}}{dt} + \boldsymbol{\tau} = \eta \frac{d\boldsymbol{\gamma}}{dt} \quad (11)$$

onde λ é o tempo de relaxação do fluido, τ é o tensor de tensões, η é a viscosidade e γ é a deformação do fluido. Esse modelo corresponde à associação em série de uma mola, para representar a parte elástica (primeiro termo do lado esquerdo da equação (11)), e de um amortecedor, representando a parte viscosa do fluido (lado direito da equação (11)), conforme ilustrado esquematicamente na Figura 2.

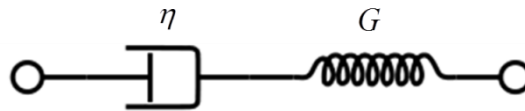


Figura 2 – Ilustração do modelo de Maxwell com a associação de uma mola e de um amortecedor em série.

Em escoamentos reais, as deformações impostas a um fluido não são infinitesimais, de modo que, para se obter um modelo capaz de descrever com maior fidelidade o comportamento viscoelástico, é necessário generalizar a equação (11). A generalização mais simples desta equação constitui o modelo de Maxwell generalizado, dado pela equação (12):

$$\lambda \left[\frac{D\tau}{Dt} - \nabla \mathbf{u}^T \cdot \tau - \nabla \mathbf{u} \cdot \tau \right] + \tau = \lambda G \mathbf{D} \quad (12)$$

onde $\frac{D\tau}{Dt}$ corresponde à derivada material do tensor de tensões, \mathbf{u} ao vetor velocidade, G ao módulo de relaxação dado por $G = \eta / \lambda$ e \mathbf{D} ao tensor taxa de deformação. O modelo de Maxwell generalizado, apesar de ser útil para fornecer uma primeira aproximação do comportamento de muitos fluidos viscoelásticos, não considera, por exemplo, o efeito *shear-thinning*, que aparece em diversos fluidos não newtonianos de aplicação industrial, como os fluidos de perfuração.

Melhorias do modelo de Maxwell generalizado foram propostas. Uma delas corresponde ao modelo PTT (Phan-Thien - Tanner), que é amplamente utilizado e fornece resultados comparáveis a dados experimentais para polímeros fundidos (BIRD, 1987), uma vez que seus parâmetros adicionais caracterizam mais fenômenos típicos de fluidos viscoelásticos, como o deslizamento entre as cadeias poliméricas. O modelo PTT é dado pela equação (13) (DENN, 2008):

$$\lambda \left[\frac{D\boldsymbol{\tau}}{Dt} - \nabla \mathbf{u}^T \cdot \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \mathbf{u} + \xi (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\tau}) \right] + Y(\text{tr}(\boldsymbol{\tau})/G) \boldsymbol{\tau} = \lambda G \mathbf{D} \quad (13)$$

Na equação acima, ξ é um parâmetro que descreve o deslizamento entre as cadeias poliméricas e $Y(\text{tr}(\boldsymbol{\tau})/G)$ é uma função normalmente dada por uma das equações (14), sendo ε um parâmetro extensional. É importante notar que quando ξ e ε são iguais a zero, o modelo de Maxwell generalizado é recuperado.

$$\begin{aligned} Y(\text{tr}(\boldsymbol{\tau})/G) &= \exp(\varepsilon \text{tr}(\boldsymbol{\tau})/G) \\ Y(\text{tr}(\boldsymbol{\tau})/G) &= 1 + \varepsilon \text{tr}(\boldsymbol{\tau})/G \end{aligned} \quad (14)$$

O modelo de Giesekus, dado pela equação (15), também é bastante utilizado. O parâmetro ajustável α neste modelo varia entre 0 e 1 (DENN, 2008).

$$\lambda \left[\frac{D\boldsymbol{\tau}}{Dt} - \nabla \mathbf{u}^T \cdot \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \mathbf{u} + \frac{\alpha}{\lambda G} (\boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{\tau}) \right] + \boldsymbol{\tau} = \lambda G \mathbf{D} \quad (15)$$

Tanto o modelo PTT quanto o modelo de Giesekus preveem o efeito *shear-thinning* (diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de deformação) e segunda diferença de tensões normais diferente de zero, tornando-os mais interessantes que o modelo de Maxwell.

O quarto modelo a ser utilizado ao longo do trabalho é o modelo FENE-P (*Finitely extensible nonlinear elastic*), onde se supõe que a parcela elástica do fluido corresponde a uma cadeia de halteres em que as extremidades são conectadas por molas não lineares, enquanto a parcela viscosa corresponde a um fluido newtoniano. A equação constitutiva do modelo FENE-P é dada pela expressão (16) (MU, 2012):

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{\eta}{\lambda} \left(\frac{1}{1 - \text{tr}(\mathbf{c})/l^2} \mathbf{c} - \frac{1}{1 - 3/l^2} \mathbf{I} \right) \quad (16)$$

sendo l uma constante que mede a extensibilidade dos halteres, \mathbf{I} um tensor unitário e \mathbf{c} um tensor dado por:

$$\mathbf{c} = \frac{H \langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} \rangle}{k_B T} \quad (17)$$

onde H é a constante elástica da mola, \mathbf{Q} é um vetor que liga as duas extremidades dos halteres, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (MU, 2012).

2.4 Espectroscopia de Polímeros

A espectroscopia é uma técnica utilizada para estudar e caracterizar materiais. No caso de polímeros e fluidos em geral, costuma-se aplicar uma deformação ao material e analisar a resposta de alguma grandeza a essa deformação, como tensão ou módulo de relaxação, por exemplo. Uma técnica comum é confinar a amostra de fluido entre placas paralelas ou em uma geometria cone-placa, e aplicar uma rotação senoidal a uma das placas, de modo a deformar o fluido. Essa técnica permite obter informações sobre como se dá a relaxação do material em estado de equilíbrio. Para garantir que não haja perturbações no equilíbrio da estrutura do fluido, é essencial que a escolha da amplitude de deformação seja suficientemente pequena (MOURS, 2000).

Uma vez que materiais complexos, como polímeros e fluidos de perfuração, possuem estrutura não homogênea, a relaxação acontece em diferentes escalas de tempo. Pequenas escalas de tempo, ou seja, baixos tempos de relaxação, estão associados a respostas rápidas do fluido quando uma deformação é imposta, correspondendo fisicamente a moléculas curtas. Grandes escalas, por outro lado, correspondem a elevados tempos de relaxação, quando o fluido demora para responder a um estímulo. Técnicas de espectroscopia permitem obter o espectro de relaxação $H(\lambda)$ de um material, que é suficiente para se compreender o processo de relaxação do material como um todo. Com isso, a realização de testes oscilatórios em reômetros tem como objetivo principal a determinação do espectro

de relaxação, uma vez que, a partir dele, pode-se entender o comportamento de propriedades como viscosidade e diferenças de tensão normal do material. O conhecimento do espectro de relaxação permite compreender a estrutura de um polímero a ponto de possibilitar a criação de novos materiais e a modificação de sua estrutura para uma aplicação específica (MOURS, 2000).

Um experimento comum consiste em aplicar, em certo instante de tempo, uma deformação de amplitude γ_0 a um material, e observar a resposta da tensão no tempo, conforme ilustrado na Figura 3. Se a deformação aplicada for suficientemente pequena para que se esteja dentro do limite de viscoelasticidade linear, a razão $\tau(t)/\gamma_0$ não depende de γ_0 . Tal razão é chamada de módulo de relaxação, definido na equação (18), e é mais interessante de ser analisada em experimentos, justamente por não depender de γ_0 (MOURS, 2000).

$$G(t) = \tau(t) / \gamma_0 \quad (18)$$

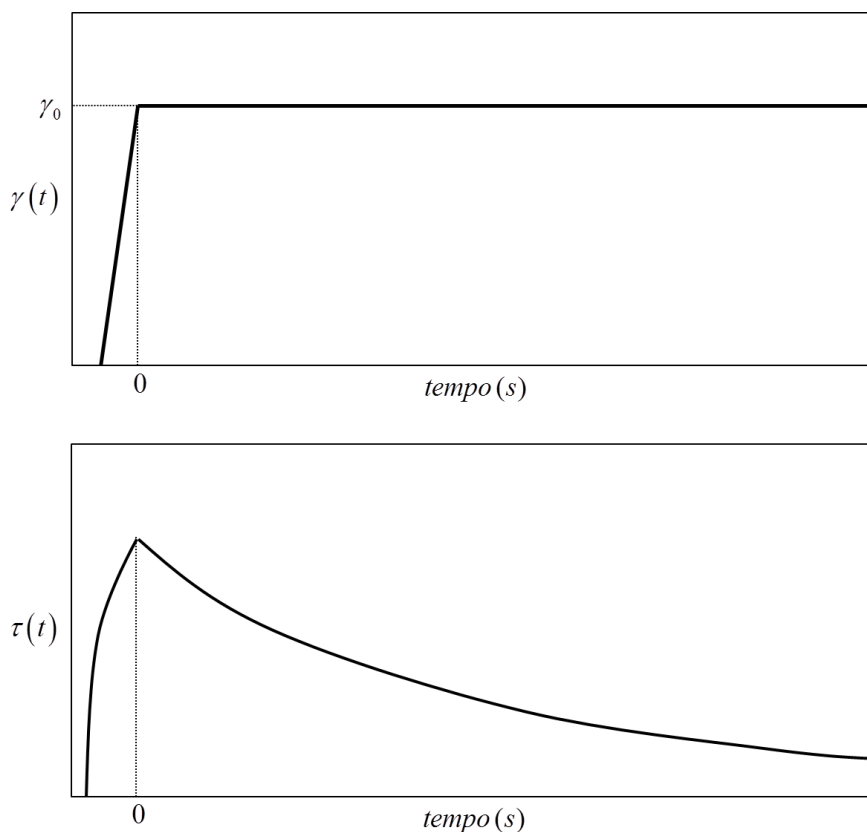


Figura 3: Representação esquemática da relaxação da tensão quando uma deformação é aplicada.

O conhecimento do comportamento da relaxação da tensão dentro da faixa de viscoelasticidade linear permite também se inferir o comportamento da tensão quando grandes deformações são aplicadas, ou seja, quando a hipótese de viscoelasticidade linear passa a ser inválida. Foi observado experimentalmente que, para grandes deformações, a curva de $G(t)$ é deslocada para baixo na medida em que a deformação aumenta.

O experimento descrito acima permite classificar um material como sendo um fluido ou um sólido viscoelástico, através do valor do módulo de equilíbrio G_e , definido pela equação (19) (MOURS, 2000):

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \tau = G_e \gamma_0 \quad (19)$$

Para um sólido, o valor de G_e é finito, sendo atingido instantaneamente no caso de um sólido ideal. Para um fluido, por outro lado, $G_e = 0$.

2.4.1 Espectro de relaxação

O módulo de relaxação de um material pode ser determinado através do espectro de relaxação $H(\lambda)$, aplicando-se a transformada de Laplace em $H(\lambda)$, conforme mostrado na equação (20) (MOURS, 2000).

$$G(t) = G_e + \int_0^{\infty} \frac{H(\lambda)}{\lambda} e^{-t/\lambda} d\lambda \quad (20)$$

Embora idealmente $H(\lambda)$ seja uma função contínua, ela não pode ser medida diretamente, de modo que o que se faz é calcular o espectro de relaxação discreto de um material. Na forma discreta, a equação (20) é escrita da seguinte forma (MOURS, 2000):

$$G(t) = G_e + \sum_{i=1}^N g_i e^{-t/\lambda_i} \quad (21)$$

onde N é o número de modos do espectro, ou seja, o número de pares g_i, λ_i considerados para a determinação do espectro de relaxação. A determinação do espectro de relaxação a partir de um teste oscilatório é um dos principais objetivos do presente trabalho. A metodologia utilizada na obtenção do espectro será detalhada no capítulo 3.

2.4.2 Geometrias comumente utilizadas

Conforme já citado, o espectro de relaxação de um material pode ser obtido através da realização de um teste oscilatório. Nesse tipo de teste, uma deformação de formato senoidal é aplicada ao fluido, e através do comportamento da resposta da tensão, que também será senoidal, é possível se levantar os módulos de armazenamento e dissipação de energia, G' e G'' , em função da frequência. O equacionamento envolvido em um teste oscilatório será apresentado em detalhes no capítulo 3.

As duas geometrias mais utilizadas na realização de testes oscilatórios são a placa-placa e cone-placa (MOURS, 2000). Nesses ensaios, uma amostra do fluido a ser analisado é confinada entre duas placas, e uma rotação oscilante é aplicada a uma das placas, fazendo com que o material se deforme. O torque gerado é então medido. A Figura 4 ilustra esquematicamente a geometria cone-placa, que será utilizada neste trabalho.

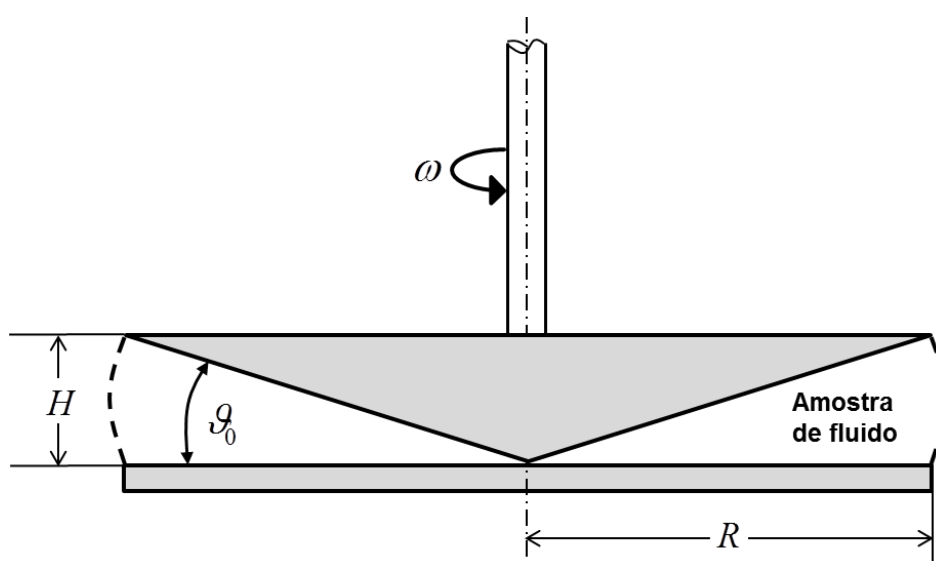


Figura 4: Representação esquemática da geometria cone-placa.
Adaptado de Bird, 1987.

A geometria cone-placa apresenta a vantagem de proporcionar um escoamento com cisalhamento puro com taxa de deformação constante para pequenos valores do ângulo de cone ϑ_0 . Quando se utiliza a geometria placa-placa, o escoamento só apresenta taxa de deformação uniforme para deformações muito pequenas, exigindo uma precisão maior do equipamento.

2.5 Revisão da Literatura – Caracterização de fluidos viscoelásticos

Phan-Thien e Tanner propuseram, em 1976, um novo modelo para caracterizar fluidos viscoelásticos baseado na teoria de redes poliméricas. Este modelo, chamado de PTT, possui dois parâmetros ajustáveis. O primeiro deles, ξ , é obtido pela razão entre a segunda e a primeira diferença de tensão normal, enquanto o segundo, ε , pode ser obtido através de experimentos extensionais. Dessa forma, o modelo PTT é adequado para prever o comportamento de soluções poliméricas sujeitas tanto a esforços cisalhantes quanto a esforços extensionais (PHAN-THIEN, 1976).

Soskey et al. (1984) caracterizaram uma solução de polietileno de baixa densidade e outra de poliestireno através de testes oscilatórios em uma geometria do tipo placa-placa, comparando os resultados com aqueles obtidos através da geometria cone-placa. Ambas as geometrias utilizadas nos experimentos possuíam um diâmetro de 25mm , sendo capazes de produzir deformações $\gamma < 0,5$. O reômetro utilizado possibilitou um deslocamento angular máximo de $0,5\text{rad}$ ($28,6^\circ$) para os testes oscilatórios. A caracterização reológica foi feita através do ajuste de um espectro de relaxação composto de 8 modos a curvas de G' e G'' obtidas experimentalmente, na faixa de frequência $0,1 < \omega < 100\text{rad/s}$. As expressões de G' e G'' válidas para a faixa de viscoelasticidade linear foram utilizadas para efetuar o ajuste, que foi feito através do método de diferenças finitas de Levenberg-Marquardt. O uso da geometria placa-placa faz com que a taxa de deformação do fluido ocorra fora da faixa de viscoelasticidade linear, o que exige que uma correção seja feita aos dados experimentais. A correção proposta pelos autores fez com que os resultados experimentais coincidisse com os obtidos com a geometria cone-placa, que proporciona, de fato, deformações dentro da faixa linear. Os autores concluem que a

correção proposta é importante para o tratamento de dados experimentais obtidos com a geometria placa-placa, que, por aplicar deformações a maiores taxas aos fluidos, diminui significativamente o tempo requerido para a realização dos experimentos.

Baumgaertel et al. (1989) propuseram um método para se obter o espectro de relaxação λ_i, g_i de polímeros a partir de curvas experimentais de G' e G'' . O interesse em se obter o espectro de relaxação reside no fato de que, durante a modelagem e processamento de polímeros, o módulo de relaxação $G(t)$ possui maior significado físico, sendo mais facilmente interpretável do que gráficos de G' e G'' . É comum que se tenha dados experimentais de G' e G'' em vez de $G(t)$, uma vez que a medição direta de $G(t)$ é complicada do ponto de vista experimental, ao contrário do que ocorre para a obtenção dos módulos de perda e armazenamento. O cálculo de $G(t)$ a partir de G' e G'' requer uma transformação do domínio da frequência para o domínio do tempo, que pode ser obtida basicamente de três formas: a primeira delas consiste em utilizar uma transformada de Fourier, que segundo os autores, não é um método confiável, pelo fato de exigir extrapolações fora do intervalo de frequências medidas. O segundo método consiste em utilizar correlações empíricas, e o terceiro e mais poderoso método consiste em utilizar o método dos mínimos quadrados para ajustar as equações de G' e G'' de viscoelasticidade linear, que são dependentes do espectro de relaxação λ_i, g_i , às curvas obtidas experimentalmente. No algoritmo criado pelos autores, λ_i, g_i e o número de modos, N , que não deve ser elevado, são livremente ajustáveis, o que melhora significativamente a caracterização obtida. O método proposto foi validado para diversas curvas obtidas experimentalmente, e se mostrou rápido e capaz de caracterizar os fluidos com boa precisão. Para uma amostra de poliestireno, por exemplo, foram utilizados 9 modos de relaxação, que forneceram uma excelente aproximação do modelo aos dados experimentais.

