

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE
MATERIAIS**

ELIS MARINA SCHVAN WENDT

**ESTUDO DOS LIMITES DE ESCOAMENTO E DE VISCOELASTICIDADE LINEAR
DE MATERIAL TIXOTRÓPICO COM TENSÃO LIMITE DE ESCOAMENTO**

DISSERTAÇÃO

**CURITIBA
2020**

ELIS MARINA SCHVAN WENDT

**ESTUDO DOS LIMITES DE ESCOAMENTO E DE VISCOELASTICIDADE LINEAR
DE MATERIAL TIXOTRÓPICO COM TENSÃO LIMITE DE ESCOAMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Engenharia Térmica.

Orientador: Prof. Admilson T. Franco, Dr.
Coorientador: Rubens Rosario Fernandes, MSc.

CURITIBA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Wendt, Elis Marina Schvan

Estudo dos limites de escoamento e de viscoelasticidade linear de material tixotrópico com tensão limite de escoamento [recurso eletrônico] / Elis Marina Schvan Wendt. -- 2020.

1 arquivo de texto (114 f.): PDF; 3,1 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Título extraído da tela de título (visualizado em 09 de abr. 2020).

Texto em português com resumo em inglês

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2020.

Bibliografia: p. 100-108.

1. Engenharia mecânica - Dissertações. 2. Engenharia térmica. 3. Escoamento. 4. Materiais viscoelásticos. 5. Tixotropia. 6. Reologia. 7. Bentonita. I. Franco, Admilson Teixeira, orient. II. Fernandes, Rubens Rosário, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.1

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária: Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271
Aluna de Biblioteconomia: Josiane Mangueira

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 382

A Dissertação de Mestrado intitulada: **ESTUDO DOS LIMITES DE ESCOAMENTO E DE VISCOELASTICIDADE LINEAR DE MATERIAL TIXOTRÓPICO COM TENSÃO LIMITE DE ESCOAMENTO**, defendida em sessão pública pela Candidata **Elis Marina Schvan Wendt**, no dia 06 de março de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração: Engenharia Térmica, linha de pesquisa: Mecânica dos Fluidos, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Admilson T. Franco - Presidente - UTFPR
Prof. Ph.D. Cezar Otaviano Ribeiro Negrão - UTFPR
Prof. Dr. Diogo Elias da Vinha Andrade - UTFPR
Prof. Ph.D. Roney Leon Thompson - UFRJ

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 06 de março de 2020.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço aos meus pais Janete e Milton por terem me incentivado a continuar a minha formação ao longo de todo o processo até a obtenção do título de Mestre.

Também agradeço a minha irmã Natália e ao meu companheiro Danilo que, por serem as pessoas que escolhi conviver durante a maior parte do tempo durante a etapa de realização do mestrado, me ouviram reclamar e divagar inúmeras vezes sobre o tema.

Agradeço ainda aos colegas do LabReo – CERNN, os quais estiveram presentes durante toda a etapa experimental realizada.

Agradeço também ao professor orientador Admilson e ao coorientador Rubens pelo auxílio e tempo dedicado a realização do presente trabalho.

Agradeço aos professores da banca por terem lido cuidadosamente o documento e pelas importantíssimas sugestões apontadas.

Por fim, agradeço a CAPES pela bolsa de pesquisa e a Petrobras pelo suporte financeiro.

RESUMO

WENDT, Elis Marina Schvan. **Estudo dos Limites de escoamento e de Viscoelasticidade Linear de Material Tixotrópico com Tensão Limite de escoamento**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 134 páginas, 2020.

Materiais com Tensão Limite de escoamento (TLE) caracterizam-se por apresentarem comportamento predominantemente sólido para baixas solicitações mecânicas e comportamento predominantemente viscoso para altas solicitações. O limite de escoamento é usualmente utilizado para definir a transição entre os estados sólido e viscoso e pode estar relacionado com o limite de viscoelasticidade linear, que define a região de linearidade das amplitudes de deformação ou de tensão em testes oscilatórios. Para melhor compreender o processo, os limites de escoamento e de viscoelasticidade linear de suspensões de bentonita foram estudados experimentalmente a partir de diferentes testes reológicos. Foram obtidas as tensões de cisalhamento e/ou deformações críticas a partir de testes de curva de escoamento, reinício de escoamento, fluência, varredura oscilatória de amplitude de tensões e recuperação, para diferentes tempos de repouso. As tensões de cisalhamento obtidas no teste de curva de escoamento apresentaram valor mínimo para a taxa de deformação crítica, indicando a existência das bandas de cisalhamento para as menores taxas de deformação. Foi proposta a metodologia para a obtenção da TLE a partir da curva de escoamento considerando a ocorrência das bandas de cisalhamento. A TLE extrapolada para o limite de baixas taxas de deformação também foi obtida. As duas maneiras para obter a TLE a partir da curva de escoamento fornecem valores de TLEs dinâmicas, associadas a tensão necessária para manter o material escoando. As TLEs dinâmicas apresentaram magnitudes menores que as TLEs estáticas, obtidas a partir dos testes de reinício de escoamento, fluência e cruzamento dos módulos dinâmicos na varredura oscilatória de amplitude de tensões. As TLEs estáticas, associadas à tensão necessária para iniciar o escoamento de material previamente em repouso, aumentaram com o tempo de repouso. As magnitudes das deformações críticas apresentaram menos influência do tempo de repouso e do tempo característico do experimento. Os limites de viscoelasticidade linear foram obtidos a partir do cálculo da transformada de Fourier dos resultados de

deformação de testes oscilatórios de varredura de amplitude de tensões. Os limites de viscoelasticidade linear apresentaram resultados semelhantes aos limites elastoplásticos obtidos pelo teste de recuperação, indicando que o limite de viscoelasticidade linear e o limite de elasticidade do material estão intrinsicamente interligados.

Palavras-chave: limite de escoamento, limite de viscoelasticidade linear, tixotropia, reologia, suspensão de bentonita.

ABSTRACT

WENDT, Elis Marina Schvan. **Study of Yielding and Linear Viscoelastic Limit for a Thixotropic Yield Stress Material**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 134 páginas, 2020.

Yield stress materials are characterized by presenting predominantly elastic behavior for low mechanical stress and predominantly viscous behavior for high mechanical stress. The yield stress is usually used to characterize the transition between the behavioral states and this value may be related to the linear viscoelastic limit, which defines the nonlinearity region of stress and strain amplitudes in oscillatory tests. Therefore, these transitions were experimentally studied from different rheological tests with bentonite suspensions. Critical values of shear stresses and strains were obtained from flow curve, flow start-up, creep, oscillatory stress amplitude sweep and recovery experiments for different resting times. The shear stresses obtained by the flow curve test presented a minimum value for a critical shear rate, which suggests a maximum limit of the occurrence of the shear banding. It was proposed a methodology to obtain the yield stress from the flow curve taking into account the occurrence of shear banding. The yield stress extrapolated to the limit of low shear rates was also obtained. The two approaches to obtain the yield stress from the flow curve provide the dynamic yield stresses values associated with a stress required to keep the material flowing. The dynamic yield stresses presented smaller values than the static yield stresses, obtained from the experiments of flow start-up, creep and crossover of the dynamic modules in an oscillatory stress amplitude sweep. Static yield stresses work with the stresses required to initiate the flow of a previously resting material, those are increased with resting time. The results of critical strains showed less influence of resting time and the characteristic time of the experiment than the critical stresses. Linear viscoelastic limits were obtained from the Fourier transformation of the strain results of oscillatory stress amplitude sweep tests. The linear viscoelastic limits presented similar results for the elastoplastic regions, obtained by the recovery test, showing that the linear viscoelastic limit and the elastic limit are intrinsically linked.

Keywords: yield stress, linear viscoelastic limit, thixotropy, rheology, bentonite suspension.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - (a) Desenho esquemático do escoamento de fluido de perfuração durante a perfuração de poço de petróleo: o fluido é bombeado da superfície até o fundo do poço e retorna pela região anular entre a coluna de perfuração e a formação rochosa. Ao subir, o fluido carrega os cascalhos gerados na etapa de perfuração. (b) Exemplo de deslizamento de terra onde é possível observar o plano de cisalhamento. (c) Carros e destroços de casas em meio a lama após o rompimento da barragem de rejeitos de minério na cidade de Mariana – Minas Gerais, em 2015.....21
- Figura 2 - Curva de escoamento para fluidos newtonianos generalizados: newtoniano, pseudoplástico, dilatante e viscoplástico. A TLE do material viscoplástico é evidenciada no gráfico. .26
- Figura 3 - Diagrama de Pipkin: classificação esquemática de materiais como fluido newtoniano, material viscoelástico (linear ou não linear) ou sólido elástico ideal em função do número de Deborah. A região sombreada indica o limite de viscoelasticidade linear.29
- Figura 4 - Módulos de armazenamento e de dissipação em função da tensão de cisalhamento (a) e deformação (b) em varredura oscilatória de amplitudes de tensões para gel de cabelo.30
- Figura 5 - (a) Imposição mecânica (tensão de cisalhamento ou taxa de deformação, por exemplo) em função do tempo (b) Nível de estruturação que varia de completamente desestruturado a completamente estruturado e, (c) taxas de reestruturação e desestruturação para material tixotrópico ideal previamente em repouso.32
- Figura 6 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação em testes de rampas crescente (símbolos cheios) e decrescente (símbolos vazios) para (a) solução de Carbopol, 0,1 wt% e (b) suspensão de bentonita, 10 wt%.....35
- Figura 7 - Tensão de cisalhamento em testes de reinício de escoamento para (a) solução de Carbopol (gel de cabelo) para taxas de deformação variando de 0,001 a 1 s⁻¹ (Fernandes *et al.*, 2017a) e (b) suspensões de bentonita com concentrações de 6, 8 e 10 wt% para taxa de deformação de 0,5 s⁻¹ (Bekkour *et al.*, 2005).....36
- Figura 8 - Comportamento da viscosidade em função do tempo em testes de fluência para suspensão de bentonita 10 wt%. A bifurcação de viscosidades está evidenciada pela seta.38
- Figura 9 - Estrutura cristalina do mineral montmorilonita.....45
- Figura 10 - Espumador de leite manual utilizado para homogeneização da amostra.49
- Figura 11 - (a) Reômetro MCR 702TD (Anton Paar) e (b) geometria de placas paralelas ranhuradas.....50
- Figura 12 - Variação percentual dos resultados em relação a temperatura de 25 °C em função da temperatura. Os círculos pretos apresentam as tensões de pico medidas no presente trabalho e a linha preta pontilhada o ajuste linear. A linha tracejada vermelha apresenta as tensões limite de escoamento obtidas por Vryzas *et al.* (2017). As linhas traço e ponto cinza são os limites de temperatura utilizados no presente trabalho, assim como o retângulo cinza.52
- Figura 13 - Taxa de deformação em função do tempo do teste para reinício de escoamento com taxa de deformação 1 s⁻¹ e tempo de repouso de 600 s. Os gráficos apresentam os resultados obtidos nos reômetros MCR 702TD (Anton Paar), Mars III (Haake) e DHR 3 (TA Instruments) para comparação

entre os equipamentos. A região sombreada indica a faixa de tempo em que os picos de tensão ocorreram.54

Figura 14 - Tensão de cisalhamento em função do tempo do teste para patamares de taxa de deformação de 100 s^{-1} com condições experimentais: (a) controle de temperatura por convecção ligado, (b) convecção desligada e (c) convecção desligada e atmosfera saturada. Imagens capturadas ao longo do tempo do teste para visualizar o efeito de evaporação de água das amostras. As linhas vermelhas evidenciam a tensão de cisalhamento mínima para auxiliar a visualização do crescimento da tensão.56

Figura 15 - Módulos de armazenamento G' e de dissipação G'' para varredura oscilatória de tempo com frequência de 1 Hz e deformação de 0,1 %.59

Figura 16 - (a) Ciclos de deformação do teste com tempo de repouso de 600 s e frequência de 1 Hz. (b) Intensidade dos n-harmônicos em relação ao primeiro. A linha contínua em (b) indica a relação de 0,5% para I_3/I_1 , o qual define o limite de viscoelasticidade linear.61

Figura 17 - (a) Tensão no fim do pré-cisalhamento para todos os testes realizados. As linhas tracejadas limitam a faixa de tensões (em cinza) em que a próxima etapa do teste reológico foi realizada. (b) Histograma das tensões no fim do pré-cisalhamento (retângulos) e distribuição normal (linha vermelha).65

Figura 18 - Tensão no fim do pré-cisalhamento em função da temperatura de teste. A equação linear, em vermelho, foi ajustada aos dados. A região sombreada apresenta os testes que foram utilizados para comparações dos resultados.67

Figura 19 - Curva de escoamento para o teste com duas taxas de deformação/década. Os resultados apresentam tensão de cisalhamento mínima para a taxa de deformação $0,316 \text{ s}^{-1}$ evidenciada pela linha tracejada.69

Figura 20 - Perfil de velocidades (a) linear, a amostra é cisalhada com a taxa de deformação aparente e (b) com bandas de cisalhamento, a amostra é cisalhada na faixa com taxa de deformação real e permanece rígida no restante da folga.70

Figura 21 - Curva de escoamento com mínimo de tensão de cisalhamento. A curva de escoamento foi dividida em três regimes de escoamento onde: regime 1, somente a fina camada é cisalhada; regime 2, o mínimo de tensão é observado e a região cisalhada aumenta, e; regime 3, região cuja amostra é cisalhada por completo e o perfil de velocidade homogêneo é observado.71

Figura 22 - Curva de escoamento para a região com ausência de bandas de cisalhamento (losangos) e ajuste Herschel-Bulkley (linha tracejada), assim como para a região em que as bandas de cisalhamento ocorrem em função da taxa de deformação aparente (cruzes) e em função da taxa de deformação real (asteriscos). As setas horizontais evidenciam graficamente o método utilizado para estimar a taxa de deformação real.72

Figura 23 - Fração da amostra cisalhada, eixo principal, círculos, e taxa de deformação real, eixo secundário, losangos, em função da taxa de deformação aparente. As linhas tracejadas marcam a taxa de deformação crítica.72

Figura 24 - Fração da amostra cisalhada em função da tensão de cisalhamento. O gráfico apresenta as linhas em que a fração cisalhada é igual a 1 (linha tracejada) e ajuste de lei de potência

para os dados em que a taxa de deformação é menor que a taxa de deformação crítica (linha pontilhada). O cruzamento das linhas define a TLE dinâmica proposta (linha contínua), que considera a formação de bandas de cisalhamento.75

Figura 25 - Tensão de cisalhamento medida em função do tempo do teste para obtenção da curva de escoamento apresentada pelos círculos pretos. Os triângulos vermelhos apresentam a variação da tensão de cisalhamento no eixo secundário. As linhas tracejadas limitam o critério de regime permanente aceito para a variação da tensão.....76

Figura 26 - (a) Curva de escoamento de três testes de quatro taxas de deformação/década, assim como resultado obtido para duas taxas de deformação/década. A linha tracejada é a taxa de deformação crítica. (b) Curva de escoamento com resultados experimentais médios e desvio padrão para suspensão de bentonita estudada. O ajuste Herschel-Bulkley está apresentado pela linha tracejada.....76

Figura 27 - Respostas ideais de imposição de taxa de deformação constante para (a) sólido elástico, cuja tensão de cisalhamento é linear em função do tempo do teste ou deformação (b) fluido newtoniano, cuja tensão de cisalhamento é constante e (c) comportamento já observado para suspensões de bentonita, cuja resposta inicial da tensão mostra comportamento predominantemente elástico e, após o pico, a tensão de cisalhamento tende ao patamar, evidenciando o comportamento predominantemente viscoso. Os títulos dos eixos de (b) e (c) são os mesmos de (a).78

Figura 28 - Taxa de deformação medida em função do tempo do teste. Os asteriscos apresentam o instante de tempo em que a taxa de deformação já estava controlada pelo reômetro admitindo-se variação de 5%.79

Figura 29 - Tensão de cisalhamento em função do tempo do teste (i) e da deformação (ii) para tempos de repouso de (a) 60, (b) 600 e (c) 3.600 s. A legenda indica as diferentes taxas de deformações impostas e está apresentada em (a - ii) sendo a mesma para todos os gráficos.80

Figura 30 - Comportamento dos resultados obtidos no teste de reinício de escoamento para os tempos de repouso e taxa de deformação. Os resultados foram classificados em três categorias, conforme pode ser observado pelas imagens em detalhe: A, B e C.....82

Figura 31 - Tensão de cisalhamento em função do tempo do teste para taxa de deformação de $0,001 \text{ s}^{-1}$ e tempo de repouso de 600 s. As linhas contínuas foram ajustadas antes e após a mudança da inclinação dos resultados de tensão. O cruzamento entre as retas pode estar associado ao limite de escoamento do material.84

Figura 32 - Os símbolos vazios apresentam as tensões de pico em função da taxa de deformação para os três tempos de repouso. Os símbolos cheios apresentam as tensões em que a mudança na variação da tensão foi observada. As barras de erro são o desvio padrão de três testes realizados para a taxa de deformação 1 s^{-1} . A linha traço e ponto vermelha é o ajuste Herschel-Bulkley da curva de escoamento.84

Figura 33 - Os símbolos cheios apresentam as deformações de pico em função da taxa de deformação para três tempos de repouso. Os símbolos cheios apresentam a respectiva deformação em que a mudança da variação da tensão foi observada. As barras de erro mostram o desvio padrão de três testes realizados para a taxa de deformação 1 s^{-1}86