Quinzani et al. (1990) realizaram um estudo para caracterizar duas soluções de poliisobutileno em escoamentos nos regimes permanente e transitório. Testes oscilatórios de baixa amplitude foram utilizados para caracterizar o comportamento viscoelástico linear das soluções, enquanto o comportamento não linear foi caracterizado por escoamentos em regime transitório e permanente com

predominância de cisalhamento. O espectro de relaxação, composto por diversos modos que consideram o tempo de relaxação e a viscosidade, foi obtido para ambos os fluidos. As curvas obtidas experimentalmente foram comparadas com os ajustes de 3 equações constitutivas de fluido viscoelástico (Bird-DeAguiar, Giesekus e Oldroyd-B). O modelo Oldroyd-B não foi capaz de prever adequadamente o comportamento não linear dos fluidos, enquanto os modelos Giesekus e Bird-DeAguiar forneceram bons ajustes aos dados experimentais.

Baumgaertel et al. (1992) estabeleceram uma relação entre o espectro de relaxação discreto λ_i, g_i e o contínuo $H(t)$, válida para conversão mútua entre os dois espectros. A partir do cálculo do espectro discreto, calcula-se o espectro contínuo, que pode ser usado como parâmetro para avaliar se a quantidade de modos de relaxação é adequada para descrever os dados experimentais. O espaçamento entre os tempos de relaxação escolhidos também é importante na qualidade do ajuste, de modo que os autores sugerem que haja de 1,2 a 1,5 modos por década. A indeterminação durante a obtenção do espectro de relaxação, já encontrada por outros autores, é evitada mantendo-se baixo o número de modos. Como um número muito baixo de modos não fornece ajustes suficientemente bons, sugere-se a existência de um número ideal de modos para que o ajuste seja o melhor possível.

Quinzani et al. (1995) estudaram experimentalmente o escoamento de uma solução de poliisobutileno em uma contração abrupta plana de razão 3,97:1. O espectro de relaxação foi obtido e as respostas de seis modelos de fluido viscoelástico foram comparadas com os dados experimentais. Embora cinco dos seis modelos utilizados tenham fornecido bons resultados, apenas o modelo PTT permitiu comparações quantitativas, graças ao seu parâmetro extensional ε , que pode variar a cada modo, tornando o modelo PTT mais flexível que os demais.

Guillet et al. (1996) realizaram testes experimentais do escoamento de duas soluções de polietileno de baixa densidade, uma linear (LLDPE) e outra não linear (LDPE), em contrações abruptas, em escoamentos convergentes e em escoamentos na saída de um canal. As propriedades dos dois fluidos foram obtidas com o uso de técnicas de reometria, a partir das quais os modelos Oldroyd-B e PTT foram ajustados para os fluidos em questão, na forma multimodal. Os autores concluíram

que o modelo PTT é o mais fiel no sentido de captar fenômenos de viscoelasticidade observados nos escoamentos.

Hatzikiriakos et al. (1997) caracterizaram três resinas de politereftalato de etileno (PET), através do modelo de viscoelasticidade linear, para se obter o espectro de relaxação, e do modelo PTT, para descrever o comportamento não linear dos fluidos. Os resultados de viscoelasticidade linear foram obtidos através da realização de testes oscilatórios na faixa de $0,1-500 \text{ rad/s}$ em geometria placa-placa, tendo as placas diâmetros de 25 e 40mm. Os ajustes do espectro de relaxação foram feitos utilizando de 3 a 4 modos de relaxação. Os ensaios de viscoelasticidade não linear foram realizados em um reômetro capilar, onde foram feitos testes de cisalhamento e testes extensionais com altas taxas de deformação. É frisada a importância do condicionamento das amostras de fluido antes da realização dos ensaios para que haja repetibilidade. As amostras passaram pelo processo de secagem a vácuo durante 7 horas antes de serem submetidas aos testes. O efeito da temperatura sobre os resultados também é muito pronunciado, de modo que essa grandeza foi controlada antes e durante os experimentos. Os ajustes obtidos foram satisfatórios, tanto os de viscoelasticidade linear quanto aqueles obtidos com o modelo PTT. Os parâmetros obtidos permitem a simulação do escoamento das resinas analisadas em situações industriais.

Gallino et al. (2001) utilizaram uma abordagem reológica para aprimorar o comportamento de fluidos de perfuração. Um dos principais objetivos foi analisar o efeito da temperatura sobre as propriedades reológicas, uma vez que ela pode variar muito ao longo de um poço de petróleo. A análise dos módulos de armazenamento de energia, G' e G'' , permite verificar em qual momento ocorre a quebra do gel, que é quando G'' se torna superior a G' . Modificações na composição do fluido de perfuração devem ser efetuadas quando nota-se uma quebra prematura do gel em função da temperatura, que pode corromper as propriedades desejadas do fluido de perfuração. Os autores citam o fato de que há poucos trabalhos na literatura onde se faz uma caracterização reológica de fluidos de perfuração, e ressaltam em sua conclusão que esse tipo de análise é rica em informações e contribui para a melhoria da formulação e do funcionamento de fluidos de perfuração. Ajustar um espectro de relaxação aos dados obtidos experimentalmente estava fora do escopo desse trabalho.

Outros trabalhos presentes na literatura, como aqueles de Carrot et al. (1996), Byars et al. (1997), Langouche et al. (1999), Ewoldt et al. (2008), Verbeeten (2010), Gurnon et al. (2012) e Mu et al. (2012), também caracterizam fluidos através de ajustes dos modelos de fluido viscoelástico. Os modelos mais comumente utilizados nesses trabalhos são os de Maxwell, Oldroyd-B, PTT, Giesekus e FENE-P, sendo que o modelo PTT apresenta, em geral, boa concordância com os resultados experimentais em relação aos demais modelos.

Neste trabalho, amostras de fluido de perfuração fornecidas pela empresa Petrobras serão submetidas a testes oscilatórios de baixa amplitude, visando à obtenção do espectro de relaxação do fluido, e a testes de cisalhamento puro, a partir dos quais será possível avaliar a viscosidade dos fluidos em função da taxa de deformação. Esses testes serão suficientes para ajustar os modelos matemáticos de fluido viscoelástico utilizados no trabalho, que são o modelo de Maxwell, o modelo PTT (Phan-Thien - Tanner), o modelo de Giesekus e o modelo FENE-P. O ajuste desses modelos matemáticos permitirá escolher qual deles melhor se adapta aos dados experimentais.

3. METODOLOGIA

Para executar a caracterização de fluidos viscoelásticos através de dados experimentais, inicialmente foi realizada uma revisão bibliográfica sobre o assunto. O objetivo dessa revisão da literatura é conhecer a metodologia utilizada por outros autores, verificando os equipamentos disponíveis, os tipos de fluido utilizados, as curvas levantadas experimentalmente, os modelos matemáticos adotados e o conjunto de equações a serem resolvidas para realizar o ajuste.

Os experimentos foram realizados no reômetro HAAKE MARS III, do Laboratório de Ciências Térmicas da UTFPR. Esse reômetro permite a realização de testes oscilatórios de baixa amplitude, testes de escoamentos em cisalhamento puro e escoamentos entre discos paralelos. Os gráficos que podem ser obtidos a partir desses experimentos são suficientes para ajustar os parâmetros dos quatro modelos de fluido viscoelástico a serem utilizados neste trabalho.

3.1 Testes oscilatórios

Para os testes oscilatórios de baixa amplitude, impõe-se uma deformação senoidal ao fluido, colocando-o entre dois discos paralelos e rotacionando o disco superior, alternando-se o sentido de rotação. Dessa forma, a deformação imposta ao fluido e as possíveis tensões em resposta a esta deformação têm o formato mostrado na Figura 5. Para o caso de um sólido ideal, tensão e deformação estão sempre em fase, isto é, o sólido responde imediatamente à deformação aplicada, de modo que o ângulo de defasagem δ entre deformação e tensão é 0° . Para um fluido newtoniano, por outro lado, deformação e tensão estão defasadas em 90° , ou seja, quando a deformação aplicada é nula, a tensão atinge seu valor máximo, e quando a deformação é máxima, a tensão é igual a zero. Para fluidos viscoelásticos, $0^\circ < \delta < 90^\circ$, uma vez que efeitos elásticos e viscosos estão presentes.

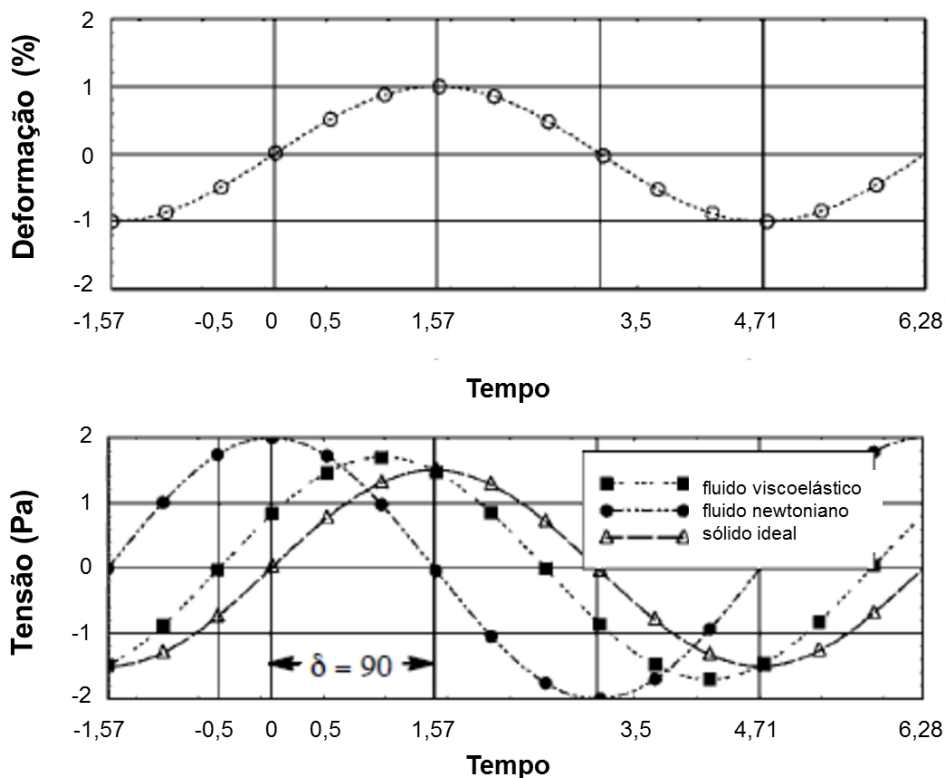


Figura 5 – Deformação senoidal imposta ao fluido e possíveis respostas da tensão

Fonte: Adaptado de Schramm, 2004.

A deformação e a taxa de deformação podem ser, nesse caso, representadas matematicamente pelas equações (22) e (23) (BIRD, 1987).

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (22)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad (23)$$

onde γ é a deformação, γ_0 é a amplitude da deformação, ω é a frequência de rotação, t é o tempo decorrido e $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação. A tensão pode ser escrita em função do ângulo de defasagem δ , de acordo com a equação (24):

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \\ \tau &= \tau_0 [\sin(\omega t) \cos(\delta) + \sin(\delta) \cos(\omega t)] \end{aligned} \quad (24)$$

A equação (24) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\tau = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (25)$$

onde G' e G'' são, respectivamente, os módulos de armazenamento e dissipação de energia:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (26)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (27)$$

O ângulo de defasagem δ pode, então, ser escrito de acordo com a equação (28):

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (28)$$

Ao se realizar um teste oscilatório de baixa amplitude no reômetro, pode-se obter como resposta curvas de G' e G'' em função da frequência de rotação do disco. Isso é feito utilizando-se o modelo de Maxwell linear, equação (11). O modelo de viscoelasticidade linear é válido nesse caso porque a amplitude da deformação imposta ao fluido é suficientemente pequena. Substituindo as expressões de taxa de deformação e de tensão de um teste oscilatório (equações (23) e (25), respectivamente) na equação do modelo de Maxwell linear, para o caso de cisalhamento puro, obtém-se:

$$\tau + \lambda \frac{\partial \tau}{\partial t} = \eta \dot{\gamma} \Rightarrow$$

$$G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t) + \lambda [\omega G' \cos(\omega t) - \omega G'' \sin(\omega t)] = \eta \omega \cos(\omega t) \quad (29)$$

Agrupando separadamente os termos em $\sin(\omega t)$ e $\cos(\omega t)$, tem-se:

$$G' \sin(\omega t) - \lambda \omega G'' \sin(\omega t) = 0 \Rightarrow G' = \lambda \omega G'' \quad (30)$$

$$G'' \cos(\omega t) + \lambda \omega G' \cos(\omega t) = \eta \omega \cos(\omega t) \Rightarrow G'' + \lambda \omega G' = \eta \omega \quad (31)$$

Substituindo (30) em (31), encontram-se as expressões para G'' e, conseqüentemente, G' . Inserindo-se o módulo de relaxação $G = \eta / \lambda$, as expressões assumem as seguintes formas:

$$G' = G \frac{(\lambda \omega)^2}{1 + (\lambda \omega)^2} \quad (32)$$

$$G'' = G \frac{(\lambda \omega)}{1 + (\lambda \omega)^2} \quad (33)$$

Dessa forma, tendo-se valores de G' e G'' em função da frequência ω , que são obtidos através do reômetro, resta determinar os valores de λ e G . O que costuma ser feito é impor o tempo de relaxação e calcular, assim, o valor de G e, por consequência, da viscosidade η . Algoritmos mais robustos, como aquele proposto por Baumgaertel et al. (1989), permitem que tanto os valores de λ quanto de G possam ser livremente ajustados. Para aumentar a precisão do ajuste no valor de η , pode-se utilizar múltiplos modos de relaxação, o que consiste em ajustar mais de um par (λ_i, η_i) para caracterizar o fluido. Utilizando múltiplos modos, as equações (32) e (33) devem ser escritas da seguinte forma (BIRD, 1987):

$$G' = \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i \lambda_i \omega^2}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad (34)$$

$$G'' = \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i \omega}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad (35)$$

Com isso, impõem-se valores fixos para os λ_i em escala logarítmica, e ajustam-se os valores de η_i . Neste trabalho, os ajustes dos valores de η_i para as curvas experimentais foram obtidos através de um código escrito no programa

Matlab, utilizando-se o método dos mínimos quadrados, que será apresentado na subseção 3.4.

Uma vez que se tenha obtido o espectro de relaxação, todas as propriedades de viscoelasticidade linear do material podem ser determinadas. O módulo complexo G^* e a viscosidade complexa η^* são dados por (BIRD, 1987):

$$G^*(\omega) = G' + iG'' \quad (36)$$

$$\eta^*(\omega) = \eta' - i\eta'' \quad (37)$$

onde as viscosidades η' e η'' são dadas pelas expressões abaixo (BIRD, 1987):

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \Rightarrow \eta' = \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad (38)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \Rightarrow \frac{\eta''}{\omega} = \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i \lambda_i}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad (39)$$

Para o modelo de Maxwell generalizado, é possível ainda se escrever, tendo-se apenas o espectro de relaxação, uma expressão para a viscosidade em função do tempo η^+ quando uma determinada taxa de deformação é aplicada no instante $t = 0$ (BIRD, 1987):

$$\frac{\eta^+}{\eta^0} = \frac{\sum_i \eta_i (1 - e^{-t/\lambda_i})}{\sum_i \eta_i} \quad (40)$$

sendo η^0 a viscosidade a taxa de cisalhamento nula. É importante ressaltar que as expressões (38) a (40) somente são válidas para o modelo de viscoelasticidade linear. O espectro de relaxação de viscoelasticidade linear, no entanto, é utilizado nas equações constitutivas dos modelos não lineares estudados no presente trabalho.

3.1.1 Medição de propriedades de viscoelasticidade linear no reômetro

Os testes oscilatórios foram realizados na geometria placa-placa, ilustrada na Figura 6. Nesse experimento, o eixo ligado à placa superior é rotacionado, enquanto que a placa inferior permanece estacionária. Em termos do torque necessário T_0 para que a placa inferior permaneça estacionária, é possível se calcular as viscosidades dinâmicas η' e η'' através das equações (41) e (42) (BIRD, 1987):

$$\eta' = -\frac{2HT_0 \sin(\delta)}{\pi R^4 \omega \theta_0} \quad (41)$$

$$\eta'' = -\frac{2HT_0 \cos(\delta)}{\pi R^4 \omega \theta_0} \quad (42)$$

Nas equações acima, θ_0 é a amplitude do ângulo de rotação imposto à placa superior. Conforme já visto na subseção anterior, a partir das curvas de η' e η'' em função da velocidade de rotação ω , é possível se obter curvas de G' e G'' , que são suficientes para se obter o espectro de relaxação do fluido.

Na próxima seção será apresentada a metodologia utilizada para os testes de cisalhamento puro, a partir dos quais será possível calcular os parâmetros ajustáveis dos modelos de viscoelasticidade não linear.

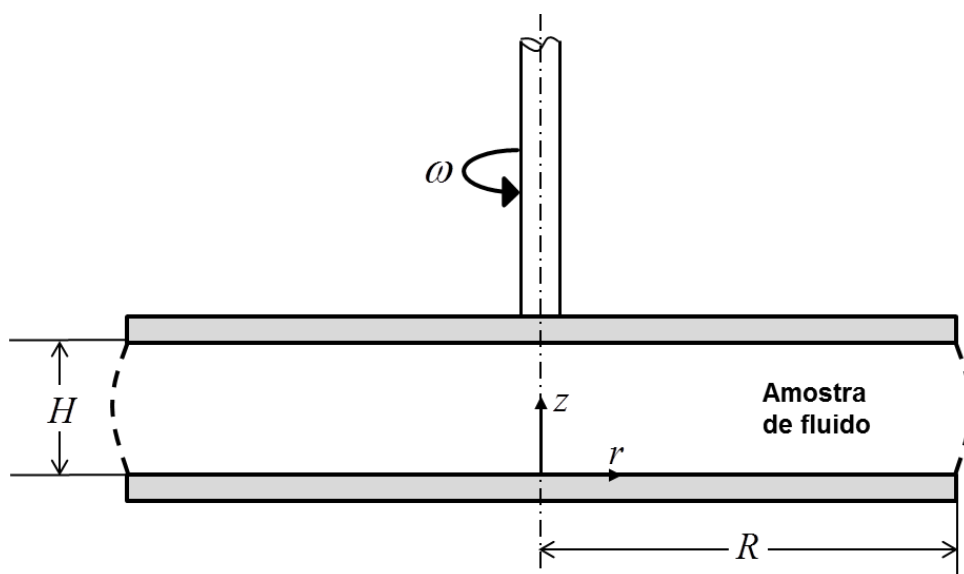


Figura 6: Geometria placa-placa utilizada na realização de testes oscilatórios. Adaptado de Bird, 1987.

3.2 Testes de cisalhamento puro

Escoamentos com cisalhamento puro, isto é, sem efeitos extensionais, podem ser obtidos com o uso de diversas geometrias em reômetros, sendo úteis para determinar propriedades reológicas que dependem apenas do comportamento do fluido quando sofre cisalhamento. Similarmente, também é possível se realizar experimentos nos quais não há cisalhamento, mas apenas efeitos extensionais, conforme será visto na próxima subseção.

Três geometrias comumente utilizadas em experimentos de cisalhamento puro são a cone-placa, a placa-placa e o viscosímetro capilar. Na geometria cone-placa, ilustrada na Figura 4, o ângulo de cone deve ser pequeno, em geral inferior a 4° . Essa geometria apresenta a desvantagem de não permitir que altas taxas de deformação sejam aplicadas, uma vez que efeitos inerciais passam a ser importantes a altas taxas, assim como efeitos viscoelásticos, fazendo com que o escoamento deixe de ocorrer em regime permanente. O viscosímetro capilar, por outro lado, permite que taxas elevadas sejam aplicadas, pois esse equipamento não é afetado por fatores inerciais. Embora seja útil para se medir a viscosidade em função da taxa de deformação, o viscosímetro capilar não fornece nenhuma informação acerca dos esforços normais aplicados ao fluido, o que impossibilita o cálculo dos coeficientes de tensão normal. A geometria placa-placa surge como uma terceira solução para obtenção de escoamentos em cisalhamento puro, apresentando como vantagem o fato de ser possível aplicar taxas de deformação moderadas quando a distância entre as placas é pequena, o que não é alcançável com a geometria cone-placa (BIRD, 1987).

Neste trabalho, para escoamentos de cisalhamento puro em regime permanente, pretende-se obter curvas para a viscosidade em função da taxa de deformação e para os coeficientes de tensão normal no fluido utilizando-se a geometria placa-placa (Figura 6). A taxa de deformação imposta ao fluido é dada pela equação (43), sendo W a velocidade angular do eixo acoplado à placa superior, H a distância entre as placas e $\dot{\gamma}_R$ a taxa de deformação em $r = R$.

$$\dot{\gamma} = \frac{rW}{H} = \dot{\gamma}_R \frac{r}{R} \quad (43)$$

A viscosidade dependente da taxa de deformação, $\eta(\dot{\gamma})$, pode ser escrita em função do torque T necessário para que a placa permaneça estática (BIRD, 1987):

$$\eta(\dot{\gamma}_R) = \frac{T / 2 \pi R^3}{\dot{\gamma}_R} \left[3 + \frac{d \ln(T / 2 \pi R^3)}{d \ln(\dot{\gamma}_R)} \right] \quad (44)$$

O primeiro e segundo coeficientes de tensão normal, $\psi_1(\dot{\gamma})$ e $\psi_2(\dot{\gamma})$, são dados pelas equações (45) e (46). Observa-se que $\psi_1(\dot{\gamma})$ depende da força de reação na placa inferior devido à pressão exercida pelo fluido e à pressão atmosférica, F , enquanto que $\psi_2(\dot{\gamma})$ depende da pressão axial na extremidade da placa, $\pi_{zz}(R)$ (BIRD, 1987).

$$\psi_1(\dot{\gamma}_R) = \psi_2 + \frac{1}{\dot{\gamma}_R^2} \left(\frac{F}{\pi R^2} \right) \left[2 + \frac{d \ln(F / \pi R^2)}{d \ln \dot{\gamma}_R} \right] \quad (45)$$

$$\psi_2(\dot{\gamma}_R) = \frac{P_{atm} - \pi_{zz}(R)}{\dot{\gamma}_R^2} \quad (46)$$

Uma vez obtidas curvas experimentais de $\eta(\dot{\gamma})$, $\psi_1(\dot{\gamma})$ e $\psi_2(\dot{\gamma})$, é preciso compará-las com as respostas das equações constitutivas utilizadas neste trabalho. Para isso, é necessário escrever cada equação constitutiva considerando-se a hipótese de cisalhamento puro, ou seja, desprezando deformações extensionais. Serão estudados tanto os casos de regime permanente, nos quais a taxa de deformação imposta é constante ao longo do tempo, quanto casos onde se observa a evolução das propriedades do material com o tempo, o que é feito impondo-se uma taxa de deformação constante para $t > 0$.

3.2.1 Equações constitutivas com hipótese de cisalhamento puro

Nesta seção as equações constitutivas utilizadas para os ajustes serão simplificadas para o caso de cisalhamento puro, isto é, sem efeitos extensionais. O campo de velocidade, nesse caso, é dado pela equação (47):

$$\begin{aligned}v_x &= \dot{\gamma}(t) y \\v_y &= 0 \\v_z &= 0\end{aligned}\tag{47}$$

O gradiente de velocidade $\nabla \mathbf{v}$, portanto, é escrito da seguinte forma:

$$\nabla \mathbf{v} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma}(t) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\tag{48}$$

a) Modelo de Maxwell generalizado

O modelo de Maxwell generalizado é dado pela equação (49), escrita na forma tensorial e para múltiplos modos de relaxação:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\tau} &= \sum_i \boldsymbol{\tau}_i \\ \boldsymbol{\tau}_i + \lambda_i \boldsymbol{\tau}_{i(1)} &= -\eta_i \boldsymbol{\gamma}_{(1)}\end{aligned}\tag{49}$$

O índice subscripto $_{(1)}$ representa a derivada convectiva dos tensores de tensão e de deformação. A seguir são apresentadas as suas definições e formas simplificadas para cisalhamento puro:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\gamma}_{(1)} &= \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T \\ \boldsymbol{\gamma}_{(1)} &= \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\end{aligned}\tag{50}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\tau}_{(1)} &= \frac{D\boldsymbol{\tau}}{Dt} - \left\{ (\nabla \mathbf{v})^T \cdot \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\tau} \cdot (\nabla \mathbf{v}) \right\} \\ \boldsymbol{\tau}_{(1)} &= \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix} + \mathbf{v} \cdot \nabla \boldsymbol{\tau} - \left\{ \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right\} \Rightarrow\end{aligned}$$

$$\boldsymbol{\tau}_{(1)} = \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix} - \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 2\tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ \tau_{yy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (51)$$

Uma vez definidos os tensores acima, pode-se escrever a equação constitutiva do modelo de Maxwell generalizado para cisalhamento puro:

$$\begin{pmatrix} \tau_{ixx} & \tau_{ixy} & 0 \\ \tau_{ixy} & \tau_{iyy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{izz} \end{pmatrix} + \lambda_i \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \tau_{ixx} & \tau_{ixy} & 0 \\ \tau_{ixy} & \tau_{iyy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{izz} \end{pmatrix} - \lambda_i \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 2\tau_{ixy} & \tau_{iyy} & 0 \\ \tau_{iyy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = -\eta_i \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (52)$$

Se adotarmos a hipótese de regime permanente, a solução para as componentes da tensão é dada pela equação (53). Essa hipótese é válida quando se analisa curvas de viscosidade e coeficientes de tensão normal em função da taxa de deformação, quando há interesse somente nos valores de regime permanente.

$$\begin{cases} \tau_{ixx} = -2\lambda_i \eta_i \dot{\gamma}^2 \\ \tau_{ixy} = -\eta_i \dot{\gamma} \\ \tau_{iyy} = 0 \\ \tau_{izz} = 0 \end{cases} \quad (53)$$

Uma vez definidos os valores das tensões, pode-se escrever a viscosidade e os coeficientes de tensão normal em função da taxa de cisalhamento, definidas pelas equações (54), (55) e (56):

$$\eta(\dot{\gamma}) = -\sum_i \frac{\tau_{ixy}}{\dot{\gamma}} \quad (54)$$

$$\psi_1(\dot{\gamma}) = -\sum_i \frac{\tau_{ixx} - \tau_{iyy}}{\dot{\gamma}^2} \quad (55)$$

$$\psi_2(\dot{\gamma}) = -\sum_i \frac{\tau_{iyy} - \tau_{izz}}{\dot{\gamma}^2} \quad (56)$$

Substituindo as equações (53) nas expressões acima, obtém-se:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \sum_i \eta_i \quad (57)$$

$$\psi_1(\dot{\gamma}) = \sum_i 2\lambda_i \eta_i \quad (58)$$

$$\psi_2 = 0 \quad (59)$$

Observa-se que tanto a viscosidade quanto os coeficientes de tensão normal na realidade não dependem da taxa de deformação imposta para o modelo de Maxwell. Isso faz com que o modelo não seja capaz de prever comportamentos comumente observados em fluidos viscoelásticos, como o efeito *shear-thinning*, isto é, redução da viscosidade com aumento da taxa de deformação. Dessa forma, o modelo de Maxwell é, de fato, apenas uma primeira aproximação para comportamento de fluidos viscoelásticos, não podendo, em geral, ser utilizado como parâmetro de projetos ou em simulações numéricas mais realistas.

No caso de regime transiente, há interesse em observar a variação da viscosidade e coeficientes de tensão normal quando uma taxa de deformação constante é aplicada subitamente a uma amostra que, inicialmente, não estava sujeita a nenhum esforço. Assim, a taxa de deformação aplicada é dada pela equação (60):

$$\dot{\gamma} = \begin{cases} 0 & t = 0 \\ \dot{\gamma}_0 & t > 0 \end{cases} \quad (60)$$

A equação (52) não sofre nenhuma simplificação quando o escoamento ocorre em regime transiente. O sistema de equações diferenciais resultantes é, portanto:

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_{ixx} + \lambda_i \frac{\partial \tau_{ixx}}{\partial t} - 2 \lambda_i \dot{\gamma}_0 \tau_{ixy} = 0 \\ \tau_{ixy} + \lambda_i \frac{\partial \tau_{ixy}}{\partial t} - \lambda_i \dot{\gamma}_0 \tau_{iyy} = -\eta_i \dot{\gamma}_0 \\ \tau_{iyy} + \lambda_i \frac{\partial \tau_{iyy}}{\partial t} = 0 \\ \tau_{izz} + \lambda_i \frac{\partial \tau_{izz}}{\partial t} = 0 \end{array} \right. \quad (61)$$

Esse sistema será resolvido numericamente no programa Matlab, de modo a obter as soluções para os quatro componentes não nulos do tensor de tensões. Analogamente às expressões de viscosidade e coeficientes de tensão normal em função da taxa de deformação, define-se também essas expressões dependentes do tempo, onde se utiliza o índice sobrescrito ⁺:

$$\eta^+ = -\sum_i \frac{\tau_{ixy}}{\dot{\gamma}_0} \quad (62)$$

$$\psi_1^+ = -\sum_i \frac{\tau_{ixx} - \tau_{iyy}}{\dot{\gamma}_0^2} \quad (63)$$

$$\psi_2^+ = -\sum_i \frac{\tau_{iyy} - \tau_{izz}}{\dot{\gamma}_0^2} \quad (64)$$

b) Modelo PTT

A equação constitutiva do modelo PTT, mostrada na expressão (65), será escrita na forma simplificada para cisalhamento puro, analogamente ao que foi feito para o modelo de Maxwell.

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\tau} &= \sum_i \boldsymbol{\tau}_i \\ Y(\text{tr}(\boldsymbol{\tau})) \boldsymbol{\tau}_i + \lambda_i \boldsymbol{\tau}_{i(t)} + \frac{1}{2} \lambda_i \xi \{ \dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \boldsymbol{\tau}_i + \boldsymbol{\tau}_i \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}} \} &= -\hat{\eta}_j \dot{\boldsymbol{\gamma}} \end{aligned} \quad (65)$$

onde $\hat{\eta}_j = (1 - \xi) \eta_j$ e ξ e ε são parâmetros ajustáveis. O sistema de equações resultante da adoção da hipótese de cisalhamento puro está mostrado na equação (66).

$$\left\{ \begin{array}{l} Y(\text{tr}(\boldsymbol{\tau}))\tau_{ixx} + \lambda_i \frac{\partial \tau_{ixx}}{\partial t} + \lambda_i \dot{\gamma} (\xi - 2)\tau_{ixy} = 0 \\ Y(\text{tr}(\boldsymbol{\tau}))\tau_{ixy} + \lambda_i \frac{\partial \tau_{ixy}}{\partial t} - \lambda_i \dot{\gamma} \tau_{iyy} + \frac{1}{2} \lambda_i \dot{\gamma} \xi (\tau_{ixx} + \tau_{iyy}) = -\hat{\eta}_i \dot{\gamma} \\ Y(\text{tr}(\boldsymbol{\tau}))\tau_{iyy} + \lambda_i \frac{\partial \tau_{iyy}}{\partial t} + \lambda_i \dot{\gamma} \xi \tau_{ixy} = 0 \\ Y(\text{tr}(\boldsymbol{\tau}))\tau_{izz} + \lambda_i \frac{\partial \tau_{izz}}{\partial t} = 0 \end{array} \right. \quad (66)$$

Para o caso de regime permanente, basta simplificar os termos de derivada em relação ao tempo na equação (66), e numa análise em regime transiente, escrever $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0$. As equações utilizadas para se obter a viscosidade e os coeficientes de tensão normal em regime permanente e transiente são as mesmas apresentadas para o modelo de Maxwell (equações (54) a (56) e (62) a (64)).

c) Modelo de Giesekus

A seguir são apresentados a equação constitutiva do modelo de Giesekus e o sistema de equações diferenciais obtido quando se adota a hipótese de cisalhamento puro, sendo α um parâmetro ajustável.

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\tau} &= \sum_i \boldsymbol{\tau}_i \\ \boldsymbol{\tau}_i + \lambda_i \boldsymbol{\tau}_{i(1)} - \alpha \frac{\lambda_i}{\eta_i} \{ \boldsymbol{\tau}_i \cdot \boldsymbol{\tau}_i \} &= -\eta_i \dot{\boldsymbol{\gamma}} \end{aligned} \quad (67)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_{ixx} + \lambda_i \frac{\partial \tau_{ixx}}{\partial t} - 2\lambda_i \dot{\gamma} \tau_{ixy} - \alpha \frac{\lambda_i}{\eta_i} (\tau_{ixx}^2 + \tau_{ixy}^2) = 0 \\ \tau_{ixy} + \lambda_i \frac{\partial \tau_{ixy}}{\partial t} - \lambda_i \dot{\gamma} \tau_{iyy} - \alpha \frac{\lambda_i}{\eta_i} \tau_{ixy} (\tau_{ixx} + \tau_{iyy}) = -\eta_i \dot{\gamma} \\ \tau_{iyy} + \lambda_i \frac{\partial \tau_{iyy}}{\partial t} - \alpha \frac{\lambda_i}{\eta_i} (\tau_{iyy}^2 + \tau_{ixy}^2) = 0 \\ \tau_{izz} + \lambda_i \frac{\partial \tau_{izz}}{\partial t} - \alpha \frac{\lambda_i}{\eta_i} \tau_{izz}^2 = 0 \end{array} \right. \quad (68)$$

d) Modelo FENE-P

A seguir são apresentados a equação constitutiva do modelo FENE-P e o sistema de equações diferenciais obtido quando se adota a hipótese de cisalhamento puro, onde b e λ são ajustáveis.

$$Z \boldsymbol{\tau} + \lambda \boldsymbol{\tau}_{(1)} - \lambda \left[\boldsymbol{\tau} - (1 - \varepsilon b) \frac{\eta}{\lambda} \boldsymbol{\delta} \right] \frac{D \ln Z}{Dt} = -(1 - \varepsilon b) \eta \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (69)$$

$$Z = 1 + \left(\frac{3}{b} \right) \left(1 - \lambda \frac{\text{tr}(\boldsymbol{\tau})}{3\eta} \right); \varepsilon = \frac{2}{b(b+2)}$$

$$\begin{cases} Z \tau_{xx} + \lambda \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial t} - 2\lambda \dot{\gamma} \tau_{xy} - \lambda \frac{d \ln Z}{dt} \left[\tau_{xx} - (1 - \varepsilon b) \frac{\eta}{\lambda} \right] = 0 \\ Z \tau_{xy} + \lambda \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial t} - \lambda \dot{\gamma} \tau_{yy} - \lambda \frac{d \ln Z}{dt} \tau_{xy} = -(1 - \varepsilon b) \eta \dot{\gamma} \\ Z \tau_{yy} + \lambda \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial t} - \lambda \frac{d \ln Z}{dt} \left[\tau_{yy} - (1 - \varepsilon b) \frac{\eta}{\lambda} \right] = 0 \\ Z \tau_{zz} + \lambda \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial t} - \lambda \frac{d \ln Z}{dt} \left[\tau_{zz} - (1 - \varepsilon b) \frac{\eta}{\lambda} \right] = 0 \end{cases} \quad (70)$$

Uma síntese da metodologia proposta está mostrada na Figura 7.