Figura 34 - Viscosidade aparente em função do tempo do teste para patamares de tensão de cisalhamento de 60 Pa e tempos de repouso de 60, 600 e 3.600 s.....	89
Figura 35 - Taxas de deformação (<i>i</i>) e viscosidades aparente (<i>ii</i>) em função do tempo do teste para patamares de tensão de cisalhamento, apresentados nas legendas. Os patamares foram impostos após tempos de repouso de (a) 60 s, (b) 600 s e, (c) 3.600 s.	90
Figura 36 - Módulos dinâmicos em função da amplitude de tensão (<i>a</i>) e da amplitude de deformação (<i>b</i>) para o teste oscilatório de varredura de tensões com 600 s de tempo de repouso e frequência de 1 Hz. As linhas contínuas indicam a tensão (<i>a</i>) e a deformação (<i>b</i>) limite de viscoelasticidade linear e as linhas tracejadas a tensão (<i>a</i>) e a deformação (<i>b</i>) de cruzamento dos módulos dinâmicos.	92
Figura 37 - Tensões (<i>a</i>) e deformações (<i>b</i>) de cruzamento em função da frequência para os três tempos de repouso avaliados. A linha traço e ponto divide o gráfico em duas regiões nas quais diferentes tendências foram observadas.	94
Figura 38 - Módulos dinâmicos (eixo principal) e amplitude de deformação (eixo secundário) em função da amplitude de tensão para frequência de 1 Hz e tempo de repouso de 600 s. As linhas contínuas indicam a tensão limite de viscoelasticidade linear e a respectiva deformação limite de viscoelasticidade linear. A linha tracejada evidencia a região de viscoelasticidade linear pela linearidade das amplitudes de deformações.....	97
Figura 39 - (<i>a</i>) Tensões e (<i>b</i>) deformações limite de viscoelasticidade linear em função da frequência imposta para três tempos de repouso. As barras de erros para a frequência de 1 Hz são o desvio padrão da triplicata.....	97
Figura 40 - Representação do modelo de Kelvin-Voight pela associação em paralelo de mola, que representa o comportamento elástico com módulo de elasticidade G , e, de amortecedor, que representa o comportamento viscoso com viscosidade η	101
Figura 41 - (<i>a</i>) Deformação em função do tempo do teste para diferentes patamares de deformação. O tempo de repouso utilizado foi de 600 s. (<i>b</i>) Fração da deformação recuperada em função do patamar de deformação. A linha tracejada representa 99% de deformação recuperada, o que divide a área do gráfico em dois comportamentos: o material recuperou a sua forma original e a forma original não foi recuperada. A legenda do gráfico (<i>b</i>) é a mesma de (<i>a</i>).....	102
Figura 42 - Deformação em função do tempo do teste para tempos de repouso de (<i>a</i>) 60, (<i>b</i>) 600 e (<i>c</i>) 3.600 s. As linhas vermelhas representam patamares de deformação de 1% e as linhas pretas de 10%, conforme apresentado na legenda.	103
Figura 43 - (<i>a</i>) Fração de deformação recuperada e (<i>b</i>) tensão de cisalhamento no fim do patamar de deformação em função do tempo de repouso. Em (<i>a</i>) a linha tracejada é a fração de deformação recuperada de 99%. Para o patamar de deformação de 1% o material recuperou sua forma original, e para o patamar de deformação de 10% a forma original não foi recuperada. Em (<i>b</i>) as tensões de transição elastoplástica ocorrem para a faixa de tensões entre os valores apresentados para os dois patamares de deformação. A legenda de (<i>a</i>) é a mesma apresentada em (<i>b</i>).....	104
Figura 44 - Tensões críticas em função do tempo característico do teste para os tempos de repouso de (<i>a</i>) 60 s, (<i>b</i>) 600 s e (<i>c</i>) 3.600 s. As curvas indicadas nas legendas correspondem a: CE –	

Curva de escoamento; MP – Método proposto; P – Pico de tensões; BV – Bifurcação de viscosidades; CR – Cruzamento; VL – Limite de viscoelasticidade linear; EP – Limite elastoplástico.....107

Figura 45 - Deformações críticas em função do tempo característico do teste para os tempos de repouso de (a) 60 s, (b) 600 s e (c) 3.600 s. As curvas indicadas nas legendas correspondem a: P – Pico de tensões; CR – Cruzamento; VL – Limite de viscoelasticidade linear; EP – Limite elastoplástico.110

Figura 46 - (a) Imagem obtida através da técnica TEM de partícula de bentonita. (b) Ampliação do retângulo de (a) no qual é possível observar as camadas da célula unitária do mineral. A seta mostra seis camadas que apresentam espessura de aproximadamente 1 nm cada.....112

Figura 47 - Desenho esquemático da microestrutura de suspensões de bentonita quando o tempo de repouso é aumentado após pré-cisalhamento (vertical) e saindo do estado predominantemente elástico para o estado predominantemente viscoso (na horizontal) evidenciando que as tensões críticas aumentam com o tempo de repouso e as deformações críticas são constantes113

Figura 48 - Processo de escoamento de material previamente em repouso que apresenta comportamentos predominantemente elástico, plástico e viscoso conforme a sollicitação mecânica é aumentada. Os valores críticos medidos estão apresentados pelas setas indicando os comportamentos medidos.....115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais métodos para estimar o limite de escoamento e limite de viscoelasticidade linear por tensões e deformações críticas.....	40
Tabela 2 - Metodologia de preparação dos trabalhos reológicos experimentais com a argila bentonita e principais resultados.	47
Tabela 3 - Influência do tempo de repouso e frequência na tensão e deformação de cruzamento.	96
Tabela 4 - Valores estatísticos obtidos pela ANOVA indicando se as médias são estatisticamente iguais ou diferentes quando diferentes variáveis são avaliadas	99
Tabela 5 - Influência do tempo de repouso e frequência na tensão e deformação limite de viscoelasticidade linear	99
Tabela 6 - Tensões críticas e seções e testes em que foram obtidas, característica com a qual estão associadas e tempo característico para comparação com os demais resultados.....	105
Tabela 7 - Deformações críticas com as seções e testes em que foram obtidas, característica com a qual estão associadas e tempo característico para comparação com os demais resultados..	109

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Romanas

D_e	Número de Deborah	(-)
e	Espessura da região cisalhada	(mm)
F	Valor F	(-)
$F_{\text{crítico}}$	Valor F crítico	(-)
G	Módulo de elasticidade	(Pa)
G'	Módulo de armazenamento	(Pa)
G''	Módulo de dissipação	(Pa)
H	Espaçamento entre placas	(mm)
I_n	Amplitude do n ésimo harmônico	(-)
M	Índice de consistência	(Pa.s ⁿ)
N	Número de ligações	(-)
n	Índice do comportamento do escoamento	(-)
R^2	Coefficiente de ajuste da curva	(-)
t_c	Tempo característico do experimento	(s)
t_{obs}	Tempo de observação do experimento	(s)
V	Velocidade	(mm/s)
wt	massa total, do inglês <i>weight total</i>	(-)

Letras Gregas

γ	Deformação por cisalhamento	(-)
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação por cisalhamento	(s ⁻¹)
γ_a	Amplitude de deformação por cisalhamento	(-)
$\dot{\gamma}_{\text{aparente}}$	Taxa de deformação aparente	(s ⁻¹)
$\dot{\gamma}_c$	Taxa de deformação crítica	(s ⁻¹)
γ_{CR}	Deformação de cruzamento dos módulos dinâmicos	(-)
γ_{EP}	Deformação limite elastoplástico	(-)
γ_p	Deformação de pico	(-)
γ_p	Patamar de deformação imposto no teste de recuperação	(-)
$\dot{\gamma}_{\text{real}}$	Taxa de deformação real	(s ⁻¹)
γ_{rec}	Deformação recuperada	(%)

γ_{res}	Deformação residual	(-)
γ^{VL}	Deformação limite de viscoelasticidade linear	(-)
ϕ	Ângulo de fase	(rad)
ϕ_n	Ângulo de fase do enésimo harmônico	(rad)
η	Viscosidade aparente	(Pa.s)
λ	Tempo de relaxação do material	(-)
μ	Viscosidade dinâmica	(Pa.s)
σ	Desvio padrão	(-)
τ	Tensão de cisalhamento	(Pa)
τ_0	TLE pelo ajuste Herschel-Bulkley	(Pa)
τ_{CE}	TLE extrapolada pela curva de escoamento	(Pa)
τ_a	Amplitude de tensão de cisalhamento	(Pa)
τ_{BV}	Tensão de bifurcação de viscosidades	(Pa)
τ_{CR}	Tensão de cruzamento dos módulos dinâmicos	(Pa)
τ_{EP}	Tensão limite elastoplástico	(Pa)
τ_{fpc}	Tensão no fim do pré-cisalhamento	(Pa)
$\bar{\tau}_{\text{fpc}}$	Média das tensões no fim do pré-cisalhamento	(Pa)
τ_{MP}	TLE pelo método proposto	(Pa)
τ_p	Tensão de pico	(Pa)
τ_n^{filt}	Tensão filtrada com média móvel no instante de tempo n	(Pa)
$\tau_{n+100\text{ s}}^{\text{filt}}$	Tensão filtrada com média móvel no instante de tempo n+100 s	(Pa)
τ^{VL}	Tensão limite de viscoelasticidade linear	(Pa)
ω	Frequência	(Hz)
ω_1	Frequência da componente do primeiro harmônico	(Hz)

Siglas

ANOVA	Análise de variância, do inglês <i>Analysis of Variance</i>
API	do inglês <i>American Petroleum Institute</i>
CERNN	Centro de Pesquisas em Reologia e Fluidos Não Newtonianos
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
IUPAC	do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LAOS	Cisalhamento oscilatório de grandes amplitudes, do inglês <i>Large Amplitude Oscillatory Shear</i>

LVL	Limite de viscoelasticidade linear
MAOS	Cisalhamento oscilatório de médias amplitudes, do inglês <i>Medium Amplitude Oscillatory Shear</i>
SAOS	Cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes, do inglês <i>Small Amplitude Oscillatory Shear</i>
PDI	Proporcional Integral Derivativo
TLE	Tensão Limite de Escoamento
TLVL	Tensão Limite de Viscoelasticidade Linear
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivos	23
1.1.1	<i>Objetivos Gerais</i>	23
1.1.2	<i>Objetivos Específicos</i>	23
1.2	Estrutura do Trabalho	24
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1	Classificação de Materiais	25
2.1.1	<i>Fluidos Newtonianos Generalizados</i>	25
2.1.2	<i>Materiais Viscoelásticos</i>	27
2.1.3	<i>Materiais Dependentes do Tempo</i>	31
2.1.4	<i>Materiais com Tensão Limite de Escoamento</i>	32
2.2	Síntese do Capítulo	43
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	44
3.1	Definição do Material e Preparação das Amostras	44
3.2	Testes Reológicos	50
3.2.1	<i>Influência da Temperatura em Suspensões de Bentonita</i>	51
3.2.2	<i>Definição do Reômetro</i>	52
3.2.3	<i>Efeito da evaporação de água durante testes</i>	54
3.2.4	<i>Definição da etapa de pré-cisalhamento</i>	57
3.2.5	<i>Definição do tempo de repouso</i>	58
3.2.6	<i>Definição dos diferentes testes reológicos</i>	58
3.3	Síntese do Capítulo	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.1	Análise dos Resultados do Pré-Cisalhamento	64
4.2	Teste de Curva de Escoamento	67
4.3	Teste de Reinício de Escoamento	77
4.3.1	<i>Resultados em função do tempo do teste</i>	78
4.3.2	<i>Tensão de pico</i>	83
4.3.3	<i>Deformação de pico</i>	86
4.4	Teste de Fluência	88
4.5	Teste de Varredura Oscilatória de Amplitude de Tensões	91
4.5.1	<i>Cruzamento dos módulos dinâmicos</i>	93

4.5.2	<i>Limite de viscoelasticidade linear</i>	96
4.5.3	<i>Síntese da Seção</i>	100
4.6	Teste de Recuperação	100
4.7	Comparação das Tensões e Deformações Críticas	104
4.7.1	<i>Tensões críticas</i>	104
4.7.2	<i>Deformações críticas</i>	109
4.7.3	<i>Conclusões sobre a microestrutura e o processo de escoamento a partir dos valores críticos</i>	111
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	117
5.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	118
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
	APÊNDICE A – Visualização das bandas de cisalhamento	129
	APÊNDICE B – Comparação de tensões de cisalhamento e taxas de deformação com a curva de escoamento	131
	APÊNDICE C – Módulos dinâmicos em função da tensão de cisalhamento dos testes de varredura oscilatória	133

1 INTRODUÇÃO

Fluidos não newtonianos caracterizam-se por apresentarem comportamentos diferentes da lei de viscosidade de Newton. O estudo dos fluidos não newtonianos é importante devido às aplicações nas indústrias de petróleo, de polímeros, alimentícia, de cosméticos, da construção civil, na geologia, entre outras. Materiais como fluidos de perfuração, petróleo parafínico, argilas, fluidos biológicos como sangue, alimentos como maionese e gel de cabelo são exemplos de fluidos não newtonianos que apresentam tensão limite de escoamento (TLE¹). Quando submetidos a baixas tensões e deformações, que variam de acordo com a natureza da microestrutura do material, podem apresentar comportamento predominantemente elástico. Maionese e gel de cabelo, por exemplo, apresentam o comportamento predominantemente elástico logo após serem deixados em repouso. Fluidos de perfuração e argilas necessitam ser mantidos em repouso por certo intervalo de tempo para que a estrutura que origina o comportamento predominantemente elástico seja formada. A estruturação do petróleo parafínico ocorre devido à precipitação de cristais de parafina quando o material é submetido a baixas temperaturas.

Com imposições mecânicas de tensões de cisalhamento ou de deformações de cisalhamento, a estrutura pode ser quebrada, e o material passar a apresentar comportamento predominantemente viscoso. As imposições mecânicas de tensões de cisalhamento ou de deformações de cisalhamento são citadas por serem variáveis usualmente utilizadas em estudos reológicos com reometria rotacional. A tensão pode ser utilizada para cálculo de forças ou pressões e a deformação para cálculo de vazões ou deslocamentos, por exemplo. Cabe ressaltar que é comum utilizar tensões de cisalhamento críticas para caracterizar a transição, já que o modelo de Bingham, proposto em 1916, definiu a tensão limite de escoamento (TLE) como a tensão mínima para o escoamento iniciar (Malkin *et al.*, 2017). Porém, conforme sugerido anos depois por Seth (1974), deformações de cisalhamento críticas também podem definir os limiares entre os comportamentos predominantemente elástico e viscoso.

Segundo Malkin *et al.* (2017) a transição dos comportamentos predominantemente elástico para viscoso, ou de forma simplificada a transição sólido-

¹ A denominação *tensão limite de escoamento* foi utilizada diversas vezes no presente trabalho e abreviada como TLE.

fluido², é fenômeno de grande relevância. Para justificar a importância do estudo da transição, diversas aplicações podem ser citadas:

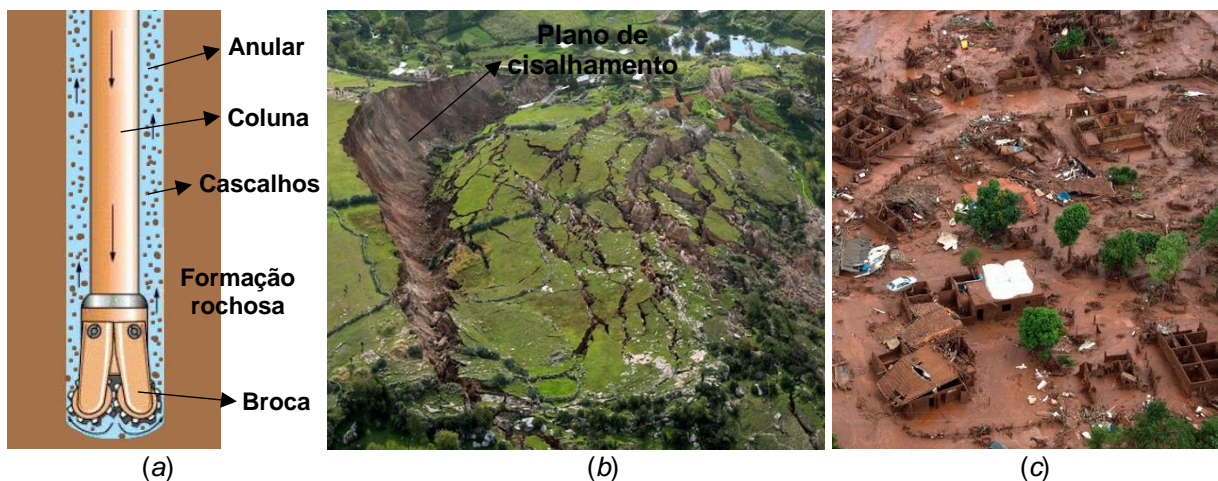
- Durante a etapa de perfuração de poços de petróleo, o fluido é bombeado pela coluna de perfuração até a broca e retorna pela região anular entre a coluna e a formação rochosa ou o revestimento do poço, como apresentado esquematicamente na Figura 1 – (a). O fluido de perfuração possui diversas funções, como: carrear os cascalhos gerados na broca até a superfície e mantê-los em suspensão caso o escoamento seja interrompido. As interrupções no escoamento são comuns durante a etapa de perfuração e podem ocorrer para manobras de equipamentos, manutenção ou de caráter emergencial. Quando o escoamento é interrompido, o fluido gelifica, evitando a sedimentação dos cascalhos no fundo do poço, o que pode levar ao aprisionamento da broca e da coluna. Quando a operação é retomada, o escoamento do fluido de perfuração deve ser reiniciado e o material voltar a apresentar comportamento predominantemente viscoso. A transição sólido-fluido deve ocorrer em pressões que não ultrapassem a pressão de fratura da formação rochosa, o que poderia causar infiltração descontrolada de fluido na formação, acarretando em problemas ambientais e de segurança operacional.
- O reinício de escoamento também possui relevância no bombeamento de outros materiais em tubulações, como o petróleo parafínico, retirado do reservatório e trazido até a superfície e, diversos outros materiais com TLE na indústria alimentícia e de cosméticos, por exemplo. A compreensão da transição sólido-fluido é necessária para dimensionar a pressão máxima fornecida por bombas e suportada pela tubulação.
- O deslizamento de lama em superfícies inclinadas também pode ser melhor compreendido com o estudo da transição sólido-fluido. É comum a ocorrência de deslizamentos de terra com a ação de fortes chuvas em encostas de montanhas, como exemplificado pela Figura 1 – (b). A absorção de água no solo reduz a resistência da estrutura e pode fazer com

² A terminologia *sólido* e *fluido* é tradicionalmente associada à mudança de fases do material devido às condições termodinâmicas, como temperatura e pressão. Apesar disso, é comum que em trabalhos de reologia os termos *sólido* e *fluido* (ou *líquido*) sejam associados aos estados predominantemente elástico e viscoso que são observados quando tensões abaixo ou acima da tensão limite de escoamento são impostas sobre material com TLE.

que o comportamento do material passe a ser predominantemente viscoso, mesmo que isso ocorra em uma camada muito fina. O deslizamento na fina camada leva a falha catastrófica da estrutura do solo, que passa a escoar com alta velocidade devido à energia potencial gravitacional armazenada quando o solo se encontrava no estado majoritariamente elástico. O caráter desastroso dos deslizamentos de terra pode ser exemplificado pelas centenas de mortes nos estados de Santa Catarina em novembro de 2008 e Rio de Janeiro em janeiro de 2011 devido às fortes chuvas durante o verão. O impacto ambiental e o elevado número de vítimas fatais causados pelos deslizamentos da terra das barragens que contingenciavam os dejetos da extração de minério nas cidades de Mariana em 2015 e Brumadinho em 2019, ambas no estado de Minas Gerais, também justificam a importância de compreender o fenômeno de transição sólido-fluido (Figura 1 – (c)).

- Malkin *et al.* (2017) citam outras aplicações de interesse industrial da transição sólido-fluido, como: espalhar tinta sobre superfície, misturar cremes espessos, iniciar o movimento de graxas em rolamentos e aplicar cosméticos na pele.

Figura 1 - (a) Desenho esquemático do escoamento de fluido de perfuração durante a perfuração de poço de petróleo: o fluido é bombeado da superfície até o fundo do poço e retorna pela região anular entre a coluna de perfuração e a formação rochosa. Ao subir, o fluido carrega os cascalhos gerados na etapa de perfuração. (b) Exemplo de deslizamento de terra onde é possível observar o plano de cisalhamento. (c) Carros e destroços de casas em meio a lama após o rompimento da barragem de rejeitos de minério na cidade de Mariana – Minas Gerais, em 2015.



Fontes: (a) Autora; (b) Bianchin (2011); (c) D'Agostino (2015).

A transição do comportamento predominantemente elástico para o viscoso pode ser estimada através de diferentes metodologias (Mewis e Wagner, 2012; Bonn *et al.*, 2017; Ovarlez e Hormozi, 2019). Segundo Bonn *et al.* (2017), os valores críticos que caracterizam a transição sólido-fluido, além de serem dependentes do método de medição, também estão diretamente relacionados ao estado da amostra antes do experimento. Diversos trabalhos recentes quantificaram a transição sólido-fluido a partir de diferentes testes reológicos com reômetros rotacionais, como por exemplo, Tarcha *et al.* (2015), Dinkgreve *et al.* (2016), Fernandes *et al.* (2017a) e Liu *et al.* (2018). Tarcha *et al.* (2015) e Liu *et al.* (2018) realizaram testes com petróleo parafínico e verificaram a influência do nível de estruturação do material através de diferentes temperaturas de cristalização da parafina. Dinkgreve *et al.* (2016) mediram valores críticos para materiais com TLE e também para materiais tixotrópicos. A tixotropia pode ser definida como a diminuição gradual da viscosidade quando a solitação mecânica é intensificada e a recuperação gradual da viscosidade quando o material é deixado em repouso (Deshpande *et al.*, 2010). Porém, mesmo avaliando os valores críticos para materiais tixotrópicos com TLE, o trabalho de Dinkgreve *et al.* (2016) não explorou parâmetros relevantes do método de medição, como o tempo característico do experimento, avaliado por Fernandes *et al.* (2017a). O tempo característico do experimento está associado com a escala de tempo da solitação mecânica imposta. Fernandes *et al.* (2017a) avaliaram tensões e deformações associadas ao limite de escoamento para gel de cabelo. Portanto, verificou-se a lacuna na literatura de trabalhos que comparam valores críticos obtidos através de diferentes testes reológicos para material tixotrópico com TLE no qual se avalia a influência do tempo característico do experimento e do estado da amostra antes da medição. Para material tixotrópico, o estado da amostra antes da medição pode ser modificado utilizando diferentes tempos de repouso para recuperação da estrutura após realização do pré-cisalhamento.

Ainda, o limite de viscoelasticidade linear, usualmente discutido quando o material é tratado como viscoelástico, pode estar relacionado à transição sólido-fluido (Bonn *et al.*, 2017). Fernandes *et al.* (2017a) concluíram que a transição sólido-fluido de material com TLE tem dois aspectos importantes. O primeiro é o ponto de transição entre os estados elástico e plástico que é relacionado com a transição da região de viscoelasticidade linear para uma zona de irreversibilidades de deformações. O segundo, para maiores deformações ou tensões, é o ponto de escoamento onde a

resposta viscosa se sobrepõe ao comportamento elastoplástico e o material escoava como fluido viscoso. Apesar do tempo de repouso estar associado ao aumento da TLE em materiais tixotrópicos (Fernandes *et al.*, 2016; Skadsem *et al.*, 2019), não foram encontrados trabalhos na literatura que investigaram o limite de viscoelasticidade linear para diferentes estados de recuperação de materiais tixotrópicos ou dependentes do tempo após diferentes tempos de repouso.

1.1 Objetivos

Os objetivos são apresentados em tópicos e foram divididos em gerais e específicos.

1.1.1 *Objetivos Gerais*

- Verificar se os valores críticos que caracterizam o limite de viscoelasticidade linear coincidem com os valores das primeiras irreversibilidades de deformação, assim como observado por Fernandes *et al.* (2017a), quando diferentes estados de estruturação da amostra são avaliados;
- Avaliar a influência do estado da amostra antes da medição e do tempo característico do experimento nos valores críticos de deformações e tensões limite de escoamento obtidos a partir de diferentes testes reológicos;
- Compreender o processo de escoamento de material tixotrópico com tensão limite de escoamento quando se verifica a transição do estado predominantemente elástico, passando pela região de escoamento plástico e, finalmente atingindo o estado predominantemente viscoso.

1.1.2 *Objetivos Específicos*

- Desenvolver metodologia para realização de testes reológicos com suspensões de bentonita que forneça resultados que possam ser comparados entre si. Utilizar como material a bentonita em suspensão com concentração de 10 wt% por se tratar de material tixotrópico com tensão limite de escoamento muito utilizado em trabalhos de reologia, e por possuir aplicações na indústria de petróleo;

- Medir valores críticos de tensões de cisalhamento e deformações associados ao limite de escoamento e ao limite de viscoelasticidade linear através dos seguintes testes reológicos: curva de escoamento, reinício de escoamento, fluência, varredura oscilatória de amplitude de tensões e recuperação;
- Avaliar a influência do estado da amostra através de diferentes tempos de repouso após a realização do pré-cisalhamento;
- Comparar os diferentes valores críticos de deformações e tensões de cisalhamento buscando compreender o processo de escoamento do material.

1.2 Estrutura do Trabalho

O trabalho está dividido em cinco capítulos. O Capítulo 1 apresenta o contexto no qual o trabalho está inserido e os objetivos. O Capítulo 2 de fundamentação teórica e revisão bibliográfica apresenta os conceitos básicos necessários para compreensão do trabalho e o estado da arte em relação ao tema abordado. A metodologia experimental utilizada está definida no Capítulo 3. Os resultados e discussões são apresentados no Capítulo 4. No Capítulo 5 estão descritas as conclusões do presente trabalho. Por fim, são apresentados as referências bibliográficas e anexos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo são apresentados os conceitos fundamentais utilizados assim como a revisão bibliográfica da literatura. A Seção 2.1 apresenta a classificação de materiais em fluidos newtonianos generalizados, materiais viscoelásticos, materiais dependentes do tempo e, finalmente, materiais com TLE que são o foco do presente trabalho. Em cada seção, as características reológicas abordadas ao longo do trabalho são apresentadas, assim como trabalhos da literatura em que foram medidas e discutidas.

2.1 Classificação de Materiais

Diferentes comportamentos são observados em materiais quando submetidos a solicitações mecânicas. Nessa seção, os diferentes comportamentos são agrupados e os materiais classificados em: fluidos newtonianos generalizados, materiais viscoelásticos, materiais dependentes do tempo e materiais com TLE. É interessante citar que o material pode apresentar características de uma ou mais classificações simultaneamente.

2.1.1 Fluidos Newtonianos Generalizados

Os fluidos newtonianos generalizados ou fluidos sem memória, são materiais que se deformam irreversivelmente quando submetidos a carregamentos mecânicos (Bird *et al.*, 1987). Os fluidos newtonianos generalizados podem ser representados matematicamente pela Equação (2.1), sendo τ o tensor tensão de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ o tensor taxa de deformação e $\eta(\dot{\gamma})$, a viscosidade aparente em função do tensor taxa de deformação. A viscosidade aparente quantifica a resistência ao movimento do fluido (Morrison, 2001).

$$\tau = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \quad (2.1)$$

Dependendo do comportamento da viscosidade aparente em função da taxa de deformação, os fluidos newtonianos generalizados podem ainda ser classificados como:

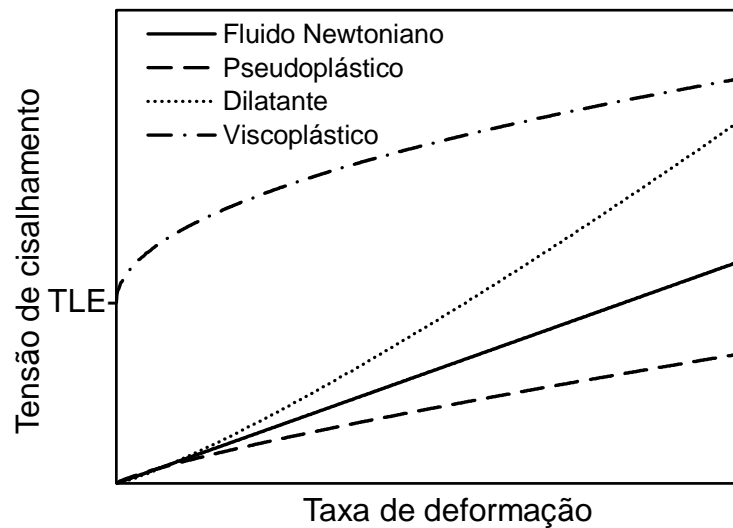
- i) Fluidos newtonianos: fluidos com viscosidade constante. Neste caso, a equação constitutiva é chamada de lei da viscosidade de Newton, apresentada na Equação (2.2), onde μ é a viscosidade dinâmica do fluido;

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

- ii) Pseudoplásticos: para os quais a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação;
- iii) Dilatantes: para os quais a viscosidade aumenta com o acréscimo da taxa de deformação;
- iv) Viscoplásticos: para materiais que escoam somente se a tensão de cisalhamento aplicada for superior à TLE (Bonn *et al.*, 2017).

A representação de fluidos newtonianos generalizados como newtoniano, pseudoplástico, dilatante e viscoplástico é mostrada na Figura 2.

Figura 2 - Curva de escoamento para fluidos newtonianos generalizados: newtoniano, pseudoplástico, dilatante e viscoplástico. A TLE do material viscoplástico é evidenciada no gráfico.



Fonte: Autora

O comportamento de materiais viscoplásticos pode ser matematicamente descrito pela equação de Herschel-Bulkley, inicialmente proposta em (1926) e apresentada na Equação (2.3) (Chhabra e Richardson, 2011). Nessa equação unidimensional, m é o índice de consistência, n é o índice de lei de potência e τ_0 é a TLE. A equação descreve o escoamento do material para tensões maiores que a TLE.

Quando tensões menores que a TLE são impostas sobre o material, a equação de Herschel-Bulkley descreve apenas que a taxa de deformação observada é nula, indicando que escoamento tipicamente associado ao comportamento viscoso do material não é observado.

$$\begin{cases} \tau = \tau_0 + m\dot{\gamma}^n & \text{para } |\tau| > |\tau_0| \\ \dot{\gamma} = 0 & \text{para } |\tau| \leq |\tau_0| \end{cases} \quad (2.3)$$

O método de estimar a TLE a partir da extrapolação da curva de escoamento para baixas taxas de deformação é bastante utilizado (Bonn *et al.*, 2017; Nguyen e Boger, 1992), pois reduz a influência das escalas de tempo intrínsecas do material ao avaliar a resposta em regime permanente. O método depende da taxa de deformação mínima utilizada (Barnes, 1999; Barnes e Walters, 1985), já que menores taxas de deformação implicam em estimar menores TLEs.

Como no presente trabalho tem-se como objetivo investigar a transição do comportamento predominantemente elástico para viscoso, a classificação de fluido puramente viscoso não é suficiente. Por isso outras classificações usualmente utilizadas são apresentadas.

2.1.2 Materiais Viscoelásticos

A lei da viscosidade de Newton, apresentada pela Equação (2.2), descreve o comportamento de fluidos newtonianos. Para descrever o comportamento de sólidos elásticos ideais, como a maioria dos metais e ligas metálicas em Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) e baixas solicitações de carga, utiliza-se a lei de Hooke, apresentada pela Equação (2.4). A equação descreve a relação linear entre tensão de cisalhamento, τ , e deformação por cisalhamento, γ , em que a constante de proporcionalidade é denominada módulo de elasticidade, G .

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (2.4)$$

A suposição do comportamento ideal de fluidos e sólidos é muito útil para aplicações em engenharia, porém, essa análise é limitada a escalas de tempo específicas. A água, usualmente tratada como fluido newtoniano, apresenta

comportamento elástico quando analisada em escalas temporais muito pequenas (Ferry, 1980). Já o aço, em CNTP, sofre deformações plásticas quando submetido a tensões maiores que a TLE (Callister, 2002).

O número de Deborah, definido por Reiner (1964) e apresentado pela Equação (2.5) define a relação entre o tempo de relaxação do material λ e o tempo de observação do experimento t_{obs} .

$$De = \frac{\lambda}{t_{\text{obs}}} \quad (2.5)$$

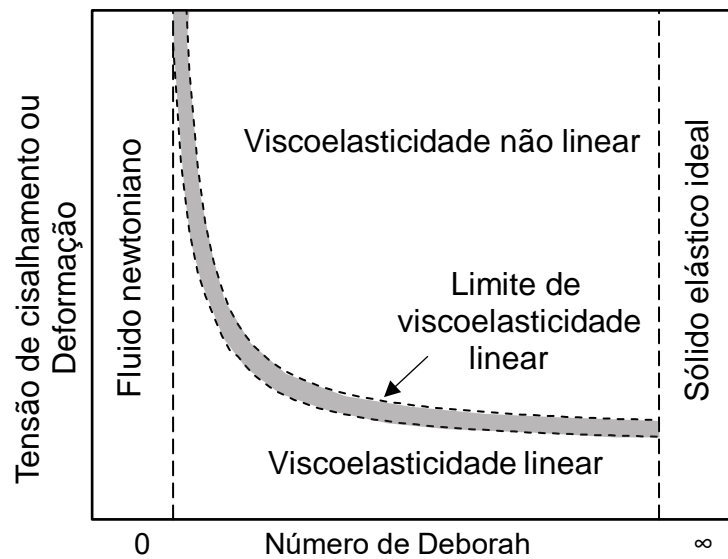
O tempo de relaxação do material pode ser interpretado como o tempo que a estrutura molecular demora para responder à solicitação de carga ou movimento (Bird *et al.*, 1987). Se o número de Deborah tende a zero implica no comportamento viscoso, já que o tempo de resposta do material é geralmente muito menor do que o tempo de observação, e por isso o experimento é longo o suficiente para que se observe o escoamento. Quando o número de Deborah tende ao infinito, o tempo de relaxação é muito superior ao tempo de observação e se verifica o comportamento elástico do material.

Números de Deborah intermediários implicam em comportamentos elástico e viscoso simultâneos, e, por esse motivo, os materiais são denominados viscoelásticos. A Figura 3, adaptada de Pipkin (1972) por Macosko (1994), apresenta a representação esquemática do número de Deborah e os comportamentos observados. Para $De \rightarrow 0$ tem-se o comportamento de fluido newtoniano, para $De \rightarrow \infty$ de sólido elástico ideal e, para De intermediários de material viscoelástico, para os quais as relações podem ser lineares ou não. A região que divide as áreas de viscoelasticidade linear e não linear é denominada de limite de viscoelasticidade linear (LVL) e pode ser quantificada pela tensão limite de viscoelasticidade linear τ^{VL} e pela deformação limite de viscoelasticidade linear γ^{VL} .

O limite de viscoelasticidade linear é caracterizado por uma região na qual as respostas de tensão de cisalhamento e de deformação de cisalhamento deixam de ser lineares. Bird *et al.* (1987) afirmam que a deformação limite de viscoelasticidade linear é constante para polímeros e Macosko (1994) afirma que a deformação de transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear deve se encontrar

entre 50 e 100%. O trabalho de Fernandes (2016) apresenta tabela com diversos estudos experimentais que determinaram a deformação limite de viscoelasticidade linear e conclui que, em geral, valores inferiores a 1,0 são obtidos para materiais viscoelásticos.

Figura 3 - Diagrama de Pipkin: classificação esquemática de materiais como fluido newtoniano, material viscoelástico (linear ou não linear) ou sólido elástico ideal em função do número de Deborah. A região sombreada indica o limite de viscoelasticidade linear.



Fonte: Adaptado de Macosko (1994).