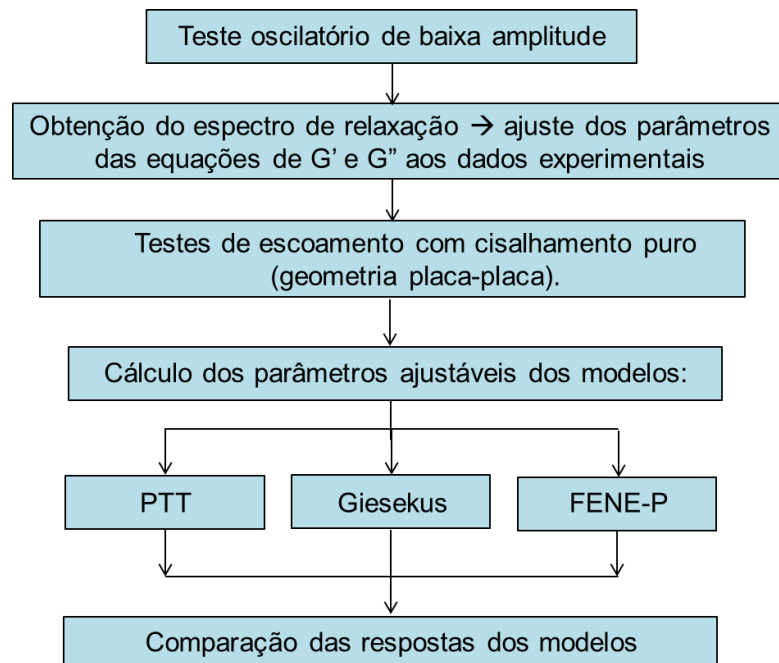


Figura 7: Fluxograma ilustrando a metodologia de ajuste proposta.

3.3 Reometria extensional

Durante o escoamento de fluidos viscoelásticos, efeitos extensionais estão presentes e podem afetar de forma significativa a sua dinâmica. Enquanto que escoamentos em cisalhamento puro podem ser facilmente obtidos através de diversas técnicas de reometria, escoamentos puramente extensionais, isto é, livres de cisalhamento, são difíceis de obter. A principal dificuldade é que, onde houver uma parede em contato com o fluido, haverá cisalhamento devido à condição de não deslizamento, e na ausência de paredes, o controle de estabilidade do fluido e de medições torna-se complexo. Uma técnica comum consiste em tensionar uma amostra de fluido, como em um ensaio de tração utilizado em materiais sólidos, aplicando-se uma taxa de alongação conhecida. Técnicas como essa não podem ser utilizadas em soluções poliméricas, mas somente em polímeros fundidos. Para soluções, pode-se forçar uma amostra de fluido a passar por uma contração abrupta de seção, o que irá gerar efeitos extensionais significativos. Separando-se a queda de pressão devido a efeitos extensionais e de cisalhamento, é possível se inferir o comportamento extensional do fluido.

O reômetro disponível na UTFPR para este projeto não é capaz de realizar medições de características extensionais. Portanto, a determinação de parâmetros extensionais está fora do escopo deste estudo. Técnicas de reometria extensional podem ser encontradas em Winter et al. (1979), Macosko et al. (1982), Bird et al. (1987), Macosko (1994) e Padmanabhan et al. (1997).

3.4 Método dos mínimos quadrados

Quando se tem problemas nos quais o número de equações é maior do que o número de incógnitas, é preciso propor uma solução aproximada que atenda suficientemente bem todas as equações do problema. Como exemplo, pode-se citar um fenômeno descrito por um modelo linear, como o da equação (71):

$$f(x) = ax + b \quad (71)$$

onde a e b são constantes e x é uma variável independente. Supondo que valores de $f(x)$ possam ser obtidos através de um experimento, tem-se um número n de pontos, a partir dos quais se deseja calcular os melhores valores de a e b que descrevem o fenômeno. Por ser uma função de apenas duas variáveis, $f(x)$ requer

apenas dois pontos para se obter a e b . Se $n > 2$, o problema estará superdeterminado. Para resolver problemas como o citado nesse exemplo, costuma-se utilizar o método dos mínimos quadrados.

Matematicamente, o método dos mínimos quadrados consiste em minimizar a soma dos quadrados dos resíduos, onde o resíduo em cada ponto é dado, geralmente, por uma das equações abaixo:

$$r_i = y_i - f(x_i) \quad (72)$$

$$r_i = 1 - \frac{f(x_i)}{y_i} \quad (73)$$

Neste trabalho, a equação (72) será utilizada para o cálculo do resíduo. O somatório dos quadrados dos resíduos, S , deve ser o menor possível para que a curva $f(x_i)$ seja próxima dos pontos experimentais y_i , e é dado pela equação (74) (MATHWORKS, 2013):

$$S = \sum_{i=1}^n r_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i))^2 \quad (74)$$

Substituindo a equação (71) na equação (74), obtém-se:

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - (ax_i + b))^2 \quad (75)$$

Uma vez que se deseja obter os valores de a e b tais que S seja mínimo, as derivadas parciais de S em relação a a e b devem ser nulas (WOLFRAM, 2013):

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial a} = 0 &\Rightarrow -2 \sum_{i=1}^n x_i (y_i - (ax_i + b)) = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial b} = 0 &\Rightarrow -2 \sum_{i=1}^n (y_i - (ax_i + b)) = 0 \end{aligned} \quad (76)$$

Escrevendo as expressões da equação (76) na forma de um sistema linear, tem-se:

$$\begin{aligned} a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i &= \sum_{i=1}^n x_i y_i \\ a \sum_{i=1}^n x_i + b \cdot n &= \sum_{i=1}^n y_i \end{aligned} \quad (77)$$

Escrevendo na forma matricial, obtém-se, finalmente:

$$\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n x_i^2 & \sum_{i=1}^n x_i \\ \sum_{i=1}^n x_i & n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n x_i y_i \\ \sum_{i=1}^n y_i \end{bmatrix} \Rightarrow \mathbf{X} \mathbf{A} = \mathbf{C} \quad (78)$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C} \quad (79)$$

Para o caso de ajuste de dois parâmetros de uma função linear, portanto, a resolução pelo método dos mínimos quadrados consiste simplesmente em inverter uma matriz 2x2 (equação (79)). Quanto mais complexa for a função que descreve um dado fenômeno, mais complexo será o sistema a ser resolvido. Para um polinômio de segunda ordem, por exemplo, haveria três equações e três incógnitas, o que exigiria a inversão de uma matriz 3x3. Se a função $f(x)$ for não linear em relação aos parâmetros que se deseja ajustar, o sistema de equações obtido ao igualar as derivadas parciais de S a zero também será não linear, o que aumentaria significativamente a complexidade da solução do problema.

A Figura 8 mostra um exemplo de ajuste de uma função linear e de uma função quadrática a pontos experimentais gerados aleatoriamente no programa Matlab. O Matlab foi utilizado para inverter a matriz \mathbf{X} , que foi escrita para os dois ajustes realizados.

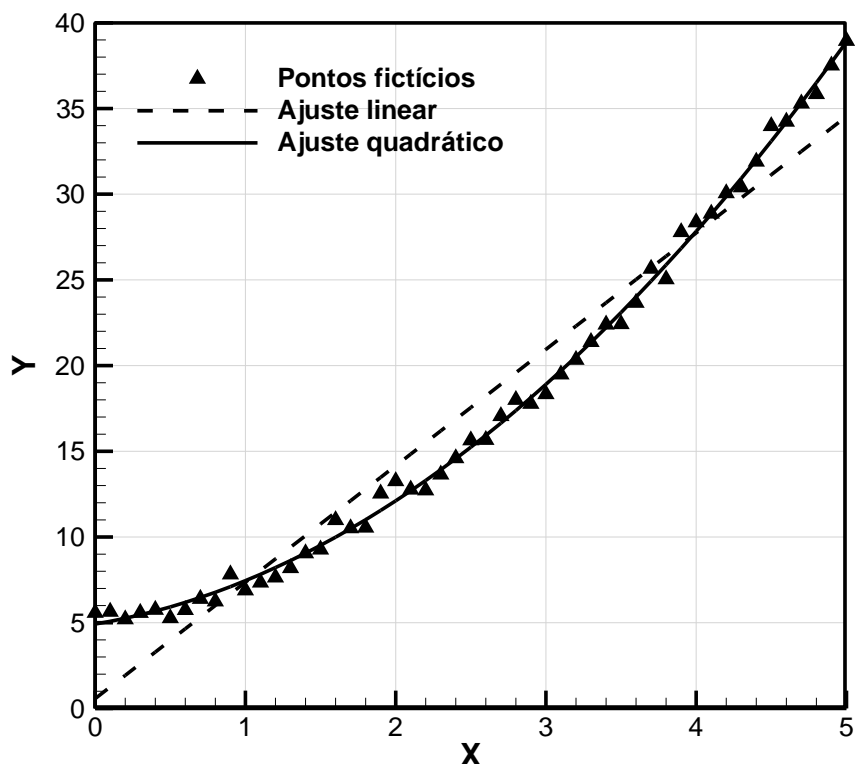


Figura 8: Exemplo de ajuste com o método dos mínimos quadrados.

Para se ajustar curvas de G' e G'' a dados experimentais, é preciso aplicar o método dos mínimos quadrados às equações (34) e (35) simultaneamente. Dessa forma, o resíduo pode ser escrito como:

$$S = \sum_{i=1}^m \left[(G'_{i,\text{exp}} - G'(\omega_i))^2 + (G''_{i,\text{exp}} - G''(\omega_i))^2 \right]$$

$$S = \sum_{i=1}^m \left[\left(G'_{i,\text{exp}} - \sum_{j=1}^n \frac{\eta_j \lambda_j \omega_i^2}{1 + (\lambda_j \omega_i)^2} \right)^2 + \left(G''_{i,\text{exp}} - \sum_{j=1}^n \frac{\eta_j \omega_i}{1 + (\lambda_j \omega_i)^2} \right)^2 \right] \quad (80)$$

É importante observar que, na equação (80), m refere-se ao número de pontos experimentais, onde cada ponto é representado pelo índice i , enquanto que n refere-se ao número de modos de relaxação, representados pelo índice j . O objetivo do ajuste de G' e G'' é, portanto, encontrar os n valores de λ_j e η_j , com

$j=1\dots n$, tais que as expressões analíticas de G' e G'' forneçam curvas o mais próximo possível de pontos obtidos experimentalmente.

A fim de ilustrar a validade da metodologia utilizada para ajuste de G' e G'' através do método dos mínimos quadrados no Matlab, foi realizado um ajuste para curvas obtidas experimentalmente para uma solução de polietileno de baixa densidade. O ajuste foi obtido utilizando-se 8 modos de relaxação, impondo-se valores fixos para λ_i , separados por intervalos de uma década, conforme sugerido por Bird et al. (1987). Para se escolher os tempos de relaxação máximo e mínimo, λ_{\max} e λ_{\min} , recomenda-se que as seguintes relações sejam satisfeitas, de modo que eles tenham a mesma ordem de grandeza do inverso das frequências mínima e máxima (BIRD, 1987):

$$\begin{aligned}\lambda_{\max} \omega_{\min} &> 1 \\ \lambda_{\min} \omega_{\max} &< 1\end{aligned}\tag{81}$$

O ajuste obtido está mostrado na Figura 9. Embora nesse caso os tempos de relaxação utilizados tenham sido impostos, é possível fazê-los também variar durante o ajuste, conforme proposto por Baumgaertel et al. (1989), o que tende a aumentar a robustez do ajuste, embora com um custo computacional maior.

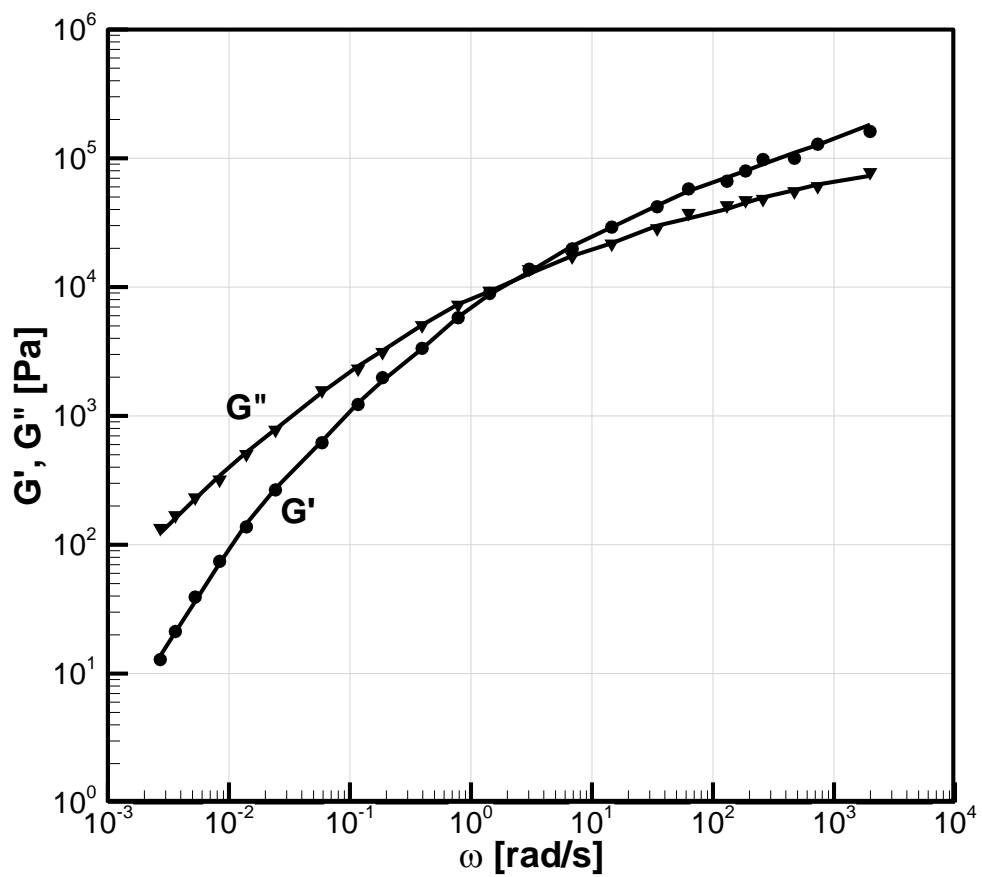


Figura 9: Ajuste de G' e G'' (linhas contínuas) a pontos experimentais obtidos para uma solução de polietileno de baixa densidade. Dados experimentais retirados de Bird et al. (1987)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados dos ajustes realizados. Os resultados estão divididos em duas subseções, sendo a primeira dedicada à apresentação de resultados do ajuste de espectro de relaxação, e a segunda dedicada ao ajuste de parâmetros dos modelos de viscoelasticidade não linear a testes de cisalhamento puro. Inicialmente serão mostrados ajustes obtidos para resultados experimentais retirados da literatura, com a finalidade de validar a eficácia dos métodos utilizados.

4.1 Resultados de testes oscilatórios

4.1.1 Ajuste de resultados da literatura

Para validar a metodologia utilizada para ajuste de curvas experimentais de G' e G'' , um exemplo já foi apresentado na Figura 9. Um novo exemplo será apresentado a seguir, e também uma análise do valor do resíduo relativo da solução e do tempo computacional em função do número de modos utilizado.

A Figura 10 mostra dados experimentais de uma mistura de duas soluções de poliestireno com diferentes pesos moleculares, onde os dados experimentais foram reportados por Schausberger et al. (1986). Observa-se que o ajuste mostrado na figura, que foi obtido com o uso de nove modos de relaxação, descreve suficientemente bem os dados experimentais. Para obter os valores de η_i , os valores de λ_i foram impostos e separados de forma equidistante em escala logarítmica. Os valores máximo e mínimo de λ_i foram calculados através da equação (81). A Figura 11 mostra uma comparação do ajuste obtido com 3 e 6 modos de relaxação. A Figura 12 mostra a evolução da soma dos resíduos relativos $S_{relativo}$, onde o resíduo relativo é obtido pela equação (73), e do tempo computacional em função do número de modos considerados no ajuste. Observa-se que para $N = 2$ o resíduo é extremamente elevado e o tempo computacional também. Isso ocorre porque as curvas obtidas pelo ajuste com apenas dois modos de relaxação fica muito distante dos pontos experimentais, fazendo com que a solução pelo método dos mínimos quadrados possua um alto grau de indeterminação. Para $N \geq 6$, o valor do resíduo relativo é inferior a 1, e o tempo computacional inferior a 10 segundos.

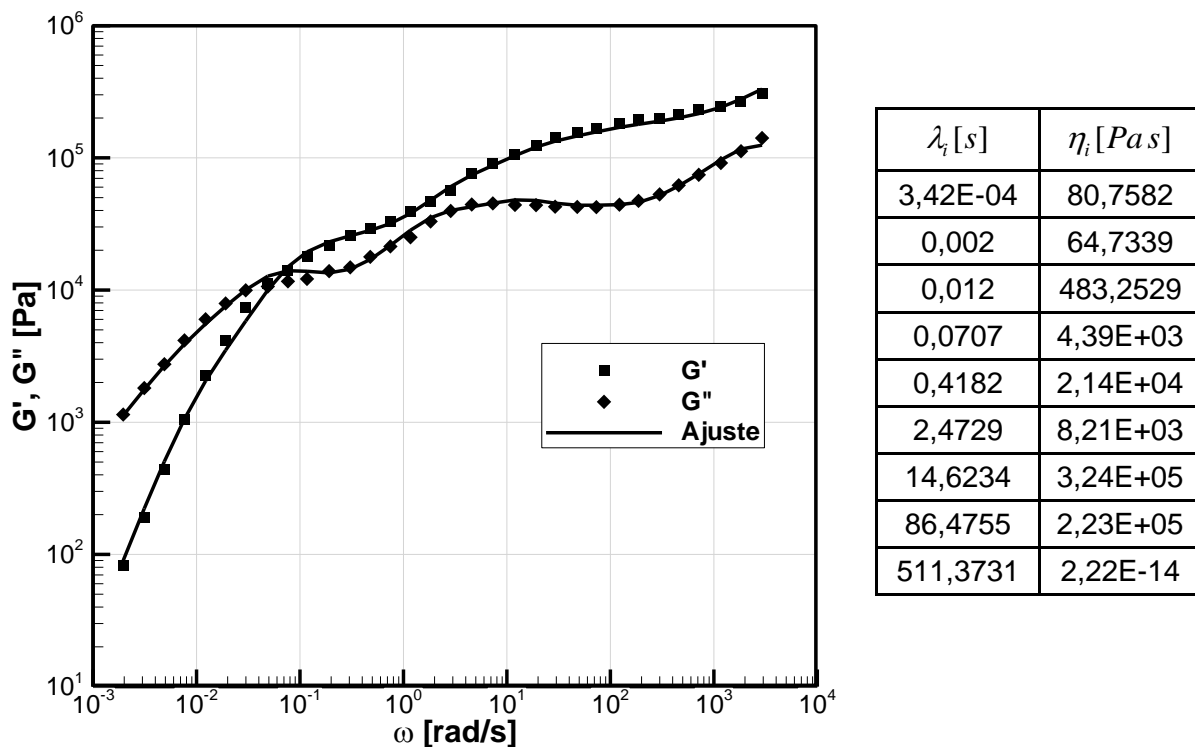


Figura 10: Ajuste do espectro de relaxação com 9 modos para uma solução de poliestireno.