O limite de viscoelasticidade linear pode ser determinado experimentalmente através de diferentes testes reológicos, como patamares de taxas de deformação (Nagase e Okada, 1986), patamares de tensões de cisalhamento (Fernandes *et al.*, 2017a), relaxação de tensões de cisalhamento (Macosko, 1994) e a partir de testes oscilatórios (Kumar *et al.*, 2012; Tarcha *et al.*, 2015; Fernandes *et al.*, 2017a). O teste de varredura oscilatória de amplitude de tensões consiste em impor tensões de cisalhamento oscilatórias com amplitude τ_a e frequência ω , conforme mostra a Equação (2.6), e medir a resposta de deformação do material, com amplitude de deformação γ_a e ângulo de fase ϕ , conforme Equação (2.7) (Morrison, 2001). A defasagem da resposta de deformação medida pelo ângulo de fase é efeito das características viscoelásticas do material.

$$\tau = \tau_a \text{sen}(\omega t) \quad (2.6)$$

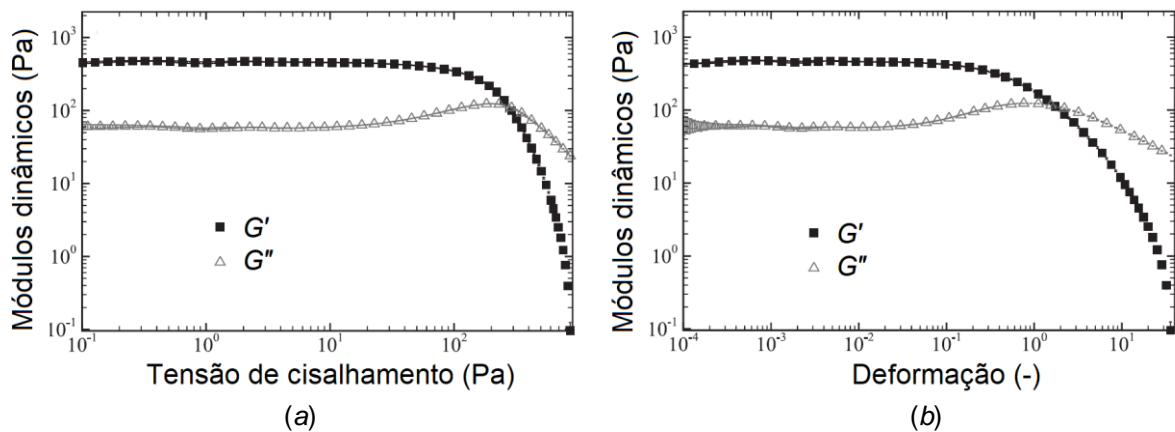
$$\gamma = \gamma_a \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (2.7)$$

Para o regime de viscoelasticidade linear, o módulo de armazenamento G' e o módulo de dissipação G'' , chamados de módulos dinâmicos, podem ser calculados pelas Equações (2.8) e (2.9), respectivamente. O módulo de armazenamento quantifica a resposta elástica do material, que está em fase com a tensão de cisalhamento imposta. Já o módulo de dissipação quantifica a resposta viscosa do material que está fora de fase com a tensão de cisalhamento (Morrison, 2001).

$$G' = \frac{\tau_a}{\gamma_a} \cos(\phi) \quad (2.8)$$

$$G'' = \frac{\tau_a}{\gamma_a} \text{sen}(\phi) \quad (2.9)$$

Figura 4 - Módulos de armazenamento e de dissipação em função da tensão de cisalhamento (a) e deformação (b) em varredura oscilatória de amplitudes de tensões para gel de cabelo.



Fonte: Adaptado de Fernandes *et al.* (2017a).

A Figura 4 apresenta resultados dos módulos dinâmicos em função da amplitude de tensão de cisalhamento (a) e da amplitude de deformação (b), obtidos por Fernandes *et al.* (2017a) em testes de varredura oscilatória de amplitude de tensões com gel de cabelo comercial. A região de viscoelasticidade linear é definida como a região em que os módulos dinâmicos são constantes, ou seja, apresentam relação linear entre as amplitudes de tensão de cisalhamento e deformação. Os autores mediram a tensão e a deformação limites de viscoelasticidade linear e concluíram que

esses parâmetros são independentes da frequência imposta no teste, de forma semelhante ao que havia sido reportado anteriormente para petróleo parafínico gelificado (Chang *et al.*, 1998).

2.1.3 *Materiais Dependentes do Tempo*

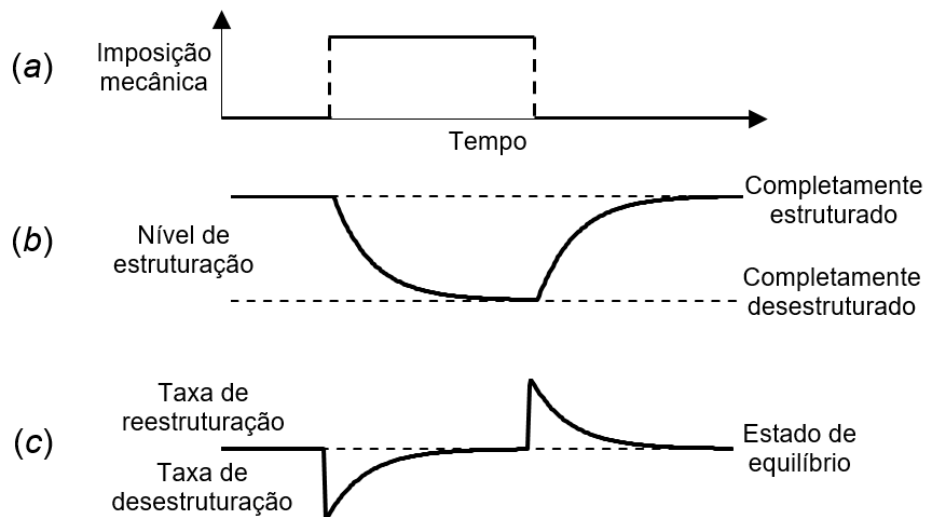
A dependência temporal é característica de materiais cujas propriedades reológicas são dependentes do histórico cinemático ao qual foi submetido. Por esse motivo, também são chamados de materiais com memória (Deshpande *et al.*, 2010) cuja viscosidade varia com o tempo de cisalhamento e a variação é associada ao nível de estruturação do material (Souza Mendes e Thompson, 2019). Quando se trata de materiais que possuem dependência temporal reversível é comum classificá-los em tixotrópicos e reopéticos (Deshpande *et al.*, 2010). A tixotropia designa materiais cuja viscosidade diminui com o tempo quando a sollicitação mecânica é imposta, já a reopexia contempla materiais que aumentam a viscosidade com o tempo de aplicação da sollicitação mecânica. De acordo com Mewis e Wagner (2009), a tixotropia pode ser definida como:

O contínuo decréscimo da viscosidade com o tempo de escoamento em material previamente em repouso e a recuperação da viscosidade com o tempo quando o escoamento é cessado (Mewis e Wagner, 2009).

Outras definições de tixotropia apresentam alguns elementos essenciais como ser baseada em variações de viscosidade, implicar em queda da viscosidade com o tempo de escoamento e possuir efeito reversível quando a sollicitação mecânica é diminuída ou cessada (Mewis e Wagner, 2009). Para exemplificar esse efeito a Figura 5 foi elaborada com o objetivo de representar o material tixotrópico ideal. O nível de estruturação é apresentado de maneira esquemática na Figura 5 – (a) e varia de completamente desestruturado até completamente estruturado. As taxas de reestruturação (quando deixado em repouso) e de destruição (quando submetido ao escoamento) são apresentadas de maneira esquemática na Figura 5 – (b). O nível de estruturação e taxas de reestruturação e destruição são apresentadas para a sequência temporal de material previamente em repouso, escoando e em repouso novamente. Quando deixado por longo tempo em repouso, o material se encontra totalmente estruturado e com taxa de reestruturação nula, ou seja, o material se encontra em estado de equilíbrio. Quando submetido ao escoamento a viscosidade

diminui gradualmente devido à quebra progressiva das estruturas internas, diminuindo o nível de estruturação até atingir o estado de equilíbrio. Com o número de ligações estruturais reduzido pela quebra da estrutura ao longo do tempo de escoamento, a taxa de destruição e reestruturação são balanceadas, atingindo o estado de equilíbrio dinâmico (Deshpande *et al.*, 2010). Finalmente, quando submetido ao repouso, o material se reestrutura com o passar do tempo, aumentando o número de ligações estruturais. Dessa forma, a taxa de reestruturação diminui gradualmente até que o equilíbrio seja atingido novamente.

Figura 5 - (a) Imposição mecânica (tensão de cisalhamento ou taxa de deformação, por exemplo) em função do tempo (b) Nível de estruturação que varia de completamente desestruturado a completamente estruturado e, (c) taxas de reestruturação e desestruturação para material tixotrópico ideal previamente em repouso.



Fonte: Autora.

Efeitos tixotrópicos são observados em diversos materiais com interesse industrial, como fluidos de perfuração. As condições necessárias para obter o efeito de tixotropia também podem ser satisfeitas com vários tipos de partículas coloidais, e podem ser alcançadas em baixas concentrações para suspensões de bentonita (Huynh *et al.*, 2005) e suspensões de laponita sintética (Mewis e Wagner, 2009).

2.1.4 Materiais com Tensão Limite de Escoamento

Os materiais com tensão limite de escoamento são materiais que não escoam se submetidos a tensões menores que a TLE, mas que podem escoar facilmente quando tensões maiores que a TLE são aplicadas no material (Bonn *et al.*, 2017).

Portanto, em regiões de tensões de cisalhamento próximas a TLE o material pode apresentar diferentes comportamentos.

Segundo Bonn *et al.* (2017), existe alguma organização microestrutural que confere a característica macroscópica de elasticidade aos materiais com TLE. Quando forçada a escoar, a estrutura microscópica dos materiais pode ser parcialmente destruída pelo carregamento imposto, causando a diminuição da viscosidade com o tempo. É interessante notar que a TLE e a tixotropia são dois efeitos da mesma causa (Møller *et al.*, 2006). Porém, mesmo que as duas características tenham definições que convergem e tenham origem na microestrutura do material, são frequentemente consideradas separadamente.

Como o nível de estruturação do material dependente do histórico de cisalhamento, a TLE que é usualmente tratada como propriedade do material, pode apresentar diferentes valores sob diferentes condições experimentais (Bonn *et al.*, 2017). A TLE pode ser obtida em condições previamente estáticas, em condições dinâmicas, com variações do tempo em que o experimento é realizado, entre outras. As dificuldades e as diferentes maneiras de obter a TLE motivam a realização do presente trabalho.

É comum classificar os materiais com TLE em:

- Materiais com TLE simples - são materiais com propriedades virtualmente independentes do tempo de aplicação do carregamento mecânico ou de recuperação em repouso. Por esse motivo, diz-se que tensão de cisalhamento pode ser descrita como função apenas da taxa de deformação (Bonn *et al.*, 2017). Exemplos de materiais com TLE simples são dispersões de Carbopol^{®3} em água e algumas emulsões (Bonn *et al.*, 2017; Cagny *et al.*, 2019). Trabalhos recentes da literatura, porém, indicam que alguns exemplos que são tradicionalmente considerados como materiais com TLE simples, como dispersões de Carbopol, podem apresentar dependência do tempo em tensões próximas à TLE ou quando escalas de tempo muito pequenas são utilizadas (Souza Mendes *et al.*, 2014; Fernandes *et al.*, 2017a; Dinkgreve *et al.*, 2018; Varges *et al.*, 2019).

³ O Carbopol é marca registrada da empresa Lubrizol. Como o termo será utilizado diversas vezes no trabalho a marca registrada será omitida daqui em diante.

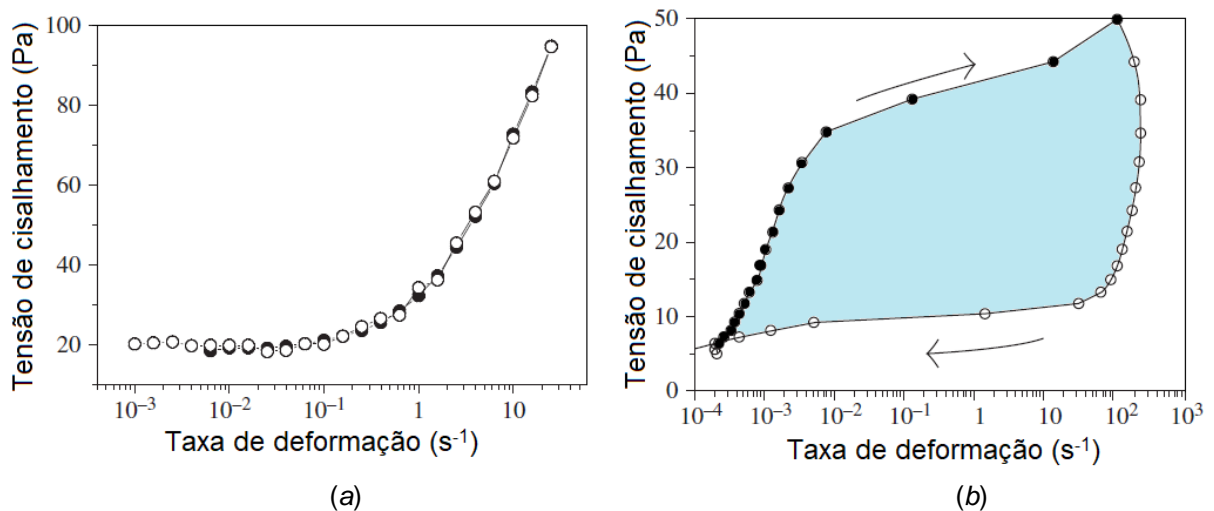
- Materiais com TLE tixotrópicos - em que as propriedades do material dependem do histórico de cisalhamento (Bonn *et al.*, 2017).

A diferença entre as duas classificações pode ser observada em testes de rampas de taxas de deformação ou tensão de cisalhamento. A Figura 6 apresenta os resultados de tensões de cisalhamento em função da taxa de deformação para (a) solução de Carbopol e (b) suspensão de bentonita. Para o Carbopol (Figura 6 – (a)) as rampas crescente e decrescente coincidem, evidenciando que as propriedades do material não parecem ser dependentes do histórico de cisalhamento e podem ser definidas como função somente da taxa de deformação aplicada. Dessa forma, materiais como o Carbopol podem ser classificados como material com TLE simples. Já para a suspensão de bentonita (Figura 6 – (b)), as rampas crescente e decrescente são muito diferentes, mostrando que a taxa de deformação somente não é suficiente para prever o comportamento. A área entre as rampas crescente e decrescente, em azul na Figura 6 – (b), é chamada de área de histerese e é maneira muito utilizada para verificar e quantificar o nível de tixotropia do material (Divoux *et al.*, 2013). Dessa maneira, suspensões de bentonita podem ser classificadas como material tixotrópico com TLE.

Os materiais com TLE e tixotropia também podem ser identificados em testes de reinício de escoamento. O teste consiste em impor patamar de taxa de deformação no material previamente em repouso e medir a resposta de tensão de cisalhamento ao longo do tempo. Fluidos newtonianos generalizados, cuja viscosidade é descrita como função somente da taxa de deformação, respondem instantaneamente com tensão de cisalhamento constante à aplicação do patamar de taxa de deformação. Já materiais com TLE e tixotropia apresentam resposta de tensão de cisalhamento crescente nos primeiros instantes do teste, até atingirem o pico de tensão e, após, tendem para um valor constante. O pico de tensão τ_p e a respectiva deformação na qual o pico acontece, chamada de deformação de pico γ_p , já foram reportados por diversos autores (Abedi *et al.*, 2019; Souza Mendes e Thompson, 2019) e são usualmente associados a transição sólido-fluido. É importante salientar, entretanto, que a existência do pico de tensões em experimentos com taxa de deformação constante não é condição necessária e suficiente para identificar materiais com TLE e dependentes do tempo: picos de tensões também podem ser observados em materiais classificados como viscoelásticos (Lerouge *et al.*, 1998; Masubuchi e

Watanabe, 2014; Osaki *et al.*, 2000; Wang e Wang, 2009). Por fim, ainda cabe compreender se as classificações de viscoelásticos e dependentes do tempo se confundem ao denominar o mesmo fenômeno ou se o pico de tensão realmente é observado em materiais com diferentes características microestruturais.

Figura 6 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação em testes de rampas crescente (símbolos cheios) e decrescente (símbolos vazios) para (a) solução de Carbopol, 0,1 wt% e (b) suspensão de bentonita, 10 wt%.

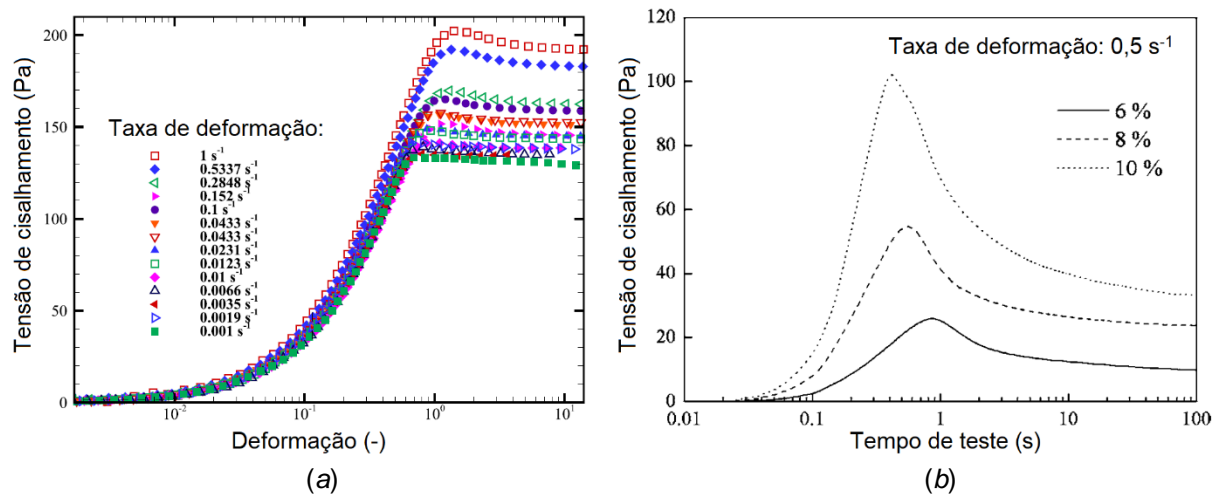


Fonte: Adaptado de Møller *et al.* (2009b).

A Figura 7 ilustra resultados experimentais de testes de reinício de escoamento realizados por Fernandes *et al.* (2017a) e Bekkour *et al.* (2005) para gel de cabelo (solução de Carbopol) e para suspensões de bentonita, respectivamente. A existência do pico de tensão mostra que há evidências de tixotropia e/ou viscoelasticidade no gel de cabelo utilizado por Fernandes *et al.* (2017a). Os valores dos picos de tensão do gel de cabelo não ultrapassam 20% do valor da tensão de cisalhamento em regime permanente no fim do teste. Portanto soluções de Carbopol podem ser utilizadas como exemplo de material com TLE simples (Bonn *et al.*, 2017), mas, dependendo do protocolo de preparação, podem apresentar características tixotrópicas (Dinkgreve *et al.*, 2018). Já as suspensões de bentonita apresentam picos de tensão mais de duas vezes maiores que a tensão em regime permanente, evidenciando o comportamento de TLE e tixotropia já descrito por outros autores (Hauser e Reed, 1937; Coussot *et al.*, 2002a; Da Cruz *et al.*, 2002; Bekkour *et al.*, 2005; Kelessidis, 2008). Por apresentar

características de material com TLE e tixotropia, suspensões de bentonita foram utilizadas no presente trabalho.

Figura 7 - Tensão de cisalhamento em testes de reinício de escoamento para (a) solução de Carbopol (gel de cabelo) para taxas de deformação variando de 0,001 a 1 s^{-1} (Fernandes *et al.*, 2017a) e (b) suspensões de bentonita com concentrações de 6, 8 e 10 wt% para taxa de deformação de $0,5 \text{ s}^{-1}$ (Bekkour *et al.*, 2005).



Fonte: (a) Adaptado de Fernandes *et al.* (2017a) e (b) Bekkour *et al.* (2005).

Para materiais que apresentam comportamento elástico, nos testes de reinício de escoamento, a tensão de cisalhamento aumenta de forma linear nos primeiros instantes de tempo após a imposição do patamar de taxa de deformação. Nos gráficos da Figura 7 o crescimento linear pode ser observado pelo formato exponencial das curvas devido aos eixos das abcissas estarem em escala logarítmica. Na medida em que as deformações impostas sobre o material aumentam, a tensão resultante passa a variar de forma não linear, mostrando que o material atinge o limite de elasticidade, definido por Chang *et al.* (1998) como TLE elástica. A transição também está associada à resposta que gradualmente sai do regime de viscoelasticidade linear e consequentemente adentra no regime de viscoelasticidade não linear. Isso demonstra a falta de unidade em termos de nomenclatura na literatura, uma vez que as definições claras entre os conceitos de limite de elasticidade, limite de viscoelasticidade linear e limite de escoamento são muitas vezes confundidos. A transição entre os regimes linear e não linear de viscoelasticidade ocorre antes do pico de tensões em testes de reinício de escoamento, conforme reportado por diversos autores (Chang *et al.*, 1998; Tarcha *et al.*, 2015; Fernandes *et al.*, 2017a).

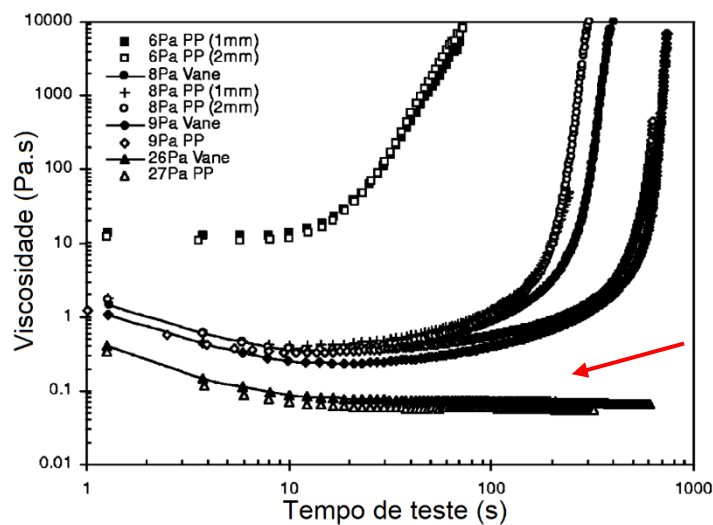
Diversos estudos foram realizados para a identificação dos limites de escoamento e de viscoelasticidade linear. As transições podem ser estimadas a partir de valores críticos de tensões de cisalhamento e de deformações (Seth, 1974). Porém, para o limite de escoamento, a TLE é um termo muito mais utilizado na literatura do que a deformação limite de escoamento. Diversos trabalhos recentes revisaram os principais métodos de medição do limite de escoamento (Mewis e Wagner, 2012; Bonn *et al.*, 2017; Ovarlez e Hormozi, 2019) e concluíram que os valores críticos são amplamente dependentes do método utilizado. Segundo Bonn *et al.* (2017), a medição da deformação crítica ainda consiste em ponto aberto na literatura, assim como as relações entre o limite de escoamento e o limite de viscoelasticidade linear, o que evidencia a importância do presente trabalho.

Quando o limite de escoamento é estimado para material que se encontra previamente em repouso, o limite pode ser chamado de limite de escoamento estático. Dessa forma, mede-se o valor de transição do comportamento predominantemente elástico para o estado do comportamento predominantemente viscoso. O limite de escoamento estático é usualmente estimado pelo pico de tensão em testes de reinício de escoamento, pela bifurcação de viscosidades em testes de fluência, e pelo ponto de cruzamento dos módulos dinâmicos G' e G'' em testes de varredura oscilatória de amplitude de tensões. A TLE estática pode ser definida como a tensão necessária para iniciar o escoamento (Dinkgreve *et al.*, 2016). Quando o limite de escoamento é estimado com o material escoando, como pela extrapolação das tensões da curva de escoamento para baixas taxas de deformação, a TLE pode ser chamada de dinâmica (Bonn *et al.*, 2017). A TLE dinâmica pode ser definida como a tensão necessária para manter o material escoando (Dinkgreve *et al.*, 2016).

Estimar a TLE a partir de testes de fluência consiste em verificar se o material escoou ou não quando o patamar de tensão de cisalhamento é imposto durante certo intervalo de tempo (Coussot *et al.*, 2002a; Da Cruz *et al.*, 2002; Mewis e Wagner, 2012; Bonn *et al.*, 2017). Para patamares de tensões maiores que a TLE, o material escoou como fluido viscoso, o que pode ser observado por atingir o patamar de viscosidade aparente. Para patamares de tensões menores que a TLE a viscosidade aparente aumenta consideravelmente com o passar do tempo, indicando o comportamento predominantemente elástico. A Figura 8 apresenta os resultados obtidos por Coussot *et al.* (2002a) para a viscosidade em função do tempo quando

patamares de tensões de cisalhamento foram aplicados em suspensão de bentonita. O comportamento chamado de bifurcação de viscosidades está mostrado pela seta na Figura 8, por isso a TLE estimada pelo teste de fluência é chamada de tensão de bifurcação de viscosidades τ_{BV} . A desvantagem de estimar a TLE por testes de fluência é a necessidade da realização de diversos testes para obter resultado confiável. Outra dificuldade é que o comportamento do material é sensível ao tempo de duração do experimento (Møller *et al.*, 2006), ou seja, quanto maior o tempo de duração do teste, menor o valor do patamar de tensão de cisalhamento necessário para a bifurcação de viscosidade acontecer. Esse comportamento ocorre, pois, respostas de materiais dependentes do tempo não dependem somente da solicitação mecânica aplicada, mas também do tempo de duração da imposição da carga.

Figura 8 - Comportamento da viscosidade em função do tempo em testes de fluência para suspensão de bentonita 10 wt%. A bifurcação de viscosidades está evidenciada pela seta.



Fonte: Adaptado de Coussot *et al.* (2002a).

Testes de varreduras oscilatória de amplitude de tensões além de serem utilizados para estimar o LVL, conforme apresentado na Seção 2.1.2, também podem ser utilizados para estimar o limite de escoamento. O limite de escoamento pode ser estimado pelo cruzamento dos módulos de armazenamento G' e de dissipação G'' (Andrade *et al.*, 2015; Dinkgreve *et al.*, 2016 ; Bonn *et al.*, 2017; Fernandes *et al.*, 2017a; Liu *et al.*, 2018; Donley *et al.*, 2019). A tensão de cruzamento τ_{CR} e a deformação de cruzamento γ_{CR} definem os limites nos quais G'' passa a ser maior que G' , ou seja, quando os efeitos viscosos passam a ser mais significativos que os

efeitos elásticos. Ao determinar o limite de escoamento pelo cruzamento dos módulos dinâmicos deve-se ter em mente que os parâmetros G' e G'' são utilizados na região de viscoelasticidade não linear, mesmo que a definição dos módulos dinâmicos seja feita para o comportamento dentro do regime de viscoelasticidade linear, no qual os valores dos módulos dinâmicos não variam com a amplitude de tensões (Dinkgreve *et al.*, 2016; Fernandes *et al.*, 2017a).

Por fim, testes de recuperação também podem ser utilizados para quantificar a transição sólido-fluido (Nguyen e Boger, 1992). Nesses experimentos patamares de tensões de cisalhamento ou de deformações são impostos no material, seguido de longo período em que o material é deixado livre para que a recuperação temporal possa ser observada. A recuperação instantânea do material indica o comportamento de sólido elástico enquanto que a recuperação gradual indicada que a amostra apresenta dissipação viscosa. Portanto, testes de recuperação medem tensões de cisalhamento ou deformações em que as primeiras irreversibilidades são observadas no material, as quais são associadas ao comportamento plástico. Fernandes *et al.* (2017a) definiram o ponto onde as irreversibilidades ocorreram como transição elastoplástica e mediram valores de tensão limite elastoplástica τ_{EP} e deformação limite elastoplástica γ_{EP} . Os valores críticos obtidos por Fernandes *et al.* (2017a) foram da mesma ordem de magnitude do limite de viscoelasticidade linear. Os autores concluíram que é razoável supor que a transição entre os limites de viscoelasticidade linear e não linear esteja associada ao início das deformações plásticas, o que coincide com o processo de escoamento proposto por Chang *et al.* (1998).

A Tabela 1 apresenta os testes reológicos, os métodos de análises e as dificuldades apresentadas em trabalhos experimentais para estimar os limites de escoamento e de viscoelasticidade linear. Diversos trabalhos recentes avaliaram diferentes métodos de estimar os limites de transição (Tarcha *et al.*, 2015; Dinkgreve *et al.*, 2016; Fernandes *et al.*, 2017a; Liu *et al.*, 2018), e detalhes dos trabalhos são apresentados a seguir de maneira cronológica.

Tabela 1 - Principais métodos para estimar o limite de escoamento e limite de viscoelasticidade linear por tensões e deformações críticas

Teste reológico	Metodologia de análise	Característica avaliada	Associada ao	Tempo característico do experimento	Dificuldade	Trabalhos da literatura
Curva de escoamento	Extrapolação da tensão de cisalhamento para taxa de deformação nula	Tensão limite de escoamento extrapolada pela curva de escoamento τ_{CE}	Limite de escoamento dinâmico	-	Depende da menor taxa de deformação utilizada, que é uma limitação do equipamento de medição	Dinkgreve <i>et al.</i> (2016) Fernandes <i>et al.</i> (2017a) Bonn <i>et al.</i> (2017) Abedi <i>et al.</i> (2019) Donley <i>et al.</i> (2019)
Reinício de escoamento	Tensão de cisalhamento e deformação deixam de ser lineares	Tensão e deformação limite elástico	Limite de viscoelasticidade linear	-	Necessita de equipamento com bom controle das variáveis, já que, esse fenômeno ocorre nos primeiros instantes de tempo do experimento	Chang <i>et al.</i> 1998)
	Pico de tensão	Tensão e deformação de pico τ_p e γ_p	Limite de escoamento estático	Depende do tempo característico do experimento (inverso da taxa de deformação aplicada)	Os picos de tensão nem sempre ocorrem	Tarcha <i>et al.</i> (2015) Dinkgreve <i>et al.</i> (2016) Fernandes <i>et al.</i> (2016) Fernandes <i>et al.</i> (2017a)
	Intersecção de linhas ajustadas de tensão e deformação no início e fim do teste	Tensão e deformação de mudança da inclinação	Limite de escoamento estático	-	Depende de como as retas são ajustadas Muito útil quando os picos de tensão não ocorrem	Chang <i>et al.</i> (1998) Dinkgreve <i>et al.</i> (2016)
Fluência	Bifurcação de viscosidade	Tensão bifurcação de viscosidade τ_{BV}	Limite de escoamento estático	-	Realização de inúmeros testes para estimar a tensão	Chang <i>et al.</i> (1998) Da Cruz <i>et al.</i> (2002) Coussot <i>et al.</i> (2002a) Tarcha <i>et al.</i> (2015) Dinkgreve <i>et al.</i> (2016) Fernandes <i>et al.</i> (2017a) Abedi <i>et al.</i> (2019)
Varredura oscilatória de amplitude de tensões	Cruzamento G' e G'' (G'' maior que G')	Tensão e deformação de cruzamento τ_{CR} e γ_{CR}	Limite de escoamento estático	Depende do tempo característico do experimento (inverso da frequência)	O cruzamento ocorre fora da região de viscoelasticidade linear, fora da definição de G' e G''	Chang <i>et al.</i> (1998) Tarcha <i>et al.</i> (2015) Andrade <i>et al.</i> (2015) Dinkgreve <i>et al.</i> (2016) Fernandes <i>et al.</i> (2017a) Liu <i>et al.</i> (2018) Donley <i>et al.</i> (2019)
	G' e G'' deixam de ser constantes	Tensão e deformação limites de viscoelasticidade linear τ^{VL} e γ^{VL}	Limite de viscoelasticidade linear	Segundo Fernandes <i>et al.</i> (2017a) é independente do tempo do experimento	Depende do critério adotado para definir se os módulos dinâmicos são lineares	Chang <i>et al.</i> (1998) Wilhelm <i>et al.</i> (1998) Hyun <i>et al.</i> (2011) Dinkgreve <i>et al.</i> (2016) Fernandes <i>et al.</i> (2017a) Liu <i>et al.</i> (2018) Donley <i>et al.</i> (2019)
Recuperação	Em qual ponto ocorre as primeiras irreversibilidades de deformação no material	Tensão e deformação limites elastoplástico τ_{EP} e γ_{EP}	Limite elastoplástico associado ao limite de viscoelasticidade linear	-	Depende do critério adotado como recuperação total	Nguyen e Boger (1992) Fernandes <i>et al.</i> (2017a)

Tarcha *et al.* (2015) realizaram diversos testes para medição do limite de escoamento e do limite de viscoelasticidade linear para petróleo parafínico. Os autores verificaram que a influência temporal do experimento é importante para a medição da transição sólido-fluido e observaram valor de deformação crítica aproximadamente constante associada ao limite de escoamento quando diferentes métodos foram utilizados para avaliar o limite de escoamento.

Dinkgreve *et al.* (2016) avaliaram a tensão e a deformação limite de escoamento para materiais com TLE simples (gel de cabelo, dispersões de Carbopol em água, emulsões de óleo em água e espuma comercial) e para materiais tixotrópicos com TLE (emulsões de óleo em água com bentonita). Os autores mediram o limite de escoamento através de vários testes reológicos e verificaram o mesmo comportamento em função de várias frações da fase dispersa, porém com diferentes magnitudes. Os autores consideraram todas as medições como limite de escoamento, ainda que algumas delas pudessem ser definidas como limite de viscoelasticidade linear de acordo com os critérios estabelecidos por Fernandes *et al.* (2017a). Testes oscilatórios e de reinício de escoamento foram realizados para frequência de 1 Hz e taxa de deformação de $0,01 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, os quais não avaliaram a influência do tempo característico do experimento. Os picos de tensões não foram observados em todos os materiais e a tensão e a deformação limites de escoamento foram estimadas pelo cruzamento de curvas de lei de potência ajustadas no início e no fim do teste.

Fernandes *et al.* (2017a) avaliaram a influência de diferentes métodos para obtenção do limite de escoamento e limite de viscoelasticidade linear para gel de cabelo. Foi observado que os valores de TLE obtidos no teste oscilatório pelo cruzamento dos módulos dinâmicos τ_{CR} e de pico de tensão τ_p no teste de reinício de escoamento apresentaram valores dependentes do tempo característico do experimento, definido pelo inverso da frequência e inverso da taxa de deformação, respectivamente. Essa influência temporal do experimento também está apresentada na Tabela 1. Os valores estimados tendem ao valor de tensão de bifurcação de viscosidade τ_{BV} quando o tempo característico do experimento é aumentado. Para os maiores tempos característicos os três resultados são pouco maiores que a TLE obtida pela extrapolação da curva de escoamento. Assim, os resultados de TLE estática (para iniciar o escoamento) tendem ao resultado de TLE dinâmica (para

manter o escoamento) quando o tempo característico do experimento é aumentado. Os resultados de tensão e deformação limite de viscoelasticidade linear estimados pela varredura oscilatória de amplitudes de tensões não apresentaram influência do tempo característico do experimento. Os valores das deformações limites de viscoelasticidade linear apresentaram resultados na mesma escala da deformação estimada pelo teste de recuperação, indicando que o limite de viscoelasticidade linear está relacionado com as primeiras irreversibilidades no material.

Liu *et al.* (2018) apresentaram resultados de tensão e deformação limites de escoamento e viscoelasticidade linear para petróleo parafínico gelificado. Assim como obtido por Fernandes *et al.* (2017a), a tensão limite de escoamento determinada por diferentes métodos é fortemente dependente do tempo característico do teste, e quanto maior o tempo característico do teste, menores os resultados de TLE obtidos. As deformações limites de viscoelasticidade linear apresentaram resultados semelhantes nos diferentes testes realizados e são menores que as deformações limites de escoamento. Todos os resultados obtidos por diferentes metodologias apresentaram resultados consistentes, indicando que o escoamento pode ser medido por diferentes testes quando se utiliza parâmetros semelhantes.

Por fim, no trabalho recente de Donley *et al.* (2019) o processo de escoamento foi investigado para solução de Carbopol. Os autores concluíram que não é possível determinar uma única condição a partir de resultados dos módulos dinâmicos G' e G'' que caracterizem o escoamento, mas, somente uma faixa de tensões e deformações em que o escoamento possa ocorrer. Portanto, o escoamento de material como Carbopol consiste em transição gradual (Donley *et al.*, 2019).

Pode-se concluir que a transição entre os regimes de comportamento predominantemente elástico e predominantemente viscoso ainda apresenta questões a serem investigadas e discutidas. Alguns autores afirmam que os resultados para diferentes testes apresentam ordens de grandeza diferentes (James *et al.*, 1987) enquanto outros apresentam resultados similares para diferentes testes (Liu *et al.*, 2018). A influência do tempo característico do experimento nas tensões e deformações críticas já foi observada, mas poucos trabalhos experimentais estudaram essa influência. Uma vez que materiais tixotrópicos e dependentes do tempo apresentam influência significativa da escala de tempo do experimento, espera-se que o limite de escoamento seja bastante sensível a esse parâmetro.