Dados experimentais retirados de Schausberger (1986).

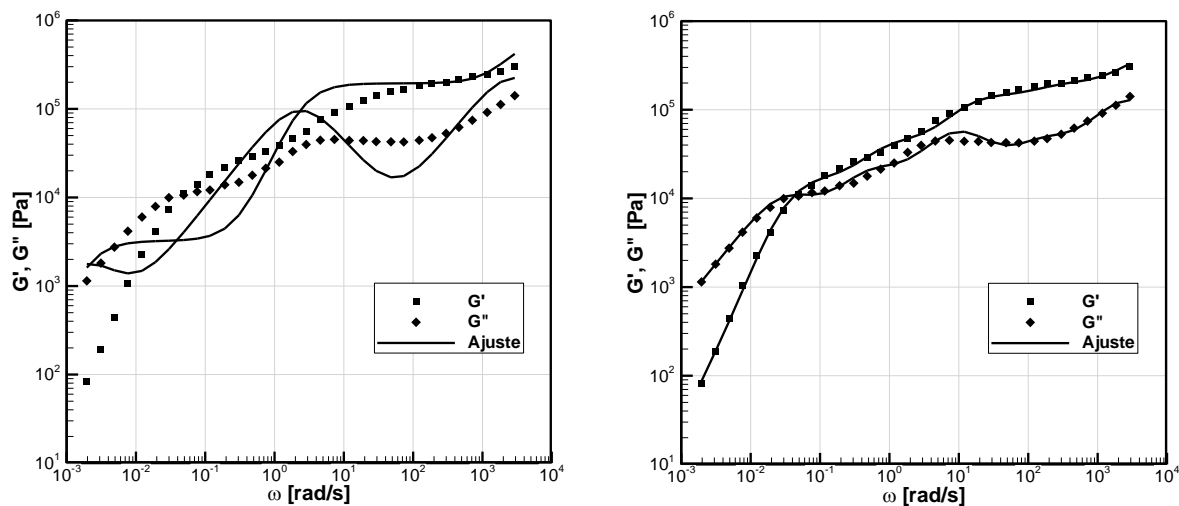


Figura 11: Ajuste de G' e G'' para 3 modos (esq.) e 6 modos (dir.) de relaxação, para os mesmos dados experimentais da Figura 10.

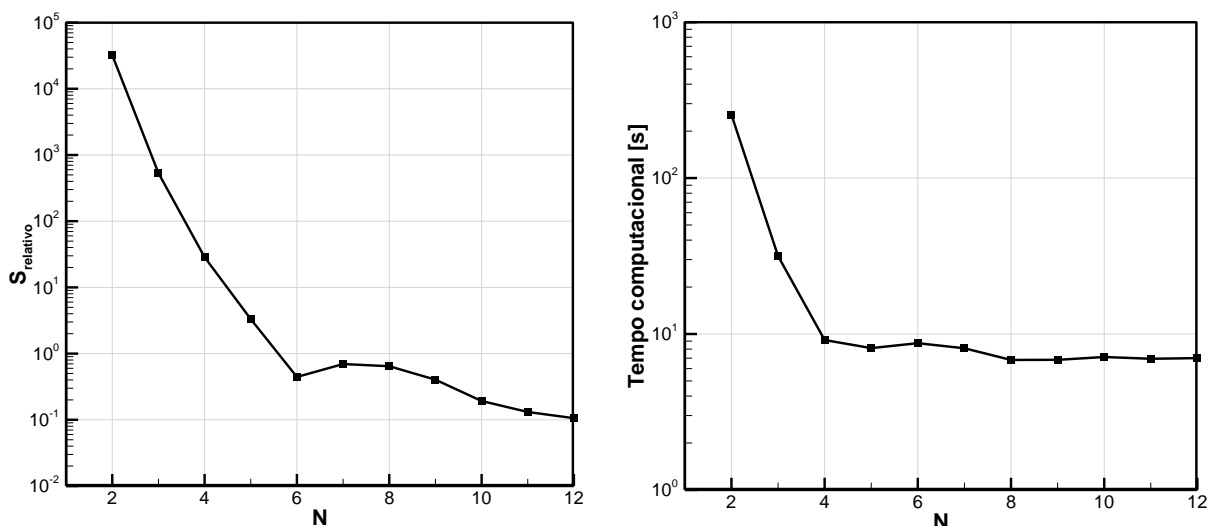


Figura 12: Resíduo relativo (esq.) e tempo computacional (dir.) em função do número de modos (dados da Figura 10).

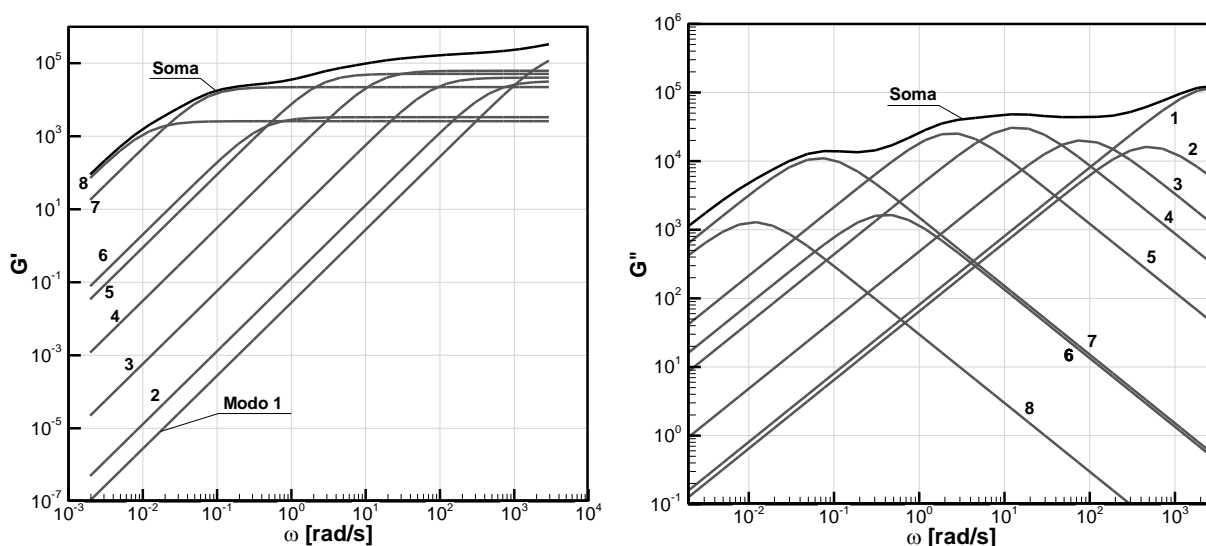


Figura 13: Contribuição de cada modo para as curvas de G' e G'' (dados da Figura 10).

A Figura 13 mostra a contribuição de cada modo de relaxação para os valores de G' e G'' . É possível observar que o 9º modo de relaxação calculado não fornece nenhuma contribuição para as curvas finais, o que já era esperado, uma vez que o valor de η_9 é muito próximo de zero e que os valores de G' e G'' para cada modo são diretamente proporcionais a η_i . Dessa forma, esse modo pode ser excluído do espectro de relaxação calculado. Observa-se que os primeiros modos, que estão associados a baixos tempos de relaxação, contribuem muito pouco para os valores de G' e G'' em baixas frequências, o que ocorre devido ao baixo tempo necessário para que fluidos com pequenos tempos de relaxação escoem quando uma

deformação lhes é aplicada. Além disso, esses modos estão associados a valores de viscosidade relativamente baixos, ou seja, com baixa resistência ao cisalhamento. A altas frequências, por outro lado, os primeiros modos de relaxação contribuem significativamente para os valores finais de G' e G'' .

Os modos de relaxação associados a maiores tempos de relaxação e viscosidades fornecem uma grande contribuição para o valor de G' , que está associado a armazenamento de energia. Tal fato é coerente, uma vez que esses modos correspondem a fluidos que apresentam grande resistência ao escoamento, e por isso são capazes de armazenar energia ao invés de dissipá-la na forma de escoamento viscoso. Nos valores de G'' , que está associado a dissipação de energia, esses modos pouco contribuem quando se tem frequências elevadas, uma vez que pouca energia é dissipada nesses casos.

A decomposição das curvas de G' e G'' em modos individuais permite que se observe o quão complexo é o comportamento de fluidos viscoelásticos, que apresentam respostas muito distintas em função da taxa de cisalhamento aplicada. É fundamental, portanto, o uso de diversos modos de relaxação para descrever a maioria dos fluidos viscoelásticos, uma vez que apenas um ou dois modos não são suficientes para generalizar o comportamento do fluido em uma ampla faixa de taxas de deformação.

Tendo calculado o espectro de relaxação, é possível se obter o módulo de relaxação em função do tempo, que é uma medida da forma segundo a qual a tensão decai quando uma deformação é imposta a um material. A Figura 14 mostra a evolução do módulo de relaxação em função do tempo para o mesmo material citado na Figura 10. A curva foi calculada a partir da equação (21).

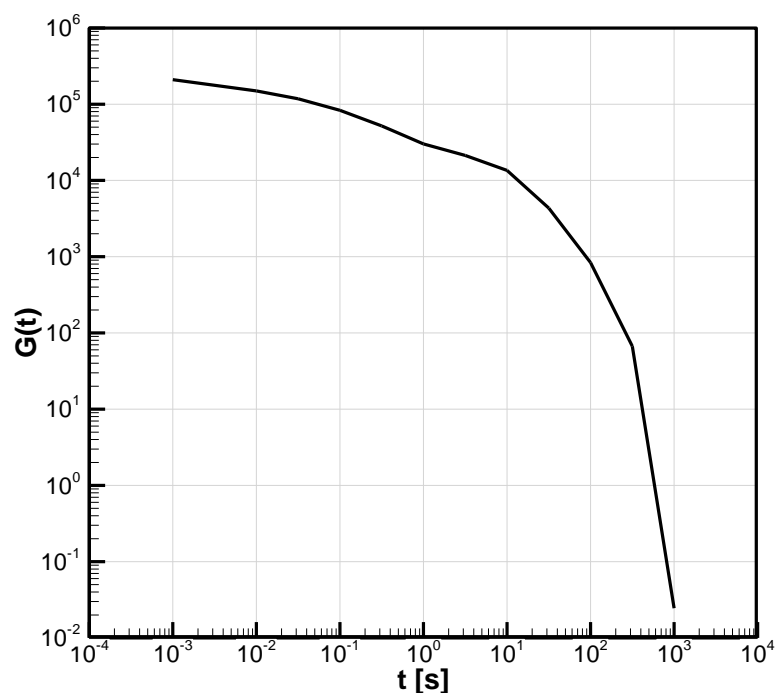


Figura 14: Módulo de relaxação calculado a partir do espectro de relaxação mostrado na Figura 10.

É possível se obter igualmente as viscosidades η' , η'' e η^* em função da frequência, a partir das equações (37), (38) e (39), conforme mostrado na Figura 15. O comportamento dessas curvas demonstra que a viscosidade apresenta o efeito *shear-thinning*, isto é, redução da viscosidade em função do aumento da taxa de cisalhamento aplicada. Observa-se que o decaimento da viscosidade não é simplesmente uma função exponencial da taxa de deformação, como previsto por modelos simples como o Lei de Potência. Não há dados experimentais disponíveis para comparar os resultados da Figura 15 com o valor real da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, que pode ser obtido através de um teste de cisalhamento puro.

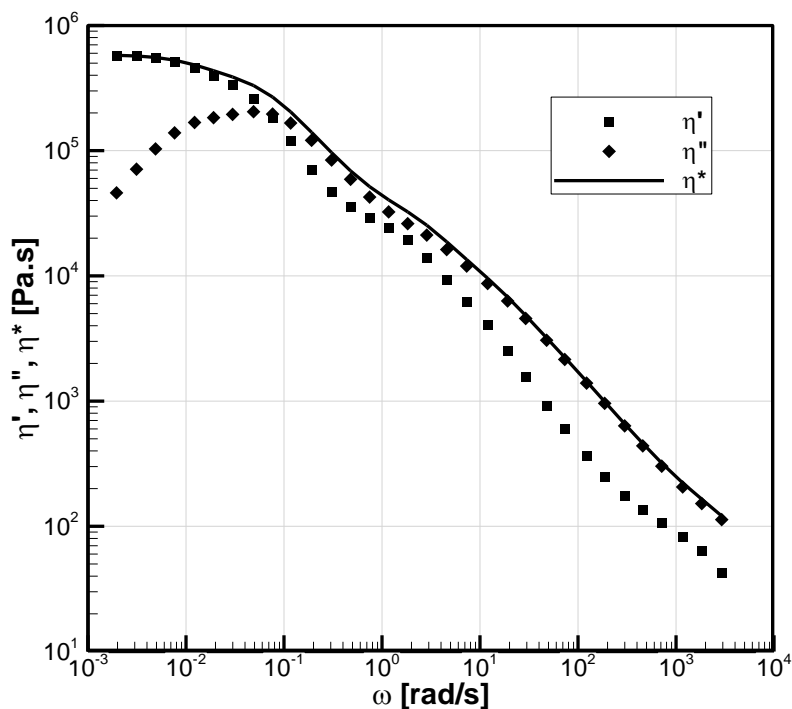


Figura 15: Viscosidades η' , η'' e η^* calculadas a partir do espectro mostrado na Figura 10.

4.1.2 Ajuste de resultados experimentais

Nesta seção serão apresentados os ajustes de viscoelasticidade linear realizados para resultados obtidos experimentalmente no reômetro HAAKE MARS III, do Laboratório de Ciências Térmicas da UTFPR. Os ajustes foram feitos para os seguintes fluidos:

- Condicionador de cabelo Dove[®] MEN+CARE a 25°C;
- Fluido de perfuração BR-MUL 117 a 25°C;
- Fluido de perfuração BR-MUL 116 a 5°C.

O condicionador de cabelo foi escolhido por conter poliacrilamida, que é um material tipicamente viscoelástico. Esse material foi utilizado para validar a metodologia experimental, de modo que se obteve boa repetibilidade para todos os testes realizados. Já os fluidos de perfuração BR-MUL 117 e BR-MUL 116 são oriundos de amostras fornecidas pela empresa Petrobras. Houve problemas de repetibilidade nos ensaios a 25°C, devido a efeitos de tixotropia, e conseguiu-se boa repetibilidade nos ensaios a 5°C com o fluido BR-MUL 116.

Os testes oscilatórios foram realizados em uma geometria do tipo placa-placa, com diâmetro de 35 mm e *gap* de 1 mm. Um resumo do procedimento utilizado nos

testes experimentais durante a realização dos ensaios está mostrado a seguir (BACELAR, 2013):

- 1) Agitação da amostra com um *mixer* durante 1 minuto;
- 2) Inserção da amostra na placa do reômetro com uma espátula;
- 3) Repouso de 10 minutos;
- 4) Execução de um pré-cisalhamento durante um minuto à taxa de cisalhamento de 1000 s^{-1} ;
- 5) Tempo de repouso, que pode variar para cada teste;
- 6) Realização do ensaio.

As curvas de G' e G'' obtidas para o condicionador de cabelo estão mostradas na Figura 16, assim como o espectro de relaxação calculado e o ajuste do modelo de viscoelasticidade linear a esses dados. Nota-se que foram necessários apenas cinco modos para se obter um ajuste suficientemente bom aos dados experimentais, onde o resíduo relativo foi $S_{relativo} = 0,3166$. A faixa de frequências analisada foi mais estreita do que aquelas utilizadas nos resultados apresentados na Figura 9 e na Figura 10, uma vez que não foi possível se obter resultados confiáveis para frequências inferiores a 10^{-3} Hz e superiores a 10^2 Hz . Conforme citado por Mours (2000), reômetros comerciais não são capazes de realizar medições de testes oscilatórios com faixas de frequências maiores do que 3 a 4 décadas.

A Figura 17 ilustra o comportamento das viscosidades η' , η'' e η^* em função da frequência, calculadas de forma análoga à que foi feita na subseção anterior. Assim como observado para a solução de poliestireno, a viscosidade também decai com a taxa de deformação aplicada (efeito *shear-thinning*).

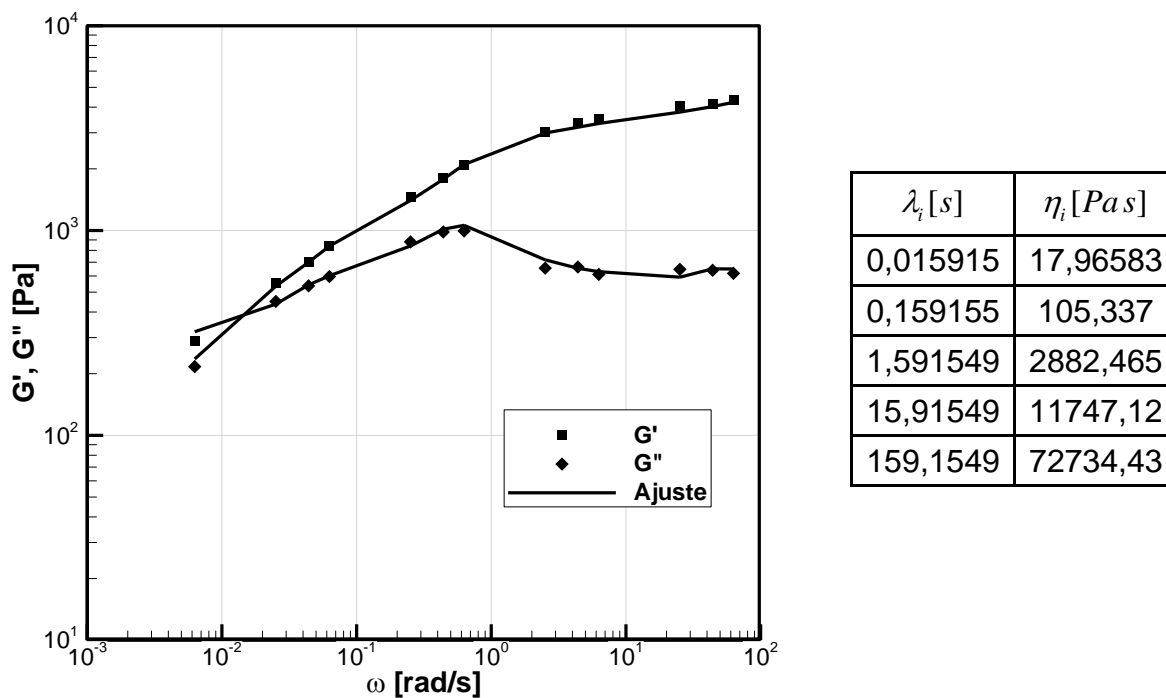


Figura 16: Ajuste de viscoelasticidade linear com 5 modos de relaxação para um condicionador de cabelo. $T = 25^\circ C$, $\gamma = 0,001$.

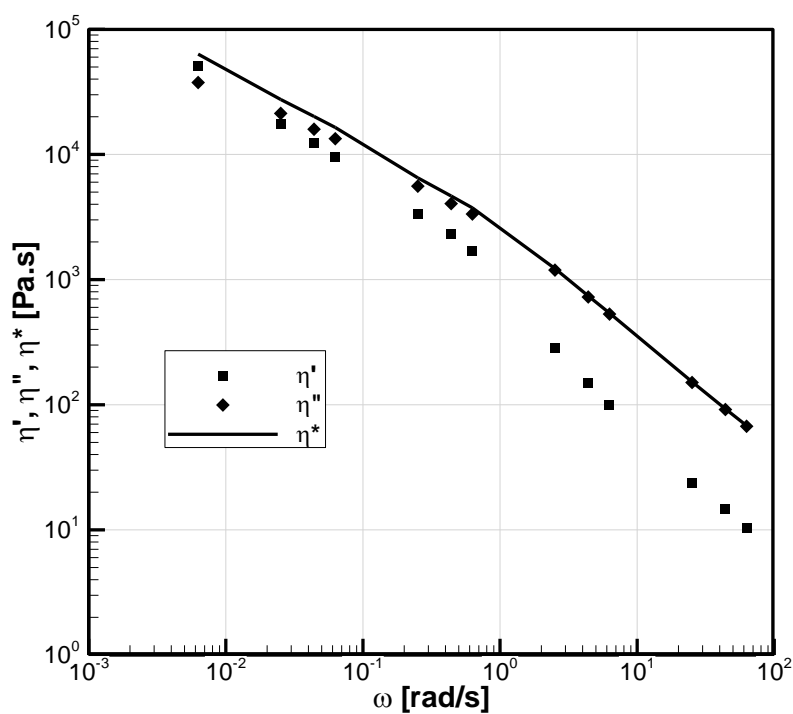
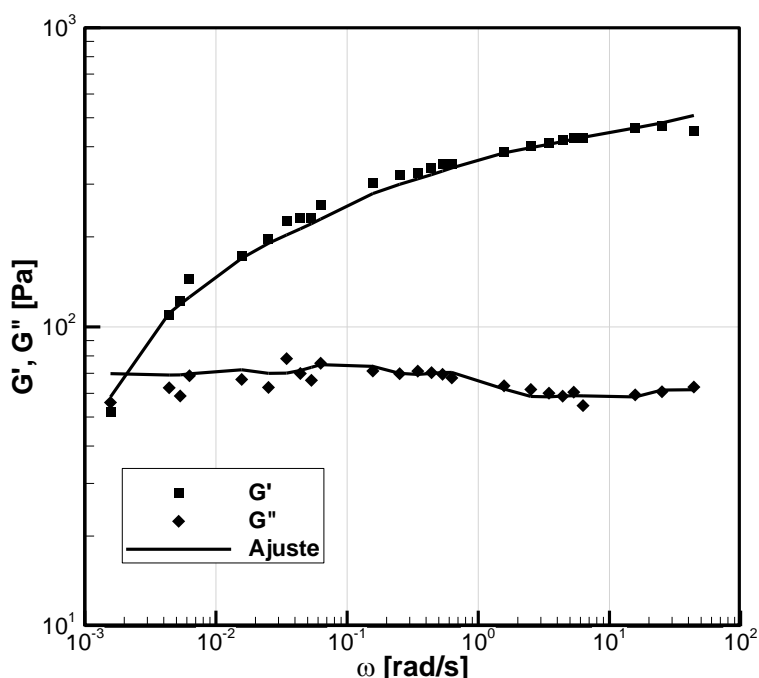


Figura 17: Viscosidades η' , η'' e η^* calculadas a partir do espectro mostrado na Figura 16.

A Figura 18 mostra o ajuste obtido para o fluido de perfuração BR-MUL 117 a 25°C. Pode-se observar que as magnitudes de G' e G'' são muito menores para o BR-MUL 117 do que para o condicionador de cabelo, e menores ainda do que os exemplos retirados da literatura já apresentados. Isso mostra que o efeito viscoelástico presente nos fluidos de perfuração é pequeno quando comparado aos efeitos observados em soluções poliméricas. O ajuste obtido, no entanto, aproxima de forma boa os pontos experimentais. Além da diferença de magnitude em relação a soluções poliméricas, o formato das curvas dos módulos de armazenamento e de dissipação de energia obtidas para o fluido BR-MUL 117 também é diferente. Não é possível observar claramente na Figura 18, por exemplo, em qual frequência ocorre o cruzamento das curvas de G' e G'' , embora se possa inferir esse valor a partir do ajuste realizado. Para se captar melhor o ponto de cruzamento das duas curvas, seria necessário realizar um teste oscilatório a frequências inferiores a 10^{-3} Hz , o que não foi possível com o reômetro utilizado. Outra diferença é o formato do gráfico de G'' , que é aproximadamente insensível às variações de frequência, o que não ocorre para soluções poliméricas e para o condicionador de cabelo.

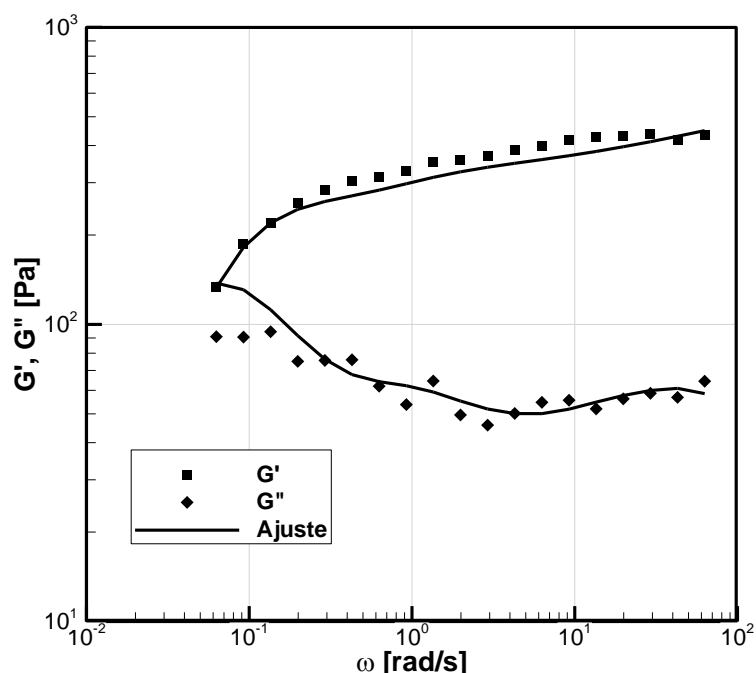


$\lambda_i [s]$	$\eta_i [Pa s]$
0,0227364	2,351925
0,176260	11,40573
1,36642	124,1286
10,5929	1084,339
82,120	7111,104
636,62	72444,68

Figura 18: Ajuste de viscoelasticidade linear com 6 modos de relaxação para o fluido de perfuração BR-MUL 117. $T = 25^\circ C$, $\gamma = 0,001$.

O ajuste obtido para o BR-MUL 116 a 5°C está mostrado na Figura 19, onde foram utilizados cinco modos de relaxação. Mesmo utilizando um número maior de modos, não foi possível reduzir o resíduo relativo da solução, que para o caso mostrado foi $S_{relativo} = 0,772$. Isso mostra que, se for considerado que o experimento realizado é de fato confiável, o modelo de viscoelasticidade linear não é capaz de prever o comportamento da curva de G'' desse fluido de perfuração. Ao contrário do que foi observado nos demais experimentos e também em dados da literatura, o valor de G'' tende a decair com o aumento da frequência para o BR-MUL 116 a 5°C. Assim como observado no experimento com o fluido BR-MUL 117, não há cruzamento entre as curvas de G' e G'' dentro da faixa de frequências analisada.

A Figura 20 mostra a contribuição de cada modo de relaxação para o ajuste apresentado na Figura 19. Na curva de G' , pode-se observar um domínio quase total do 5º modo de relaxação em toda a faixa de frequência, e um predomínio menor desse modo na curva de G'' em frequências moderadas e altas.



λ_i [s]	η_i [Pa s]
0,015915	1,415663
0,0634	2,958081
0,2522	6,63962
1	68,96225
15,91549	4225,488

Figura 19: Ajuste de viscoelasticidade linear com 5 modos de relaxação para o fluido de perfuração BR-MUL 116. $T = 5^\circ C$, $\tau = 0,01 Pa$.

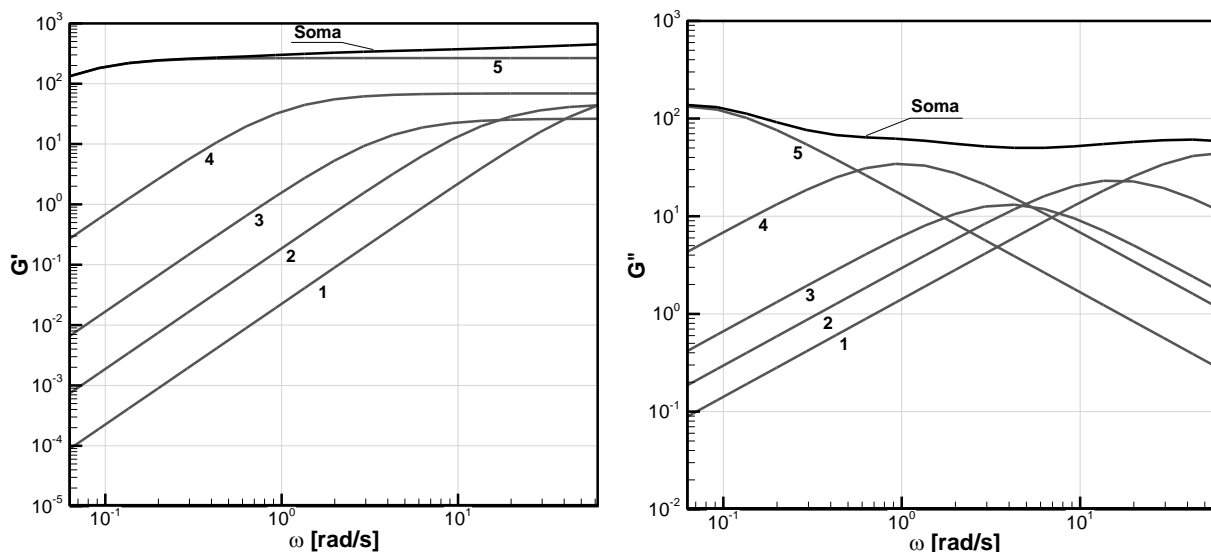


Figura 20: Contribuição de cada modo de relaxação no ajuste da Figura 19 (fluido BR-MUL 116).

Uma comparação entre a viscosidade complexa η^* obtida experimentalmente com a calculada através do modelo de viscoelasticidade linear está ilustrada na Figura 21. A boa concordância entre as duas curvas é justificada pelo fato de que a viscosidade complexa depende somente dos valores de G' , G'' e ω . Desse ponto de vista, conclui-se que o ajuste obtido na Figura 19 é suficiente para fornecer uma boa aproximação da viscosidade complexa em função da frequência angular.

A evolução do módulo de relaxação $G(t)$ em função do tempo é mostrada na Figura 22 para o fluido BR-MUL 116. O formato dessa curva é bastante semelhante àquele das curvas obtidas para os demais fluidos que foram submetidos a testes experimentais, sendo comparável também à curva mostrada na Figura 14. É interessante se analisar os valores do módulo de relaxação, uma vez que essa grandeza possui mais significado físico do que os módulos G' e G'' . Através desse gráfico é possível analisar o tempo necessário para que haja relaxação de tensão no material. Nesse caso, $G(t)$ decai rapidamente nos primeiros segundos, e depois se aproxima gradualmente de zero após aproximadamente 100 s. Analisando tanto a Figura 14 quanto a Figura 22, observa-se que o tempo necessário para que $G(t)$ se aproxime de zero possui a mesma ordem de grandeza do maior tempo de relaxação do espectro, que corresponde ao modo dominante nos valores de G' .

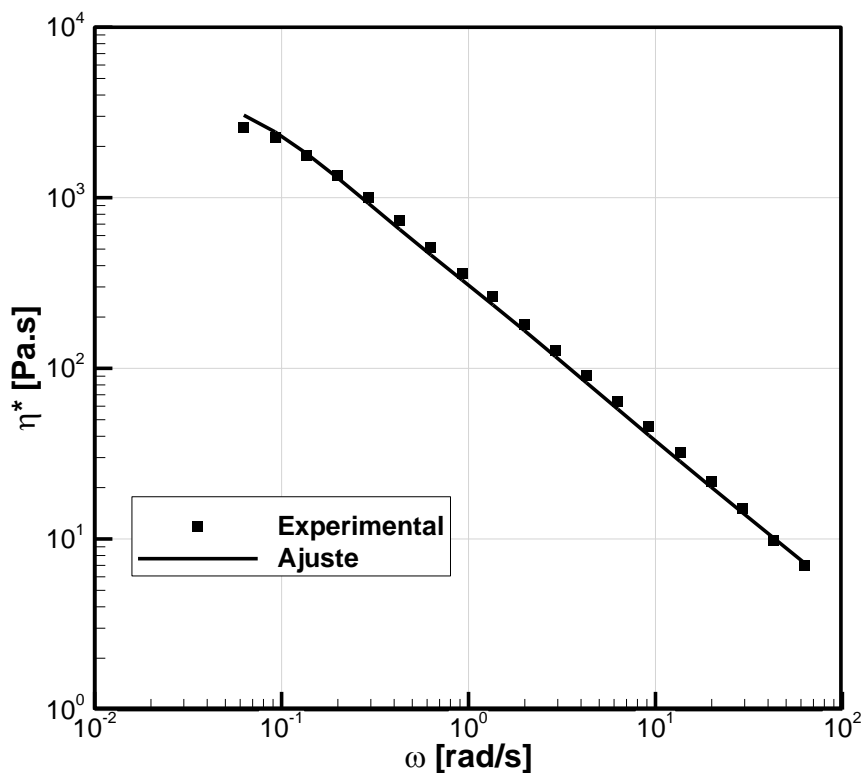


Figura 21: Comparação entre η^* obtido experimentalmente e calculado a partir do ajuste de viscoelasticidade linear da Figura 19.

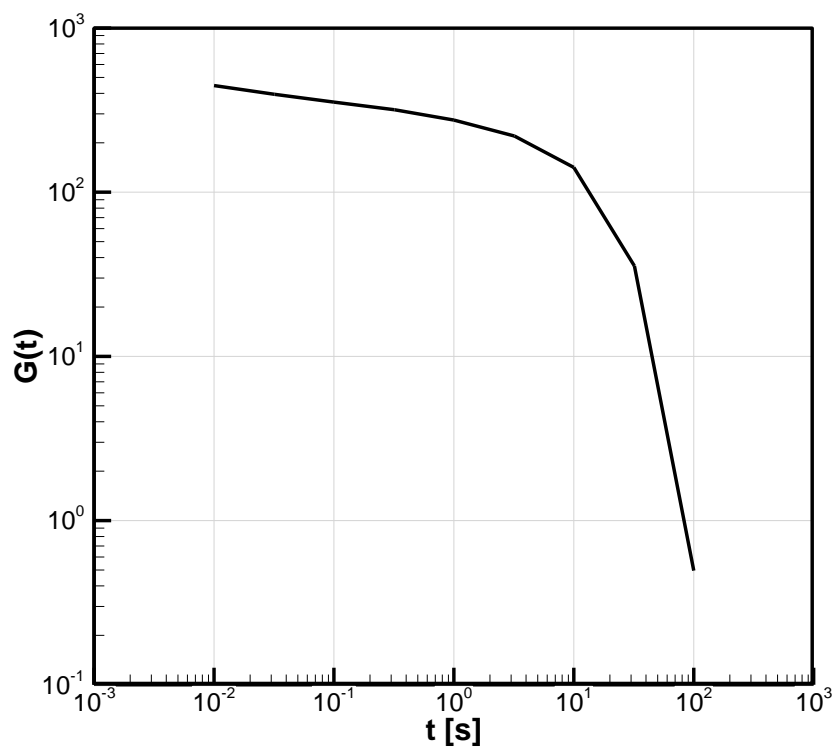


Figura 22: Módulo de relaxação em função do tempo para o fluido BR-MUL 116. Curva obtida a partir do espectro mostrado na Figura 19.

4.2 Resultados de testes de cisalhamento puro

4.2.1 Ajuste de resultados da literatura

Ao se realizar testes de cisalhamento puro em fluidos viscoelásticos, é possível se calcular os parâmetros ajustáveis dos modelos de viscoelasticidade não linear. Quanto mais parâmetros ajustáveis um modelo possuir, melhor será, teoricamente, sua capacidade de descrever corretamente determinados tipos de fluido viscoelástico. O custo computacional envolvido em simulações numéricas também tende a ser maior quanto maior for a complexidade do modelo reológico utilizado.