2.2 Síntese do Capítulo

No presente capítulo foram apresentados os principais conceitos de reologia utilizados para classificação de materiais e a revisão bibliográfica. Observou-se que a medição da transição entre os estados predominantemente elástico e viscoso pode ser feita através de diferentes testes reológicos, onde tensões de cisalhamento e deformações críticas são estimadas. O capítulo seguinte apresenta a metodologia experimental utilizada para avaliação das tensões e deformações críticas associadas ao limite de escoamento e ao limite de viscoelasticidade linear.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

No presente capítulo é apresentada a metodologia experimental utilizada para obtenção das características reológicas de suspensões de bentonita. A seção 3.1 trata da definição do material e da metodologia de preparação das amostras. A seção 3.2 aborda as questões sobre a realização dos testes reológicos, como as definições do equipamento e da geometria, a evaporação de água durante os testes, o procedimento de pré-cisalhamento, o tempo de repouso e os parâmetros dos testes reológicos.

O trabalho experimental foi desenvolvido no Laboratório de Reologia (LabReo) do Centro de Pesquisas em Reologia e Fluidos Não Newtonianos (CERNN) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Curitiba.

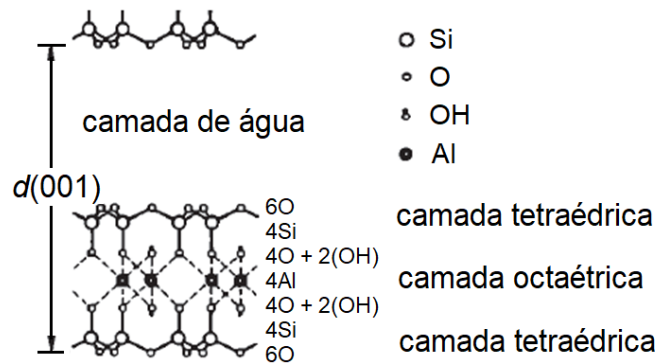
3.1 Definição do Material e Preparação das Amostras

A bentonita é argila mineral natural conhecida pelo nome do seu principal componente, o mineral montmorilonita. A estrutura cristalina do mineral apresentada na Figura 9 foi determinada por Hofmann *et al.* (1933) através da análise de raios X. A estrutura cristalina da montmorilonita consiste em duas camadas tetraédricas de silício e uma camada octaédrica de alumínio, manganês ou ferro (Luckham e Rossi, 1999). A distância entre os planos das camadas do cristal (apresentada na Figura 9 por $d(001)$) depende da quantidade de água misturada à argila (Hofmann *et al.*, 1933; Norrish, 1954; Brindley, 1955). O cristal montmorilonita incha unidimensionalmente com a adição de água, podendo expandir seu volume em até 10 vezes (Norrish, 1954; Murray, 1991). A propriedade de absorver água e inchar é motivo de interesse em diversas aplicações industriais, como absorventes de diferentes materiais, aglomerante para moldes de areia usados em fundições, fluido de perfuração, pelotização de minério de ferro, e outras (U. S. Geological Survey, 2007).

A bentonita é muito utilizada na composição de fluidos de perfuração a base água (Murray, 1991) e em fluidos de perfuração para condições de altas pressões e altas temperaturas (Lake e Mitchell, 2006). Devido à absorção de moléculas de água em sua estrutura que faz com que as partículas inchem (Luckham e Rossi, 1999; Norrish, 1954), a bentonita também é utilizada como espessante em materiais de cimentação das paredes do poço (Lake e Mitchell, 2006). De acordo com a U. S.

Geological Survey (2019), 31% da bentonita produzida nos EUA em 2018 foi destinada à produção de fluidos de perfuração. A performance da argila na indústria do petróleo se deve à alta retenção de água, o que causa aumento da viscosidade do fluido, formação de gel e controle da filtração (Guimarães e Rossi, 2007).

Figura 9 - Estrutura cristalina do mineral montmorilonita.



Fonte: Adaptado de Hofmann *et al.* (1933).

Quando misturada em água, a bentonita forma suspensão coloidal cujas forças responsáveis pela organização das partículas foram discutidas por diversos autores (Hauser e Reed, 1937; Norrish, 1954; Van Olphen, 1964; Callaghan e Ottewill, 1974). A maneira como as partículas se organizam gera efeitos que podem ser detectados macroscopicamente no comportamento reológico. A organização das partículas pode ser influenciada pela concentração de sólidos, pH, quantidade de eletrólitos, tipo de bentonita, entre outras características. Abend e Lagaly (2000) elaboraram um diagrama de fases para dois tipos de bentonita em função da concentração de argila em água e da força iônica, regulada pela quantidade de sal adicionado à mistura. Segundo os autores, para altas concentrações de sólidos o coloide formado é do tipo gel, definido pela IUPAC (1997) como rede coloidal não fluida que é expandida volumetricamente pelo fluido. O inchamento da argila e organização das partículas em estruturas de gel propiciam à bentonita propriedades características do comportamento de material tixotrópico com TLE. Por isso, suspensões de bentonita são utilizadas como agentes espessantes e agentes tixotrópicos de fluidos de perfuração, tintas, formulações de pesticidas, cosméticos e preparações farmacêuticas (Abend e Lagaly, 2000).

O principal foco dos trabalhos de reologia na literatura que utilizaram bentonita é a influência das variáveis: concentração de argila em água, temperatura, pH,

concentração de sal, tempo de repouso e adição de polímeros. A maioria dos trabalhos encontrados apresentaram resultados medidos em viscosímetros, que são equipamentos incapazes de controlar de forma precisa as variações de torque e rotação, sendo restritos a realizar experimentos em torques e rotações fixos. A Tabela 2 foi elaborada para apresentar os principais trabalhos do estudo reológico de suspensões de bentonita, indicando os principais passos na preparação das amostras e também características importantes da metodologia utilizada para a realização dos testes reológicos. A metodologia de preparação das amostras de suspensões de bentonita consiste, de maneira geral, das seguintes etapas:

- Misturar a argila em pó com água por determinado tempo;
- Armazenar a amostra e aguardar determinado intervalo de tempo;
- Homogeneizar a amostra;
- Realizar a etapa de pré-cisalhamento;
- Manter a amostra em repouso permitindo a reestruturação do material;
- Realizar o teste reológico.

Conforme apresentado na Tabela 2, os parâmetros utilizados nas etapas citadas diferem entre si. Também cabe ressaltar que diversos trabalhos não abordaram detalhes sobre os procedimentos de amostragem. A *American Petroleum Institute* (API) (API SPECIFICATION 13A, 2007) propõe a metodologia para a preparação das suspensões de bentonita para realização de testes reológicos e define os critérios aceitáveis para a formulação de fluidos de perfuração. A metodologia é utilizada nos trabalhos de Kelessidis *et al.* (2007) e Vryzas *et al.* (2017), conforme apresentado na Tabela 2. A preparação consiste em misturar 22,5 g de bentonita em pó com 350 cm³ de água por 20 minutos em agitador específico, limpando as bordas do recipiente com espátula a cada 5 minutos. Deve-se aguardar no mínimo 16 horas para a realização do teste reológico, e antes do teste o material deve ser agitado por 5 minutos para homogeneização. Porém, a metodologia de preparação definida pela API não define alguns detalhes importantes como a preparação de amostras com quantidades e/ou concentrações diferentes dos valores padronizados. O tempo de armazenamento, definido na especificação API como no mínimo 16 horas, segundo Choo e Bai (2015) e Abu-Jdayil (2011), não é suficiente para estabilizar as propriedades reológicas. Por fim, a especificação API também não apresenta o procedimento para o pré-cisalhamento.

Tabela 2 - Metodologia de preparação dos trabalhos reológicos experimentais com a argila bentonita e principais resultados.

Trabalho	Concentração mássica de bentonita (wt%)	Preparação da mistura	Tempo de armazenamento	Homogeneização antes do teste	Pré-cisalhamento	Repouso	Resultados principais
Van Olphen (1964)	0,23; 3,22	-	-	-	-	-	Investigação dos parâmetros da equação de Bingham em função da concentração de sal.
Alderman <i>et al.</i> (1991)	3 a 16	5 min de agitação	16 h	300 rpm por 3 h	100 rpm por 10 min	0, 16, 69 e 120 h	Investigação da utilização de geometria vane.
Coussot <i>et al.</i> (1993)	4	20 min em agitador com 500 rpm	Mínimo de 24 h	-	-	0 a 1.000 s	Limite de escoamento a partir de testes de reinício de escoamento, testes oscilatórios e curvas de escoamento.
Coussot <i>et al.</i> (2002a)	4,5	3 h de agitação	24 h	1 h	Tensão 26 Pa Tempo 60 s	0 a 1.200 s	Limite de escoamento de materiais com TLE e tixotropia.
Raynaud <i>et al.</i> (2002)	3,2 e 4,6	Agitado fortemente (8.000 rpm) por 10 min	2 dias	30 s fortemente agitada 2 min gentilmente agitada	80 rpm por 10 min	0, 10 e 80 min	Estudo dos perfis de velocidade do escoamento entre cilindros coaxiais.
Besq <i>et al.</i> (2003)	2; 4; 6	Intensiva por 30 min e lenta por 24 h	-	-	Taxa 500 s ⁻¹ Tempo 240 s	600 s	Tixotropia investigada através de testes de rampas de taxa de deformação.
Bekkour <i>et al.</i> (2005)	6; 8; 10	24 h de agitação	24 h	1 h mexido delicadamente	Taxa 5 s ⁻¹ Tempo 600 s	1 h	Resultados temporais de testes de tensão e taxa de deformação constantes (fluência e reinício de escoamento).
Galindo-Rosales e Rubio-Hernández (2006)	10	-	24 h	-	-	-	Testes oscilatórios de varredura de tensão e frequência, testes de reinício de escoamento e testes de degraus de taxa de deformação.
Kelessidis <i>et al.</i> (2007)	2; 5; 6,42	20 min no agitador	Mínimo de 16 h	5 min no agitador	-	-	Preparação API. Curvas de escoamento feitas com rampas de taxas de deformação em função de pH e adição de sal.
Ovarlez e Coussot (2007)	3; 4; 5; 6; 7	Agitado fortemente	3 meses	-	Taxa 200 s ⁻¹	-	Repouso em materiais tixotrópicos.
Ovarlez e Chateau (2008)	6; 9; 10	Agitado vigorosamente	3 meses	-	Taxa 100 s ⁻¹ Tempo 200 s	-	Verificação da influência da tensão e repouso.
Yoon e El Mohtar (2012)	7,5; 10; 12	-	-	-	-	-	Investigação dos parâmetros da curva de escoamento e G' em função da concentração de bentonita e tempo de repouso.
Choo e Bai (2015)	5; 7; 9	5 min no agitador	Diferentes tempos	5 min no agitador	-	-	Investigação do tempo de descanso e variação de pH.
Huang <i>et al.</i> (2016)	3; 5; 7; 8; 10	20 min no agitador	24 h	Agitado com espátula	-	Entre 0 e 183 h	Tensão limite de escoamento em função do pH e tempo de repouso.
Vryzas <i>et al.</i> (2017)	7	20 min no agitador	Mínimo de 16 h	5 min no agitador	-	-	Preparação API. Curvas de escoamento com ajuste Herschel-Bulkley em função da temperatura.

É interessante ressaltar que a definição do procedimento de preparação das amostras influencia nos resultados reológicos medidos. Fernandes *et al.* (2017b) por exemplo, observam que a intensidade do pré-cisalhamento em fluido de perfuração sintético, não apenas mudou os valores de transição gel-líquido, mas também afetou os valores em regime permanente.

Suspensões com concentração mássica de 10 wt% da argila em água foram preparadas para permitir comparações com trabalhos da literatura (Coussot *et al.*, 2002a; Bekkour *et al.*, 2005; Galindo-Rosales e Rubio-Hernández, 2006; Møller *et al.*, 2009b; Yoon e Mohtar, 2013; Huang *et al.*, 2016). Nos testes foi utilizado pó de argila bentonita Sigma Aldrich, número do produto 285234, que possui concentração mássica de 90 a 100% do mineral montmorilonita.

Foram realizados testes reológicos preliminares com suspensões de bentonita preparadas de acordo com as recomendações da API (API SPECIFICATION 13A, 2007). De acordo com Abu-Jdayil (2011), Choo e Bai (2015) e Vryzas *et al.* (2016), as propriedades reológicas de suspensões de bentonita variam ao longo do tempo de armazenamento. Esse comportamento foi observado pela falta de repetibilidade dos testes realizados com a mesma amostra em diferentes dias. Por esse motivo, foi realizado estudo detalhado da influência do tempo de armazenamento nas suspensões de bentonita. Os resultados desse estudo foram discutidos por Wendt *et al.* (2019). Observou-se que as maiores variações de viscosidade e de pH ocorreram durante a primeira semana após a preparação da amostra, o que é atribuído ao inchamento das partículas de bentonita pela absorção de água (Norrish, 1954; Luckham e Rossi, 1999; Wendt *et al.*, 2019). Concluíram-se que o tempo de armazenamento de 16 horas sugerido pela API não é suficiente para estabilizar as propriedades reológicas de suspensões de bentonita. Também foi observado que o tempo requerido para a estabilização da viscosidade depende da composição e dos procedimentos de preparação da amostra.

As variações da viscosidade de suspensões de bentonita diminuem com o passar do tempo de armazenamento (Wendt *et al.*, 2019). Por esse motivo, alguns autores prepararam e armazenaram as amostras por longo período de tempo antes da realização dos testes reológicos. Ovarlez e Coussot (2007) e Ovarlez e Chateau (2008), por exemplo, mantiveram a amostra armazenada por 3 meses. Considerou-se que o tempo de armazenamento de 3 meses era inviável devido a limitações de tempo

de duração do presente projeto de mestrado e, portanto, essa abordagem não pode ser realizada.

Outra abordagem para não influenciar as propriedades das amostras é fixar o tempo de armazenamento. Raynaud *et al.* (2002) por exemplo, utilizaram tempos de armazenamento de 1 ou 2 dias para realização dos testes. Coussot *et al.* (1993) destacam que as amostras devem ser preparadas previamente aos experimentos de maneira padronizada, o que envolve as operações de mistura, concentração, pH e tempo de armazenamento. Considerou-se que essa abordagem é viável para realização dos testes do presente trabalho, e, portanto, o tempo de armazenamento foi mantido constante. Definiu-se o tempo de armazenamento de 7 dias, uma vez que foi o período em que as maiores variações de viscosidade e pH foram observadas em suspensões de bentonita (Wendt *et al.*, 2019). Definiu-se também a variação aceitável do tempo de armazenamento em 7 dias \pm 6 horas, o que determina a janela de tempo para realização do teste em 12 horas.

As amostras foram preparadas em pequenas quantidades (15,0 g) com auxílio da balança semi analítica BK3000 – Gehaka, precisão de \pm 0,02 g. O frasco de vidro com tampa foi colocado na balança, adicionando-se 13,50 g de água destilada, utilizando a seringa, e 1,50 g de bentonita em pó, com a espátula, para obtenção de concentração mássica de $10 \pm 0,12$ wt%. O espumador de leite manual (Figura 10) foi utilizado para a homogeneização da mistura durante 5 minutos. Optou-se pelo agitador com capacidade menor que o agitador Hamilton Beach, sugerido pela norma API, pela facilidade de utilização devido a pequena quantidade de amostra preparada. Após a mistura, o frasco foi suavemente agitado para que bolhas residuais não permaneçam na amostra, e então armazenado em temperatura ambiente por uma semana.

Figura 10 - Espumador de leite manual utilizado para homogeneização da amostra.



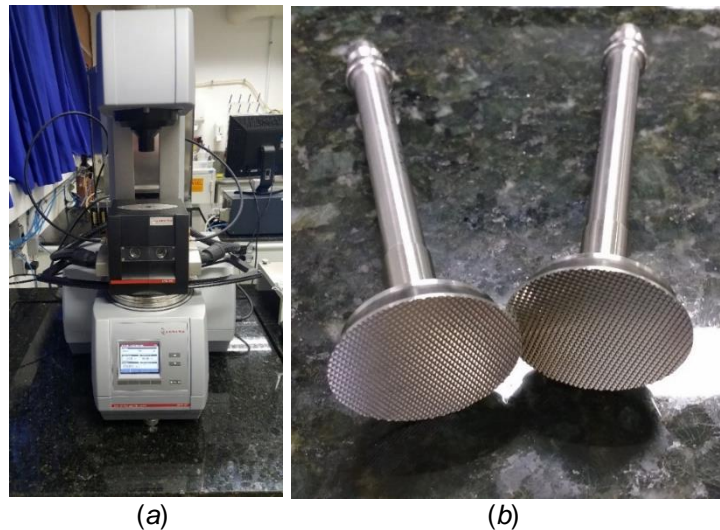
Fonte: Autora.

Após o armazenamento a etapa de homogeneização da amostra foi realizada, misturando-a por 60 s com espátula e colocando-a no reômetro para realização dos testes. As seções seguintes abordam especificações sobre os testes reológicos realizados.

3.2 Testes Reológicos

Os testes reológicos de curva de escoamento, reinício de escoamento, fluência, varredura oscilatória de amplitude de tensões e recuperação foram realizados para a obtenção de tensões e deformações críticas.

Figura 11 - (a) Reômetro MCR 702TD (Anton Paar) e (b) geometria de placas paralelas ranhuradas.



Fonte: Autora.

Os testes foram realizados no reômetro MCR 702TD da Anton Paar, apresentado na Figura 11 - (a), que possui motores superior e inferior separados, permitindo a rotação da geometria superior e/ou inferior, com controle direto de torque ou rotação. A utilização desse equipamento se deve ao melhor controle de rotação, conforme apresentado com detalhes na seção 3.2.2. O controle de temperatura do reômetro MCR 702TD (Anton Paar) funciona por convecção de ar. Uma vez que as suspensões aquosas de bentonita são bastante sensíveis à evaporação, assunto abordado na seção 3.2.3, o controle de temperatura por convecção do reômetro foi mantido desligado. A temperatura durante o teste reológico foi de 25 ± 2 °C. A mesma abordagem foi recentemente aplicada por Wei *et al.* (2019), que também utilizaram o reômetro MCR 702 (Anton Paar) e controlaram a temperatura ambiente do laboratório

devido às limitações do equipamento. A faixa de 4 °C de variação da temperatura do presente trabalho (23 a 27 °C) também foi empregada no trabalho de Raynaud *et al.* (2002) (20 a 24 °C) com suspensões de bentonita. A influência da temperatura em suspensões de bentonita é avaliada na seção 3.2.1.

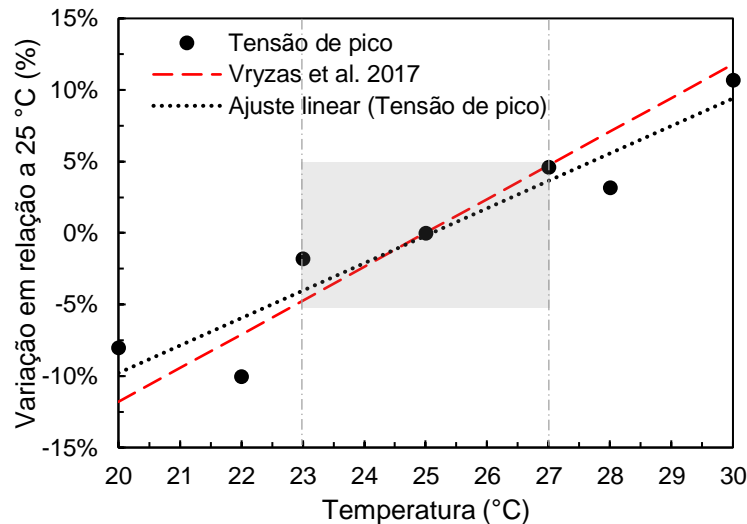
Para evitar o deslizamento da amostra nas paredes da geometria foram utilizadas placas paralelas ranhuradas, conforme Figura 11 - (b). O diâmetro das placas é de 35 mm e o espaçamento é de 1 mm.

3.2.1 Influência da Temperatura em Suspensões de Bentonita

A temperatura durante os testes reológicos foi mantida em 25 ± 2 °C, conforme apresentado na seção anterior. Vryzas *et al.* (2017) estudaram a influência da temperatura, realizando experimentos com temperaturas de 25, 40, 60, 70 e 80 °C, e observaram efeitos significativos no comportamento reológico de suspensões de bentonita. Para verificar a influência da temperatura no comportamento reológico, foram realizados testes com variações no intervalo de 20 a 30 °C no reômetro Haake Mars III, o qual possui controle de temperatura por sistema Peltier. A característica avaliada foi a tensão de pico para tempo de repouso de 600 s e a taxa de deformação imposta de 1 s^{-1} . A característica em si não é relevante nessa seção, já que o objetivo do teste é verificar a influência da temperatura. Por esse motivo foram apresentadas as variações percentuais em relação ao resultado obtido para 25 °C - Figura 12. Os círculos pretos são os resultados obtidos no presente trabalho e a reta pontilhada é o ajuste linear para os dados. Observou-se que o aumento da temperatura leva a maiores tensões de cisalhamento medidas. O aumento da TLE com a temperatura também foi observado por Luckham e Rossi (1999) e por Vryzas *et al.* (2017), e é associado ao inchamento das partículas de bentonita com o aumento da temperatura. O ajuste linear de TLE obtido por Vryzas *et al.* (2017) também é apresentado na Figura 12 pela linha tracejada vermelha, em relação ao resultado da temperatura de 25 °C. É importante salientar que Vryzas *et al.* (2017) não realizaram experimentos a temperaturas inferiores a 25 °C. Por esse motivo, a reta de ajuste utilizada na Figura 12 representa uma extrapolação dos resultados obtidos por Vryzas *et al.* (2017) e assume que os valores de tensão variam de forma linear com relação à medição realizada a 25 °C. Observou-se que as retas ajustadas do presente trabalho e de Vryzas *et al.* (2017) são semelhantes para a faixa de temperatura entre 20 e 30 °C,

apresentando variação máxima de apenas 2,0%, o que mostra a consistência dos resultados.

Figura 12 - Variação percentual dos resultados em relação a temperatura de 25 °C em função da temperatura. Os círculos pretos apresentam as tensões de pico medidas no presente trabalho e a linha preta pontilhada o ajuste linear. A linha tracejada vermelha apresenta as tensões limite de escoamento obtidas por Vryzas *et al.* (2017). As linhas traço e ponto cinza são os limites de temperatura utilizados no presente trabalho, assim como o retângulo cinza.



Fonte: Autora.

Para a faixa de temperatura de 25 ± 2 °C foram observadas variações de no máximo 5% nas tensões de cisalhamento, região apresentada pelo retângulo cinza na Figura 12. Portanto, as variações de $\pm 5\%$, devido a faixa de temperaturas de realização dos testes, foram consideradas na análise dos resultados do presente trabalho.

3.2.2 Definição do Reômetro

Para comparar os valores obtidos em diferentes testes reológicos optou-se pela utilização do mesmo reômetro em todos os experimentos para minimizar possíveis variações devido ao equipamento empregado. Desta maneira, foi necessário definir qual o melhor reômetro para a realização dos testes reológicos.

O Laboratório de Reologia (LabReo) do CERNN possui três reômetros: MCR 702TD (Anton Paar), Mars III (Haake) e DHR (TA Instruments). O primeiro, como já comentado na seção anterior, possui controle direto de torque (utilizado para cálculo da tensão de cisalhamento) e de rotação (utilizado para cálculo da deformação e taxa de deformação). Os demais, Mars III e DHR 3, possuem controle direto de torque,

sendo que o controle da rotação é feito indiretamente por meio de controle PID (proporcional integral derivativo).

Um dos testes reológicos realizados nesse trabalho é o reinício de escoamento, em que taxa de deformação constante deve ser imposta no material e a resposta de tensão de cisalhamento medida. No teste o valor máximo de tensão é observado, chamado de tensão de pico, sendo importante parâmetro avaliado no trabalho. Para verificar o controle de taxa de deformação nos três reômetros, o teste de reinício de escoamento foi realizado utilizando a geometria de placas paralelas ranhuradas com espaçamento de 1 mm. Após 600 s de repouso, a taxa de deformação de 1 s^{-1} foi aplicada no material por 1.000 s. A taxa de deformação medida está apresentada em função do tempo do teste na Figura 13. O retângulo sombreado indica o intervalo de tempo na qual o pico de tensão aconteceu, sendo valores de 1,6 s para o reômetro Anton Paar, 2,5 s para o reômetro Haake, e, 1,0 s para o TA Instruments. Analisando a taxa de deformação pode-se observar que:

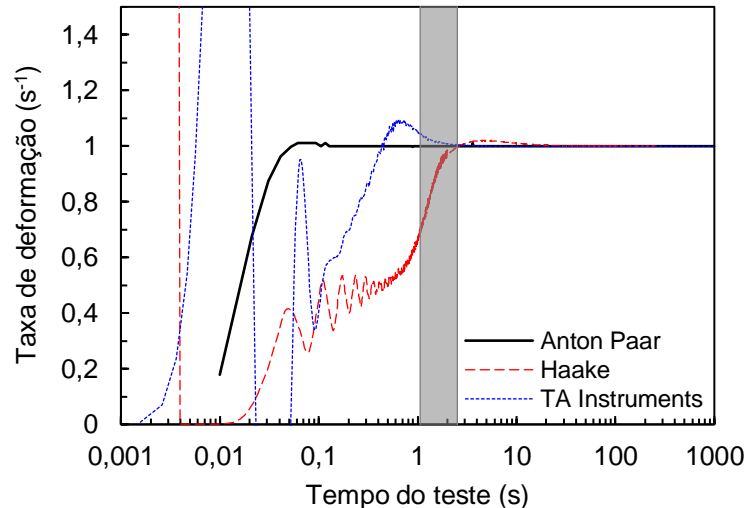
- Para o reômetro da Anton Paar, que possui controle direto de rotação, a taxa de deformação cresceu de forma controlada, até atingir o valor ajustado de 1 s^{-1} . Pode-se dizer que a taxa de deformação já estava controlada após 0,1 s de tempo do teste (com variação inferior a 5% em relação ao valor ajustado), muito antes da ocorrência do pico de tensão;
- Para os reômetros da Haake e TA Instruments, que possuem controle indireto de rotação, a taxa de deformação oscilou significativamente nos primeiros instantes de tempo. A taxa de deformação só foi controlada imediatamente após o pico de tensões ocorrer, em cerca de 2 s de tempo do teste.

Dessa forma o reômetro disponível capaz de controlar a taxa de deformação antes da ocorrência do pico de tensões foi o equipamento da Anton Paar, sendo definido como o equipamento empregado em todos os testes reológicos do presente trabalho.

Cabe ressaltar que a configuração para realização dos testes da seção para os reômetros Haake e TA foi o controle padrão de fábrica, apesar dos reômetros permitirem alterar os parâmetros do controle PID para que se obtenha melhores resultados de controle de deformação em função do tempo. Também, para o reômetro Anton Paar foi utilizada a configuração de rotação do motor superior e controle manual. Sabe-se que, a rotação do motor superior não é a melhor configuração

quando se deseja controlar a taxa de deformação imposta, o que pode ser melhor avaliado e definido em trabalhos futuros.

Figura 13 - Taxa de deformação em função do tempo do teste para reinício de escoamento com taxa de deformação 1 s^{-1} e tempo de repouso de 600 s. Os gráficos apresentam os resultados obtidos nos reômetros MCR 702TD (Anton Paar), Mars III (Haake) e DHR 3 (TA Instruments) para comparação entre os equipamentos. A região sombreada indica a faixa de tempo em que os picos de tensão ocorreram.



Fonte: Autora.

3.2.3 Efeito da evaporação de água durante testes

As suspensões de bentonita foram preparadas a partir da mistura do pó da argila com água destilada. Se mantida em ambiente com baixa umidade, a água da mistura pode evaporar, prejudicando o experimento. A maioria dos trabalhos experimentais com bentonita não abordam a questão da evaporação de água durante os experimentos. Dos trabalhos que abordaram a evaporação, como Coussot *et al.* (1993), Raynaud *et al.* (2002) e Bekkour *et al.* (2005), a questão não é discutida em detalhes. Coussot *et al.* (1993) afirmam que a evaporação ocorreu após 20 minutos de teste, sem discutir como o resultado foi obtido. A solução dos autores foi realizar testes que tivessem duração máxima de 20 minutos. Já Bekkour *et al.* (2005) proporcionaram atmosfera saturada de água sobre a amostra com a utilização de capa protetora da amostra para evitar evaporação.

Verificou-se a falta de evidências na literatura sobre o tempo em que os efeitos de evaporação podem ser observados na reologia com suspensões de bentonita. Assim foram necessários experimentos para verificar os efeitos. Taxa de deformação constante de 100 s^{-1} foi aplicada nas amostras por até 15.000 s. Pela tixotropia da

amostra, a resposta de tensão de cisalhamento diminui ao longo do tempo, devido à quebra da estrutura do material, induzida pelo escoamento. Quando o material está completamente desestruturado, a tensão de cisalhamento atinge valor constante. Já a evaporação de água da suspensão faz com que certa quantidade de material com maior concentração se localize nas bordas das placas paralelas e o aumento da tensão de cisalhamento seja observado ao longo do tempo. Para verificar a ocorrência de evaporação de água da suspensão, foi realizado o teste reológico de patamar de taxa de deformação para três condições experimentais:

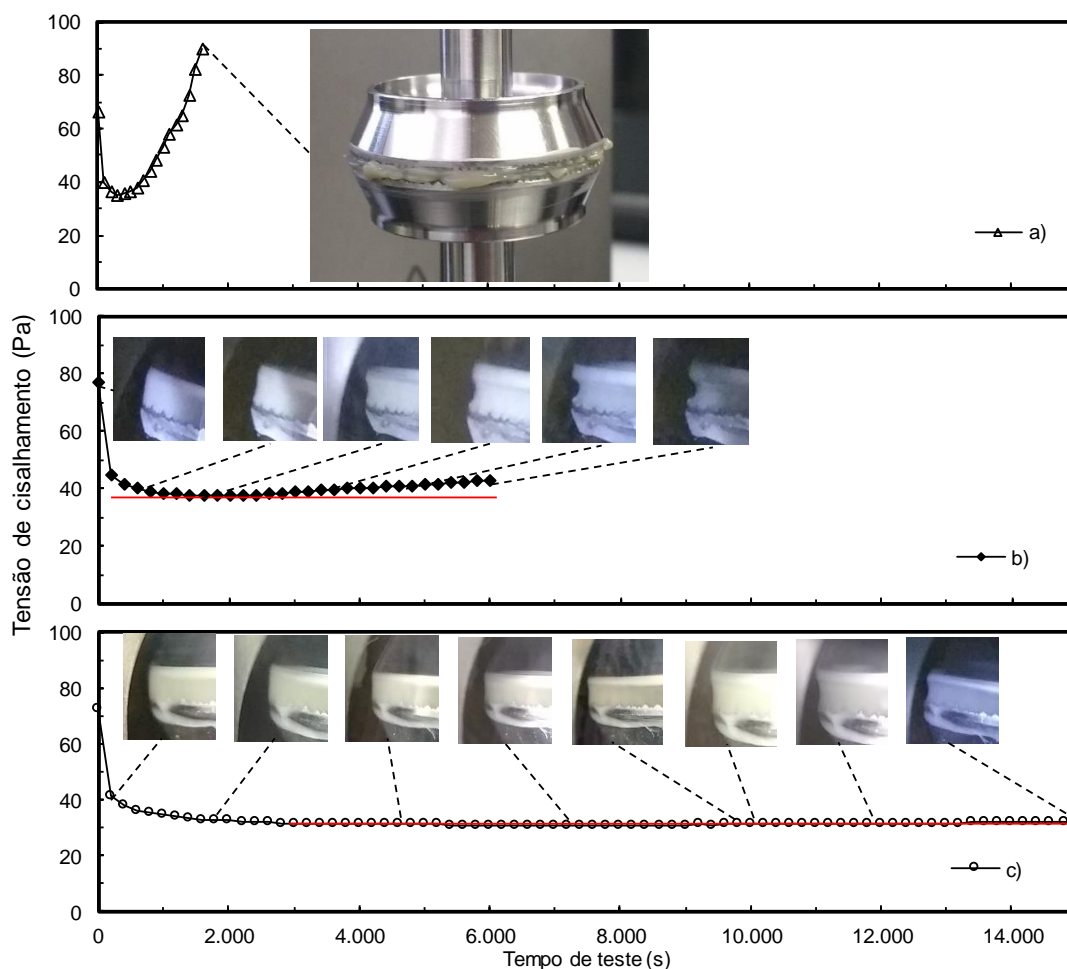
- a) Controle de temperatura por convecção de ar ligado (controle disponível no reômetro Anton Paar);
- b) Controle de temperatura por convecção desligado;
- c) Controle de temperatura por convecção desligado e algodões embebidos em água colocados dentro da capa protetora da amostra.

Para as três condições a capa protetora da amostra no reômetro foi mantida fechada. Na Figura 14 as tensões de cisalhamento medidas em função do tempo do teste estão apresentadas para as condições experimentais *a*, *b* e *c* descritas acima. Para a condição experimental *a*, observou-se a diminuição da tensão de cisalhamento até aproximadamente 500 s de teste, evidenciando a desestruturação do material induzida pelo movimento das placas paralelas. Após 500 s, devido ao escoamento de ar direcionado à amostra, o efeito de evaporação foi observado através do crescimento da tensão de cisalhamento ao longo do tempo: com a evaporação, a amostra se torna mais concentrada e a tensão de cisalhamento aumenta para a mesma taxa de deformação imposta. O teste com a condição *a* foi encerrado em aproximadamente 1.600 s. A imagem apresentada na Figura 14 – (a) mostra a condição da amostra nas placas paralelas no fim do teste. Observa-se que o perfil abaulado desejado da amostra entre as placas paralelas foi desconfigurado e que certa quantidade de amostra vazou da região entre as geometrias. Dessa forma, conclui-se que não é possível utilizar o controle de temperatura por convecção do reômetro com suspensões de bentonita, uma vez que a convecção causa a evaporação de água da amostra.

Para a condição experimental *b*, o controle de temperatura por convecção foi desligado e a temperatura da sala foi mantida em 25 ± 2 °C. A tensão de cisalhamento decaiu até aproximadamente 1.800 s pela desestruturação do material. Após esse estágio a tensão de cisalhamento aumentou, o que pode ser observado pelo

afastamento dos pontos e da linha constante em vermelho. A relação entre o aumento da tensão de cisalhamento com a evaporação de água da amostra pode ser comprovada pelas imagens apresentadas na Figura 14 – (b). As imagens evidenciam a amostra na borda da geometria, região que fica em contato com a atmosfera externa. Observa-se que o volume de amostra entre as placas paralelas diminui ao longo do tempo formando uma depressão na extremidade da geometria. O teste foi encerrado em 6.000 s, pois a evaporação de água já era bem evidente. O aumento da tensão, e consequentemente, o efeito da evaporação, foi muito menor para a condição *b* do que para a condição *a*, com convecção de ar ligada.

Figura 14 - Tensão de cisalhamento em função do tempo do teste para patamares de taxa de deformação de 100 s^{-1} com condições experimentais: (a) controle de temperatura por convecção ligado, (b) convecção desligada e (c) convecção desligada e atmosfera saturada. Imagens capturadas ao longo do tempo do teste para visualizar o efeito de evaporação de água das amostras. As linhas vermelhas evidenciam a tensão de cisalhamento mínima para auxiliar a visualização do crescimento da tensão.



Fonte: Autora.

Para viabilizar a realização de testes mais longos, reduzindo os efeitos de evaporação, além do controle de temperatura desligado, foram utilizados algodões embebidos em água na parte interna da capa protetora do reômetro para que a atmosfera interna fosse mantida saturada de água (Bekkour *et al.*, 2005). As tensões de cisalhamento estão apresentadas na Figura 14 – (c) em função do tempo do teste. Observa-se que a tensão de cisalhamento diminui em até aproximadamente 4.000 s de teste e permanece constante por bastante tempo, o que pode ser observado pela proximidade dos pontos com a linha horizontal vermelha. O pequeno aumento na tensão foi observado em aproximadamente 11.000 s de teste. Pelas imagens apresentadas na Figura 14 – (c) observa-se que a evaporação com o uso dos algodões embebidos em água foi muito menos significativa que para as condições apresentadas anteriormente. A depressão na borda da geometria ficou evidente em 15.000 s com atmosfera saturada, porém, bem menor que o efeito observado em 6.000 s sem a atmosfera saturada.

A partir dessa análise definiu-se que os testes reológicos do presente trabalho seriam realizados com controle de temperatura por convecção desligado e atmosfera dentro da capa do reômetro saturada com o uso de algodões embebidos em água. Com essa metodologia, os testes reológicos podem ter duração de até 10.000 s sem efeitos significativos de evaporação de água.