O modelo de Giesekus, que possui um parâmetro ajustável, foi utilizado para descrever as curvas de viscosidade e primeiro coeficiente de tensão normal em função da taxa de cisalhamento para uma solução de polietileno de baixa densidade (a mesma para a qual resultados de viscoelasticidade linear foram apresentados na Figura 9). O ajuste obtido está mostrado na Figura 23. Observa-se que o modelo é capaz de prever com certa precisão o comportamento do material. O efeito *shear-thinning* pode ser observado tanto na viscosidade quanto no primeiro coeficiente de tensão normal. A viscosidade à taxa de cisalhamento nula η_0 pode ser inferida a partir da Figura 23, onde se observa um valor aproximadamente constante da viscosidade até taxas da ordem de $10^{-2} s^{-1}$. O valor obtido para η_0 é de $5,11 \cdot 10^4 Pa s$.

O modelo PTT foi utilizado para ajustar os mesmos dados experimentais da Figura 23, como ilustrado na Figura 24. Esse modelo possui dois parâmetros ajustáveis, e conforme observado pela comparação das duas figuras, é capaz de descrever mais precisamente o comportamento do fluido. Uma característica vantajosa do modelo PTT é que os seus dois parâmetros ajustáveis, ξ e ε , podem ser obtidos separadamente, isto é, a partir de ensaios reológicos distintos. O parâmetro ξ , que está relacionado com o deslizamento de cadeias poliméricas, é ajustado a partir de testes de cisalhamento puro, que resultam em curvas como aquelas mostradas na Figura 24. Já o parâmetro extensional ε pode ser ajustado a partir de experimentos de escoamento extensional, e seu valor pouco interfere em resultados de cisalhamento puro, como os da Figura 24.

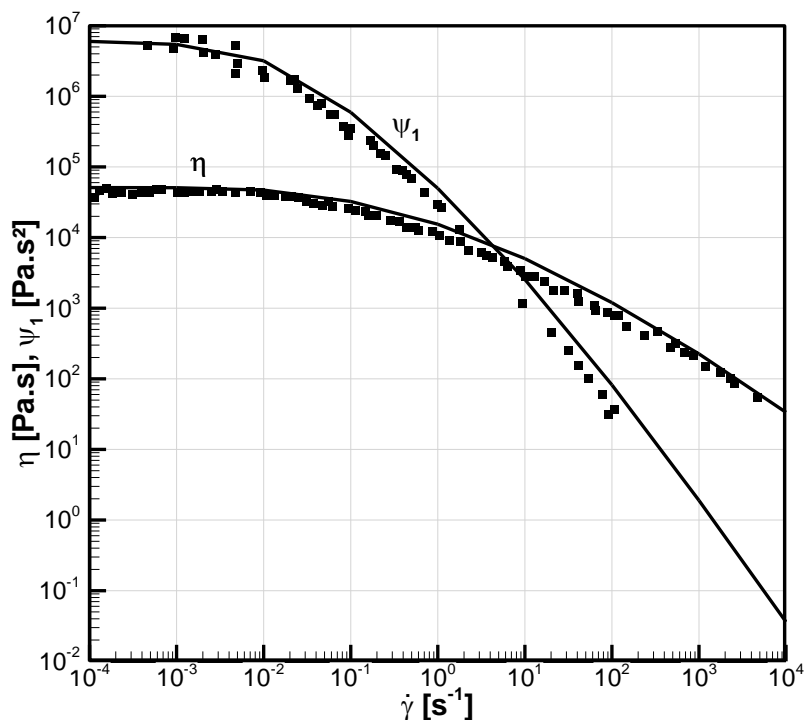


Figura 23: Curvas de viscosidade e primeiro coeficiente de tensão normal em função da taxa de cisalhamento para uma solução de polietileno de baixa densidade. Ajuste obtido através do modelo de Giesekus com $\alpha = 0,1$. Dados experimentais retirados de Bird (1987).

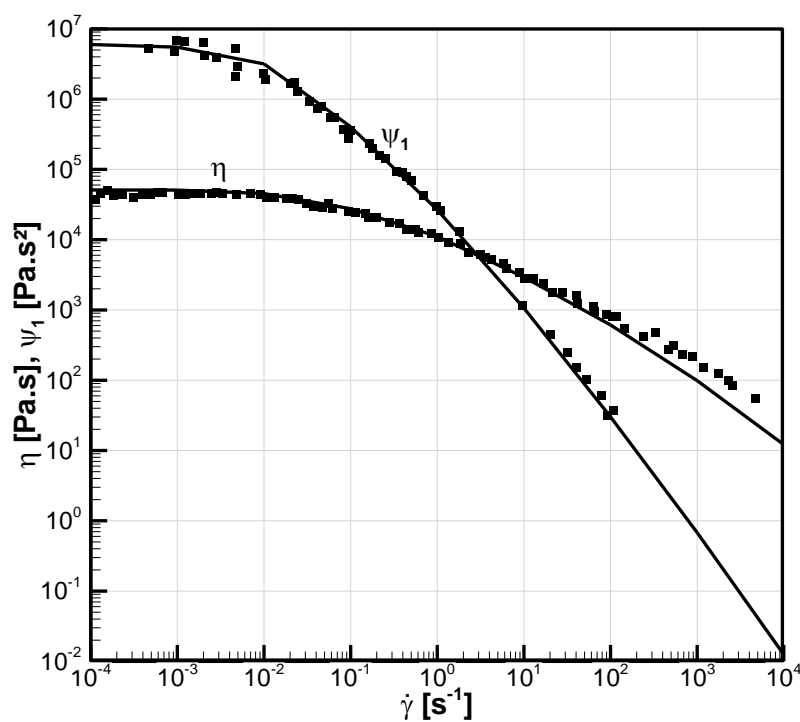


Figura 24: Ajuste obtido com o modelo PTT para os dados experimentais mostrados na Figura 23. $\xi = 0,2$, $\varepsilon = 0,015$.

Ao analisar escoamentos de cisalhamento puro em regime transiente, é possível se obter a resposta da viscosidade em função do tempo quando uma determinada taxa de deformação é aplicada ao fluido no instante $t = 0$. A Figura 25 ilustra a evolução da viscosidade em função do tempo η^+ para três diferentes taxas de deformação aplicadas, utilizando-se o modelo PTT com os mesmos parâmetros empregados nos gráficos mostrados na Figura 24. Pode-se observar que o valor de regime permanente da viscosidade é maior quanto menor for a taxa de deformação aplicada (efeito *shear-thinning*), e que o tempo necessário para se atingir o regime permanente diminui com o aumento da taxa aplicada.

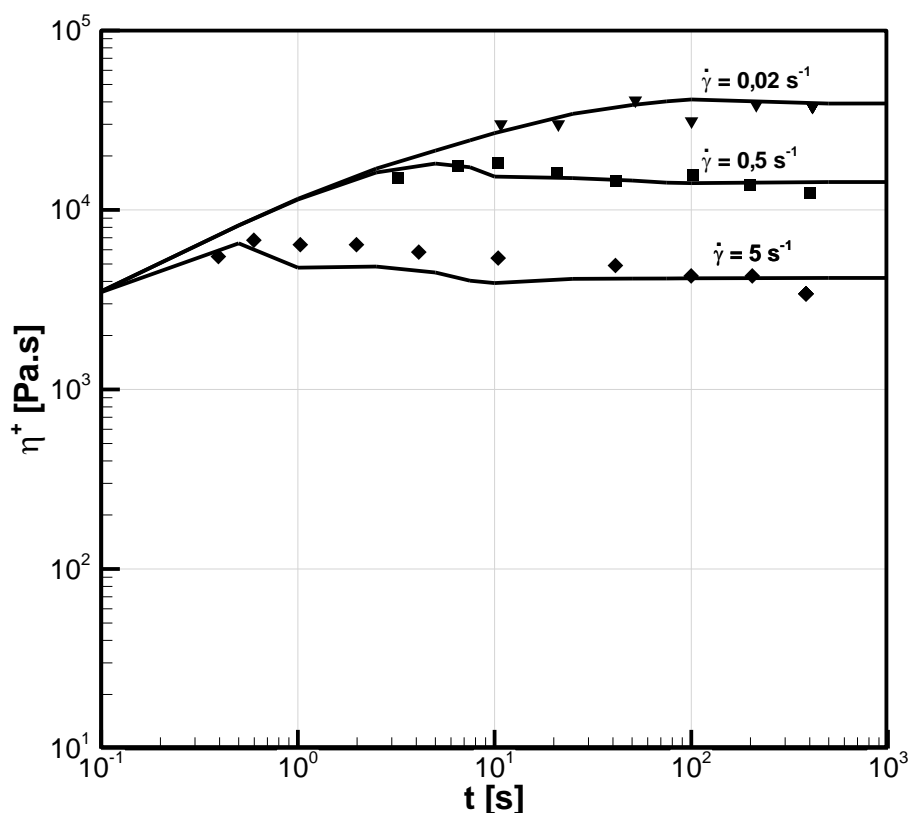


Figura 25: Resposta da viscosidade em função do tempo para uma solução de polietileno de baixa densidade obtida com o modelo PTT para 3 taxas de deformação.

Dados experimentais retirados de Bird (1987).

Na Figura 26 está mostrado um ajuste obtido através do modelo FENE-P para dados experimentais de uma solução de poliisobutileno. Observa-se que esse modelo, apesar de não ser utilizado na forma multimodal, descreve precisamente o comportamento da viscosidade.

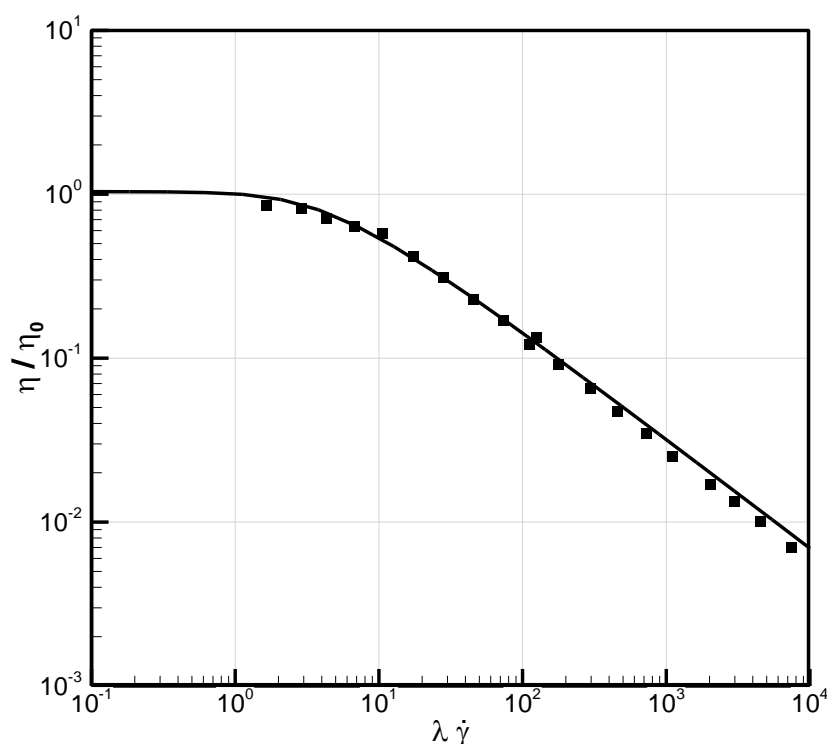


Figura 26: Dados experimentais para uma solução de poliisobutileno e curva de viscosidade obtida com o modelo FENE-P. $b = 50$, $\lambda = 1915 s$. Dados experimentais retirados de Bird (1987).

4.2.2 Ajuste de resultados experimentais

Resultados experimentais de testes de cisalhamento puro foram obtidos somente para o fluido de perfuração BRMUL 116 a 5°C. A Figura 27 mostra uma comparação entre resultados experimentais de viscosidade em função da taxa de deformação e a resposta dos modelos PTT, Giesekus e FENE-P. Observa-se que os modelos de Giesekus e PTT não são capazes de se ajustar aos dados experimentais, independentemente dos valores atribuídos a seus parâmetros ajustáveis. Embora o decaimento da viscosidade siga a mesma tendência dos dados experimentais, os valores absolutos de viscosidade são superestimados pelos modelos.

É importante ressaltar que, para esses dois modelos, o espectro de relaxação utilizado foi aquele obtido na seção 4.1.2. Já para o modelo FENE-P, os resultados são independentes do espectro de relaxação, uma vez que somente é preciso se ajustar os valores dos parâmetros λ e b . Melhores resultados são obtidos se o espectro de relaxação for livremente ajustado nos cálculos de viscosidade com os modelos de Giesekus e PTT. Se isso for feito, no entanto, o espectro obtido não é

mais capaz de descrever os módulos de armazenamento e dissipação de energia. Dessa forma, conclui-se que, para o fluido de perfuração estudado, resultados de viscoelasticidade linear (cálculo do espectro de relaxação) não podem ser estendidos para os modelos não lineares de Giesekus e PTT. Apesar disso, essa metodologia mostrou-se válida para soluções poliméricas, conforme reportado por diversos autores e pelos resultados reproduzidos no presente trabalho. Para se avaliar melhor a eficácia do modelo FENE-P para caracterizar o fluido BRMUL 116, seria necessário realizar testes de cisalhamento puro com taxas de deformação mais baixas do que aquelas mostradas na Figura 27. O equipamento utilizado para os testes não permitiu a obtenção de resultados confiáveis para taxas da ordem de $10^{-1} s$ e inferiores.

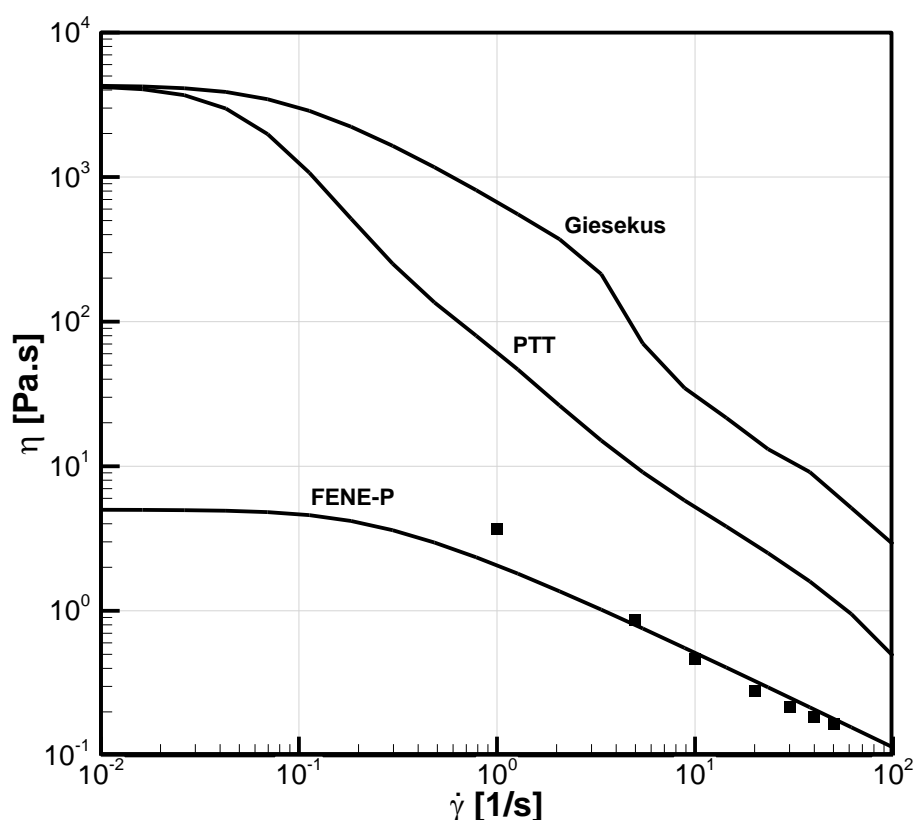


Figura 27: Comparação entre três modelos e dados experimentais obtidos para o fluido de perfuração BRMUL 116 a 5°C. $\alpha = 0,1$ (modelo de Giesekus); $\varepsilon = 0,25$, $\xi = 0,95$ (modelo PTT); $\lambda = 10s$, $b = 3$ (modelo FENE-P).

Desconsiderando-se o espectro de relaxação obtido para o BRMUL 116, foram obtidas curvas de viscosidade para os modelos de Giesekus e PTT ajustando-

se também os valores de λ e η , além dos parâmetros α , ξ e ε . Os ajustes obtidos estão mostrados na Figura 28. O modelo de Giesekus descreve bem os pontos de viscosidade, o que não ocorre para o modelo PTT, cujos resultados se afastam consideravelmente dos dados experimentais.

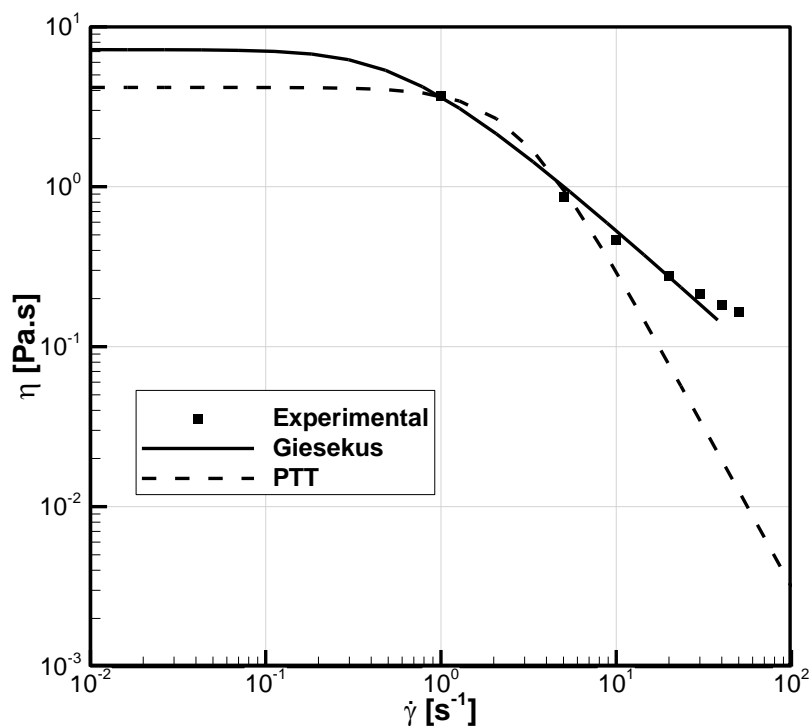


Figura 28: Ajuste obtido com os modelos de Giesekus e PTT. Modelo de Giesekus: $\lambda = 1,54 s$, $\eta = 7,2 Pa s$, $\alpha = 0,4$. Modelo PTT: $\lambda = 0,368 s$, $\eta = 4,18 Pa s$, $\xi = 0,86$, $\varepsilon = 0$.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi desenvolvida uma metodologia para caracterização de fluidos viscoelásticos a partir da realização de ensaios experimentais em um reômetro. Inicialmente uma revisão bibliográfica foi feita, com o objetivo de se identificar quais os modelos mais comumente utilizados e quais seriam os testes reológicos necessários para se caracterizar um fluido viscoelástico. Dessa forma, foram selecionadas quatro equações constitutivas diferenciais de fluidos viscoelásticos (modelos de Maxwell, de Giesekus, PTT e FENE-P). Concluiu-se através dessa revisão da literatura que seria necessário realizar testes oscilatórios de baixa amplitude, para se obter resultados de viscoelasticidade linear, e testes de cisalhamento puro, para se obter curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

A metodologia de ajuste proposta mostrou-se eficaz para reproduzir resultados retirados da literatura, tanto de viscoelasticidade linear quanto de cisalhamento puro. O modelo de viscoelasticidade linear foi capaz de ajustar com precisão as curvas obtidas experimentalmente para os módulos de armazenamento e de dissipação de energia, o que aponta que os fluidos utilizados nos experimentos apresentam, de fato, algum comportamento viscoelástico. O efeito viscoelástico desses materiais é, no entanto, muito menos pronunciado do que em soluções poliméricas, o que pode ser observado pela diferença de ordem de grandeza dos módulos G' e G'' .

Uma comparação foi feita entre os modelos de Giesekus e PTT para se ajustar curvas de viscosidade e primeiro coeficiente de tensão normal obtidas para uma solução de polietileno de baixa densidade. Embora os dois modelos descrevam de maneira suficientemente boa o comportamento do fluido, o modelo PTT forneceu resultados mais precisos. Isso se deve à maior flexibilidade do modelo PTT, que possui dois parâmetros livremente ajustáveis, enquanto que o modelo de Giesekus possui apenas um.

Os modelos de Giesekus e PTT não foram capazes de prever o comportamento do fluido BRMUL 116 em testes de cisalhamento puro quando se utilizou o espectro de relaxação obtido através de testes oscilatórios, uma vez que esses modelos superestimam os valores de viscosidade. Isso indica que ambos os modelos não são recomendados para descrever fluidos de perfuração utilizando-se

o espectro de relaxação calculado a partir de testes oscilatórios. O modelo FENE-P, por outro lado, forneceu um resultado satisfatório para a viscosidade em função da taxa de deformação em comparação com os resultados experimentais. Ao se desconsiderar o espectro de relaxação de viscoelasticidade linear, os modelos de Giesekus e PTT se aproximaram dos resultados experimentais, com o modelo de Giesekus fornecendo os resultados mais satisfatórios. Dessa forma, percebe-se que, ao contrário do que ocorre com soluções poliméricas, para fluidos de perfuração não é possível se utilizar o mesmo espectro de relaxação em escoamentos de viscoelasticidade linear e não linear.

Por fim, conclui-se que fluidos de perfuração possuem, de fato, comportamento viscoelástico, embora de forma muito menos pronunciada do que as soluções poliméricas. Deve-se, portanto, ter cautela no emprego de modelos de viscoelasticidade não linear para simular o comportamento de fluidos de perfuração, uma vez que esses modelos são, em geral, desenvolvidos visando aplicações relacionadas a polímeros. Sugere-se o emprego dos modelos FENE-P e de Giesekus para a realização de simulações numéricas, sendo que os parâmetros devem ser ajustados a partir de resultados de testes de cisalhamento puro somente, não devendo ser considerados resultados obtidos através de testes oscilatórios.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Realização de mais testes experimentais para validar a conclusão de que os modelos FENE-P e de Giesekus são capazes de descrever com boa precisão o comportamento de fluidos de perfuração em cisalhamento puro.
- Realização de testes extensionais e adaptação da metodologia proposta para ajuste de parâmetros extensionais.
- Realização de simulações numéricas de escoamentos de fluidos de perfuração utilizando os modelos e parâmetros propostos neste trabalho.

REFERÊNCIAS

BACELAR JUNIOR, F.L. – **Determinação das propriedades viscoelásticas do fluido de perfuração BR-MUL 117 e de condicionador de cabelo Dove.** – Relatório Técnico, 2013.

BAUMGAERTEL, M., WINTER, H.H. – **Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data.** – Rheologica Acta, 1989.

_____. – **Interrelation between continuous and discrete relaxation time spectra.** – Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics, 1992.

BIRD, R. B., ARMSTRONG, R. C., HASSAGER, O. – **Dynamics of Polymeric Liquids** – John Wiley & Sons, 1987.

BOURGOYNE, K.K., MILLHEIM, M.E., CHENEVERT, F.S.Y – **Applied Drilling Engineering** – Society of Petroleum Engineers, 1986.

BYARS, J.A., BINNINGTON, R.J., BOGER, D.V. – **Entry flow and constitutive modelling of fluid S1** – Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1997.

CARROT, C., GUILLET, J., REVENU, P., ARSAC, A. – **Experimental validation of non linear network models** – Rheology Polymer Melt Processing, 1996.

DENN, M.M. – **Polymer Melt Processing: Foundations in Fluid Mechanics and Heat Transfer** – Cambridge Series in Chemical Engineering, 2008.

EIA (U.S. Energy Information Administration) – www.eia.gov – Acesso em 15 de janeiro de 2013.

GALLINO, G., MIGLIORI, M., CINDIO, B. – **A rheological approach to drill-in fluids optimization.** – Rheologica Acta, 2001.

GUILLET, J., CARROT, C., KIM, B.S. – **Comparison between experimental data and numerical models.** – Rheology for Polymer Melt Processing, 1996.

GURNON, A.K., WAGNER, N.J. – **Large amplitude oscillatory shear (LAOS) measurements to obtain constitutive equation model parameters: Giesekus model of banding and nonbanding wormlike micelles.** – Journal of Rheology, 2012.

HATZIKIRIAKOS, S.G., HEFFNER, G., VLASSOPOULOS, D., CHRISTODOULOU, K. – **Rheological characterization of polyethylene terephthalate resins using a multimode Phan-Thien-Tanner constitutive relation.** – Rheologica Acta, 1997.

LANGOUCHE, F., DEBBAUT, B. – **Rheological characterisation of a high-density polyethylene with a multi-mode differential viscoelastic model and numerical simulation of transient elongational recovery experiments.** – Rheologica Acta, 1999.

MACOSKO, C.W., OGANSEY, M.A. – **Steady planar extension with lubricated dies.** – Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics, 1982.

MACOSKO, C.W. – **Rheology: Principles, Measurements, and Applications** – Wiley-VCH, 1994.

MATHWORKS – www.mathworks.com – Acesso em 20 de julho de 2013.

MOORS, M., WINTER, .H.H. – **Mechanical Spectroscopy of Polymers (Experimental Methods in Polymer Science: Modern Methods in Polymer Research & Technology)** – Academic Press, 2000.

MU, Y., ZHAO, G., WU, X., ZHAI, J. – **Modeling and simulation of three-dimensional planar contraction flow of viscoelastic fluids with PTT, Giesekus and FENE-P constitutive models.** – Applied Mathematics and Computation, 2012.

QUINZANI, L.M., MCKINLEY, G.H., BROWN, R.A., ARMSTRONG, R.C. – **Modeling the rheology of polyisobutylene solutions.** – Journal of Rheology, 1990.

QUINZANI, L.M., ARMSTRONG, R.C., BROWN, R.A. – **Use of coupled birefringence and LDV studies of flow through a planar contraction to test constitutive equations for concentrated polymer solutions.** – Journal of Rheology, 1995.

PADMANABHAN, M., MACOSKO, C.W. – **Extensional viscosity from entrance pressure drop measurements.** – Rheologica Acta, 1997.

PAPANASTASIOU, T.C., GEORGIU, G.C., ALEXANDROU, A.N. – **Viscous Fluid Flow.** – CRC Press, 2000.

PETROBRAS – <http://www.petrobras.com.br> – Acesso em 15 de janeiro de 2013.

PHAN-THIEN, N., TANNER, R.I. – **A new constitutive equation derived from network theory.** – Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1976.

SCHAUSBERGER, A. – **A simple method for evaluating the complex moduli of polystyrene blends.** – Rheologica Acta, 1986.

SCHLUMBERGER, 2010 – <http://www.planetseed.com> – Acesso em 17 de janeiro de 2013.

SOSKEY, P.R., WINTER, H.H. – **Large step shear strain experiments with parallel-disk rotational rheometers.** – Journal of Rheology, 1984.

TANNER, R.I. – **Engineering Rheology.** – Oxford Engineering Science Series, 1999.

THOMAS, J. E. – **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** – Editora Interciência, 2001.

VERBEETEN, W.M.H. – **Non-linear viscoelastic models for semi-flexible polysaccharide solution rheology over a broad range of concentrations.** – Journal of Rheology, 2010.

WILLIAM, F. H. – **Schaum's Outline of Fluid Dynamics.** – McGraw-Hill Professional, 1999.

WINTER, H.H., MACOSKO, C.W., BENNETT, K.E. – **Orthogonal stagnation flow, a framework for steady extensional flow experiments.** – Rheologica Acta, 1979.

WIKIPEDIA – <http://en.wikipedia.org/wiki/Viscoelasticity> – Acesso em 08 de fevereiro de 2013.

WOLFRAM, 2013 – <http://mathworld.wolfram.com> – Acesso em 20 de julho de 2013.

APÊNDICE A – CÓDIGOS MATLAB UTILIZADOS

Neste apêndice serão mostrados os códigos escritos no programa Matlab para realização dos ajustes.

Obtenção do espectro de relaxação

omega_exp, glinha_exp, gdlinhas_exp: valores experimentais de ω , G' e G'' , que podem ser obtidos a partir de um arquivo Excel, CSV ou do próprio Matlab.

n_modos: número de modos de relaxação no ajuste, a ser definido pelo usuário.

MAIN.m

```

loglog(omega_exp, glinha_exp, 'x black');
hold on;
loglog(omega_exp, gdlinhas_exp, 'o black');

pontos = size(omega_exp,1);
if(pontos > 12)
    modos_list = 2:12;
else
    modos_list = 2:pontos-1;
end
lambda_0 = 1 / omega_exp(pontos, 1);
lambda_n = 1 / omega_exp(1, 1);
lambdas = AJUSTE_ESPECTRO_LAMBDA(lambda_0, lambda_n, n_modos);

a0(1:n_modos,1) = 1;
amin = zeros(n_modos,1);
amax(1:n_modos,1) = 1e10;
options = optimset('MaxFunEvals', 1000000, 'MaxIter', 1000000, 'TolFun',
1e-10);
hbar = waitbar(0.5, 'Ajustando...');
[etas, error] = lsqcurvefit(@AJUSTE_ESPECTRO_RESIDUO, a0, omega_exp,
[log10(glinha_exp), log10(gdlinhas_exp)], amin, amax, options);
res = 0;
for i=1:size(omega_exp,1)
    res = res + (1 - AJUSTE_ESPECTRO_CALC_G_LINHA(etas, omega_exp(i,1)) /
glinha_exp(i,1))^2;
    res = res + (1 - AJUSTE_ESPECTRO_CALC_G_2LINHAS(etas, omega_exp(i,1))
/ gdlinhas_exp(i,1))^2;
end

gl_fit = AJUSTE_ESPECTRO_CALC_G_LINHA(etas, omega_exp);
gdl_fit = AJUSTE_ESPECTRO_CALC_G_2LINHAS(etas, omega_exp);

hold on;
handles.plot1 = loglog(omega_exp, handles.gl_fit, '- black');
hold on;
handles.plot2 = loglog(omega_exp, handles.gdl_fit, '- black');

```

Funções auxiliares:

AJUSTE_ESPECTRO_CALC_G_LINHA.m

```
function [g1] = AJUSTE_ESPECTRO_CALC_G_LINHA(a, xdata)
handles = getappdata(0, 'DADOS');
lambdas = handles.lambdas;
n_modos = handles.n_modos;
g1 = 0;
for i=1:n_modos
    g1 = g1 + a(i)*lambdas(i)*xdata.^2 ./ (1 + (lambdas(i)*xdata).^2);
end
end
```

AJUSTE_ESPECTRO_CALC_G_2LINHAS.m

```
function [gdl] = AJUSTE_ESPECTRO_CALC_G_2LINHAS(a, xdata)
handles = getappdata(0, 'DADOS');
lambdas = handles.lambdas;
n_modos = handles.n_modos;
gdl = 0;
for i=1:n_modos
    gdl = gdl + a(i)*xdata ./ (1 + (lambdas(i)*xdata).^2);
end
end
```

AJUSTE_ESPECTRO_LAMBDA.m

```
function vals = AJUSTE_ESPECTRO_LAMBDA(a0, an, n)
m = (log10(an) - log10(a0)) / (n-1);
vals = zeros(n,1);
for i=1:n
    vals(i,1) = 10^(m*(i-1) + log10(a0));
end
end
```

AJUSTE_ESPECTRO_RESIDUO.m

```
function [residuo] = AJUSTE_ESPECTRO_RESIDUO(a,xdata)
residuo = [log10(AJUSTE_ESPECTRO_CALC_G_LINHA(a, xdata)),
log10(AJUSTE_ESPECTRO_CALC_G_2LINHAS(a, xdata))];
end
```

Ajuste de parâmetros de equações constitutivas

gdot_exp, eta_exp: valores experimentais de $\dot{\gamma}$ e $\eta(\dot{\gamma})$.

MAIN.m

```
global lambdas etas;
gdot = logspace(-2, 2, 20)';
n = size(gdot_exp,1);
% Usar para modelo de Giesekus
params = [1;1;0.2];
[params_x, fval] = lsqcurvefit(@SOLVE_GIESEKUS, params, gdot_exp, eta_exp,
[0;2;0], [1000; 1000; 1]);
% visc = SOLVE_GIESEKUS(params_x, gdot);
% Usar para modelo PTT
params = [1;1;0.5;0.25];
[params_x, fval] = lsqcurvefit(@SOLVE_PTT, params, gdot_exp, eta_exp,
[0;1;0;0], [1000; 1000; 1; 1]);
```

```

visc = SOLVE_PTT(params_x, gdot);
loglog(gdot, visc); hold on;
loglog(gdot exp, eta exp, 'x');

```

SOLVE_GIESEKUS.m

```

function [visc] = SOLVE_GIESEKUS(params, gdot)
n = size(gdot,1);
i = 1;
lambda = params(1);
eta = params(2);
alpha = params(3);
x0 = [1;1;1];
tau_xx = zeros(n,1);
tau_xy = zeros(n,1);
tau_yy = zeros(n,1);
for j=1:n
    [x, fval] = fsolve(@GIESEKUS, x0, [], lambda, eta, gdot(j,1), alpha);
    tau_xx(j,1) = tau_xx(j,1) + x(1);
    tau_xy(j,1) = tau_xy(j,1) + x(2);
    tau_yy(j,1) = tau_yy(j,1) + x(3);
end
visc = -tau_xy ./ gdot;
end

```

SOLVE_PTT.m

```

function [visc] = SOLVE_PTT(params, gdot)
n = size(gdot,1);
i = 1;
lambda = params(1);
eta = params(2);
xi = params(3);
eps = params(4);
x0 = [1;1;1];
tau_xx = zeros(n,1);
tau_xy = zeros(n,1);
tau_yy = zeros(n,1);
for j=1:n
    [x, fval] = fsolve(@PTT, x0, [], lambda, eta, gdot(j,1), xi, eps);
    tau_xx(j,1) = tau_xx(j,1) + x(1);
    tau_xy(j,1) = tau_xy(j,1) + x(2);
    tau_yy(j,1) = tau_yy(j,1) + x(3);
end
visc = -tau_xy ./ gdot;
end

```


GIESEKUS.m

```
function F = GIESEKUS(tau, lambda, eta, gdot, alpha)
F = [tau(1) - 2*lambda*gdot*tau(2) - alpha*lambda/eta*(tau(1)^2 +
tau(2)^2);
      tau(2) - lambda*gdot*tau(3) - alpha*lambda/eta*tau(2)*(tau(1) +
tau(3)) + eta*gdot;
      tau(3) - alpha*lambda/eta*(tau(3)^2 + tau(2)^2)];
end
```

PTT.m

```
function F = PTT(tau, lambda, eta, gdot, xi, eps)
F = [(1 + eps*(tau(1) + tau(3)) / (eta/lambda))*tau(1) + lambda*gdot*(xi-
2)*tau(2);
      (1 + eps*(tau(1) + tau(3)) / (eta/lambda))*tau(2) -
lambda*gdot*tau(3) + 0.5*lambda*gdot*xi*(tau(1) + tau(3)) + eta*gdot;
      (1 + eps*(tau(1) + tau(3)) / (eta/lambda))*tau(3) +
lambda*gdot*xi*tau(2)];
end
```

FENEP.m

```
n = size(gdot_exp,1);
b = 3;
eps = 0;
lambda_h = 10;
gdot_0 = log10(0.1 / lambda_h);
gdot_max = log10(1e4 / lambda_h);
gdot = logspace(-2, 2, 20)';
x = b/50*(53/(b+3))^1.5*lambda_h*gdot;
eta0 = lambda_h*b/(b+5);
p = b/54 + 1/18;
q = b*lambda_h*gdot/108;
l = -2*p^0.5*sinh(1/3 * asinh(q*p^(-1.5)));
tau = l*3;
visc = -tau ./ gdot;
loglog(gdot, visc); hold on;
loglog(gdot_exp, eta_exp, 'o');
```