É interessante notar que os efeitos de evaporação diminuíram entre as condições *a*, *b* e *c*, nessa ordem. Ou seja, a condição *a* produziu maior evaporação que *b* e, *b* produziu evaporação maior que *c*. O efeito de evaporação pode ser quantificado para suspensões de bentonita pela inclinação de reta ajustada na região de aumento da tensão de cisalhamento. Outra maneira de quantificar a evaporação é medir o volume de amostra perdida a partir das imagens obtidas. Essas duas variáveis quantificam a perda de água por evaporação e podem definir condições de referência para verificação de metodologias quando se estudam suspensões aquosas. Sugere-se então o estudo detalhado da evaporação de água em suspensões aquosas sob diferentes condições em trabalhos futuros.

3.2.4 Definição da etapa de pré-cisalhamento

A etapa de pré-cisalhamento é comumente realizada ao estudar materiais tixotrópicos. O pré-cisalhamento é realizado com o objetivo de desestruturar o material completamente e obter-se o histórico de cisalhamento padrão no início do teste

reológico. No presente trabalho o pré-cisalhamento foi definido pela aplicação da taxa de deformação de 100 s^{-1} durante 300 s.

A dificuldade de repetibilidade para materiais tixotrópicos já foi relatada na literatura (Coussot *et al.*, 1993, Larson e Wei, 2019; Raynaud *et al.*, 2002). Segundo Larson e Wei (2019) o estudo cuidadoso da reprodutibilidade de materiais tixotrópicos é projeto de muita relevância. Já que o pré-cisalhamento foi realizado em todos os testes reológicos do presente trabalho, os resultados dessa etapa foram utilizados para avaliação da reprodutibilidade das amostras preparadas com a metodologia apresentada na seção 3.1.

3.2.5 Definição do tempo de repouso

Para verificar a influência do tempo de repouso nos limites de escoamento e de viscoelasticidade linear foi necessário definir quais valores seriam avaliados. O teste oscilatório de varredura de tempo com pequenas deformações pode ser realizado para verificar modificações estruturais do material ao longo do tempo. Segundo Fernandes *et al.* (2016), o aumento do módulo de armazenamento G' leva ao aumento da TLE, uma vez que o aumento do módulo de armazenamento está associado ao aumento da coesão entre as partículas, o que proporciona maior rigidez do material.

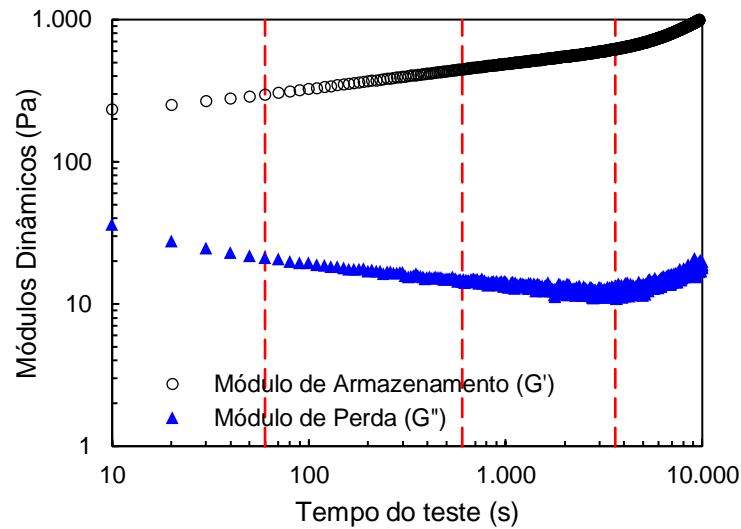
Dessa forma, o teste oscilatório de varredura de tempo foi realizado após a etapa de pré-cisalhamento. Utilizou-se frequência de 1 Hz e amplitude de deformação de 0,1%. Os módulos dinâmicos G' (de armazenamento) e G'' (de dissipação) estão apresentados em função do tempo do teste na Figura 15. O teste teve duração de 10.000 s, tempo máximo de teste conforme definido na seção 3.2.3.

Observou-se que o módulo de armazenamento aumenta ao longo do tempo, o que indica que a tensão limite de escoamento aumenta com o tempo de repouso (Fernandes *et al.*, 2016). Definiu-se os tempos de repouso com três valores diferentes: 60 s, 600 s (utilizados por Besq *et al.* (2003)) e 3.600 s (utilizado por Bekkour *et al.* (2005)). Os três tempos estão apresentados pelas linhas vermelhas na Figura 15.

3.2.6 Definição dos diferentes testes reológicos

Nessa seção foram definidos os testes reológicos realizados e os dados de tensão e deformação relacionados ao limite de escoamento e limite de viscoelasticidade linear obtidos em cada tipo de teste.

Figura 15 - Módulos de armazenamento G' e de dissipação G'' para varredura oscilatória de tempo com frequência de 1 Hz e deformação de 0,1 %.



Fonte: Autora.

- Teste de curva de escoamento

A curva de escoamento foi obtida para estimar a TLE dinâmica através da extrapolação das tensões de cisalhamento para taxa de deformação nula τ_{CE} . A τ_{CE} está associada a TLE dinâmica, tensão necessária para manter o escoamento. O teste de curva de escoamento foi realizado três vezes para se verificar a repetibilidade dos resultados.

- Testes de reinício de escoamento

Testes de reinício de escoamento foram realizados a partir da imposição de taxa de deformação constante no material. O limite de escoamento foi avaliado no ponto em que a máxima tensão de cisalhamento ocorreu, definida como tensão de pico τ_p , e a respectiva deformação de pico γ_p . A τ_p e γ_p estão associadas ao limite de escoamento estático, já que caracterizam os valores necessários para iniciar o escoamento, evidenciando a transição entre os comportamentos predominantemente elástico e viscoso. A vantagem da utilização da tensão de pico como limite de escoamento, para materiais em que o pico de tensão acontece, é a facilidade da identificação do ponto (máximo local) a partir dos resultados reológicos (Dinkgreve *et al.*, 2016).

- Testes de fluência

A tensão de bifurcação de viscosidades τ_{BV} foi obtida a partir de testes de fluência (Coussot *et al.*, 2002a; Da Cruz *et al.*, 2002). O teste de fluência consiste em

impor patamares de tensão de cisalhamento no material e verificar se o material escoou ou não após certo intervalo de tempo. O escoamento é evidenciado pelo patamar de taxa de deformação e o não escoamento pela taxa de deformação nula. A τ_{BV} está associada a TLE estática, ou seja, a tensão necessária para iniciar o escoamento.

- Testes de varredura oscilatória de amplitude de tensões

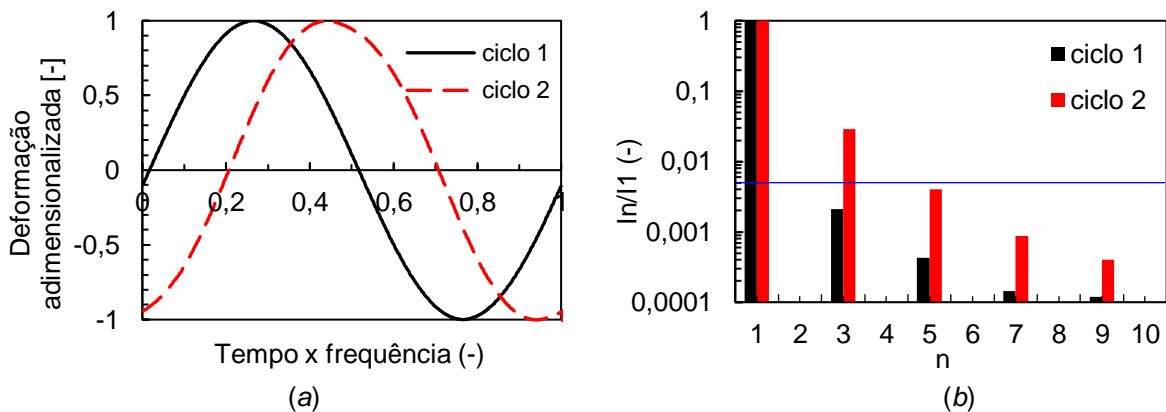
Os testes de varredura oscilatória de amplitude de tensões foram realizados para diferentes frequências. O limite de escoamento foi estimado através do cruzamento dos módulos de armazenamento e de dissipação, onde a tensão de cruzamento τ_{CR} e a deformação de cruzamento γ_{CR} foram obtidas. A vantagem de estimar o limite de escoamento pelo cruzamento dos módulos dinâmicos é a facilidade de obtenção desse ponto a partir dos dados do teste reológico.

A tensão limite de viscoelasticidade linear τ^{VL} e a deformação limite de viscoelasticidade linear γ^{VL} também foram estimadas a partir do teste de varredura oscilatória. Tensões senoidais foram aplicadas no material, com a amplitude de tensão aumentando ao longo do tempo. Para verificar o comportamento do material dentro da região de viscoelasticidade linear ou não linear, foi analisada a resposta oscilatória de deformação. Para a região de viscoelasticidade linear a deformação deve apresentar comportamento senoidal. Quando o material deixa a região de viscoelasticidade linear a deformação ainda oscila, porém não tem mais o formato senoidal. Portanto, é possível definir a região de viscoelasticidade linear quando a resposta de deformação para o sinal de tensão senoidal passa a ser não senoidal (Wilhelm *et al.*, 1998; Hyun *et al.*, 2011; Fernandes *et al.*, 2017a). A transformada de Fourier é calculada para cada ciclo de modo a decompor a resposta de deformação em soma de senos, com diferentes amplitudes e frequências. A transformada fornece como resposta valores de amplitude para os n harmônicos I_n que podem ser usados para reconstruir o sinal de entrada a partir da Equação (3.1). Na Equação (3.1) ω_1 é a frequência da componente do primeiro harmônico e ϕ_n é o ângulo de fase. O primeiro harmônico define a frequência do sinal de resposta, enquanto os demais harmônicos ímpares definem as distorções do sinal com relação à senóide composta pelo primeiro harmônico. Mais detalhes sobre o método da transformada de Fourier aplicado a testes oscilatórios de reologia são descritos por Wilhelm *et al.* (1998) e posteriormente por Hyun *et al.* (2011) e Fernandes *et al.* (2017a). A Figura 16 – (a) mostra a resposta

de dois ciclos de deformação para o teste com tempo de repouso de 3.600 s e frequência de 1 Hz. Os n-harmônicos foram obtidos para o ciclo e as intensidades são apresentadas na Figura 16 – (b) em função da intensidade do primeiro harmônico. Os valores de intensidade dos harmônicos pares são inferiores a 10^{-4} , e, portanto, não são representados na escala utilizada no eixo vertical da Figura 16 – (b).

$$\gamma(t) = \sum_n I_n \cos(n\omega_1 t + \phi_n) \quad (3.1)$$

Figura 16 - (a) Ciclos de deformação do teste com tempo de repouso de 600 s e frequência de 1 Hz. (b) Intensidade dos n-harmônicos em relação ao primeiro. A linha contínua em (b) indica a relação de 0,5% para I_3/I_1 , o qual define o limite de viscoelasticidade linear.



Fonte: Autora.

A resposta senoidal de deformação e, portanto, dentro da região de viscoelasticidade linear, é evidenciada por resultados da transformada de Fourier em que o sinal de resposta é composto essencialmente pelo primeiro harmônico. Hyun *et al.* (2011) propuseram que o material deixa o limite de viscoelasticidade linear quando o valor da amplitude do terceiro harmônico I_3 passa a ser significativo em relação a intensidade do harmônico fundamental I_1 . Os autores quantificaram a relação e, definiram a região de viscoelasticidade linear para a razão entre o terceiro e primeiro harmônico menores ou iguais a 0,5%, conforme apresentado pela Equação (3.2). A região de viscoelasticidade linear definida pela Equação (3.2) já foi adotada em outros trabalhos (Kumar *et al.*, 2012; Fernandes *et al.*, 2017a). O limite de 0,5% para a razão entre o terceiro e primeiro harmônicos está evidenciada pela linha tracejada na Figura 16 – (b). Na Figura 16 o ciclo 1 exemplifica o material na região de viscoelasticidade

linear, com a relação do terceiro e primeiro harmônico menor que 0,5%, enquanto o ciclo 2 mostra o material na região de viscoelasticidade não linear, com a relação entre os harmônicos maior que 0,5%.

$$\frac{I_3}{I_1} \leq 0,5\% \quad (3.2)$$

- Testes de recuperação

Por fim, os testes de recuperação foram realizados a partir da imposição de deformações constantes por pequeno intervalo de tempo. O material é então submetido ao valor nulo de tensão e a deformação é medida ao longo do tempo. Com os dados de deformação é verificado se o material é capaz de recuperar a forma original ou se houve alguma deformação irreversível. A deformação e respectiva tensão de cisalhamento em que as primeiras irreversibilidades são observadas no material estão relacionadas com a transição entre os estados predominantemente elástico e plástico (Fernandes *et al.*, 2017a). Dessa forma, as variáveis foram denominadas de tensão e deformação de transição elastoplástica: τ_{EP} e γ_{EP} , respectivamente.

3.3 Síntese do Capítulo

A metodologia utilizada para realização dos experimentos reológicos com suspensões de bentonita foi apresentada. A definição dos equipamentos e parâmetros foram justificados e apresentados para que possam ser reproduzidos em trabalhos futuros.

É possível resumir a metodologia utilizada no presente trabalho pela sequência de atividades:

- Adicionar em pequeno frasco 13,5 g de água e 1,5 g de bentonita em pó;
- Misturar por 5 minutos com misturador manual;
- Armazenar por 7 dias;
- Homogeneizar amostra com espátula por 60 s;
- Inserir amostra no reômetro Anton Paar MCR 702TD com geometria de placas paralelas ranhuradas e temperatura de 25 ± 2 °C;
- Realizar pré-cisalhamento de 100 s^{-1} por 300 s;

- Aguardar tempo de repouso: 60, 600 ou 3.600 s;
- Realizar o teste reológico: reinício de escoamento, fluência, varredura oscilatória de amplitude de tensões ou recuperação.

No Capítulo 4 a seguir os resultados são apresentados e discute-se a influência dos três tempos de repouso e dos diferentes valores críticos de tensão e deformação associados ao limite de escoamento e de viscoelasticidade linear.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos testes reológicos com suspensões de bentonita 10 wt% são apresentados e discutidos no presente capítulo. A primeira seção mostra os resultados do pré-cisalhamento os quais foram utilizados para a análise da metodologia de preparação das amostras. As seções seguintes, de 4.2 a 4.6, apresentam os resultados obtidos para os cinco tipos de testes realizados: curva de escoamento, reinício de escoamento, fluência, varredura oscilatória de amplitude de tensões e recuperação, respectivamente. Em cada seção são apresentadas as tensões e deformações críticas associadas a transição dos regimes predominantemente elástico e viscoso. Na seção 4.7 é feita a comparação e a análise dos diferentes resultados dos testes reológicos realizados.

4.1 Análise dos Resultados do Pré-Cisalhamento

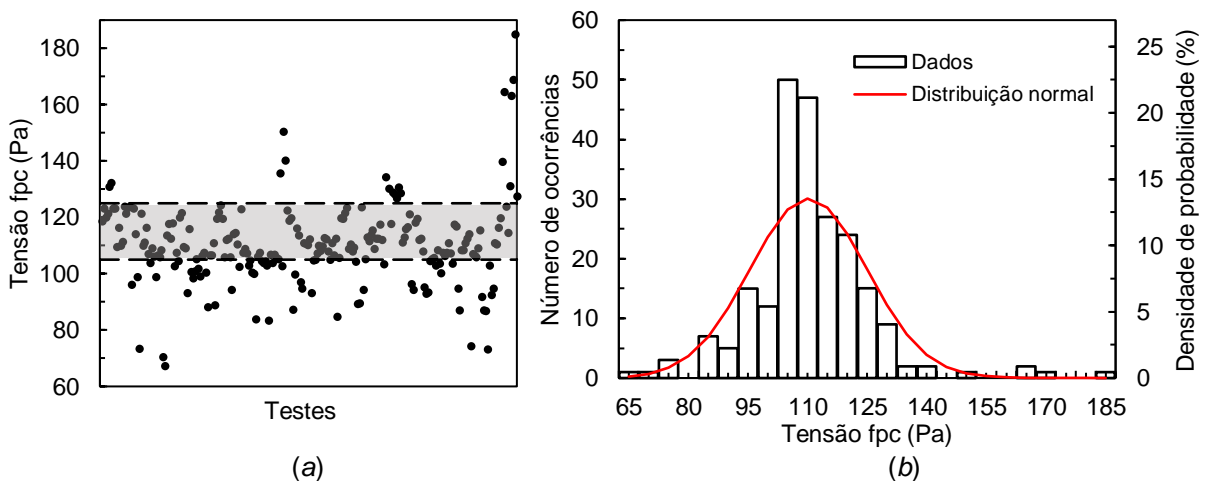
As suspensões de bentonita são muito sensíveis à preparação da amostra (Coussot *et al.*, 1993). Conforme apresentado na seção 3.2.4, as tensões de cisalhamento foram medidas durante o pré-cisalhamento para avaliar a reprodutibilidade da amostra preparada. Seguindo a metodologia de preparação definida na seção 3.1, esperava-se que as tensões durante o pré-cisalhamento apresentassem valores muito próximos para todas as amostras preparadas. A previsão dos valores semelhantes se deve ao controle da concentração, do método de mistura, do tempo de armazenamento, do método de homogeneização, do método de inserção da amostra no reômetro, da etapa de pré-cisalhamento e da temperatura. Porém, após a realização de alguns testes foi verificada a dificuldade de reprodutibilidade dos resultados pela grande variação das tensões durante o pré-cisalhamento. A mesma dificuldade também foi relatada por Larson e Wei (2019).

Para quantificar as diferenças entre as tensões durante o pré-cisalhamento definiu-se a tensão no fim do pré-cisalhamento τ_{ipc} como a média das tensões nos últimos 10 s da etapa de pré-cisalhamento. As τ_{ipc} de todos os testes realizados estão apresentadas na Figura 17 – (a). Foram obtidas tensões de aproximadamente 70 a 180 Pa, com coeficiente de variação (razão entre o desvio padrão σ e a média $\bar{\tau}_{\text{ipc}}$) de 13,4%. O histograma das τ_{ipc} , assim como a função de densidade de probabilidade da distribuição normal estão apresentados na Figura 17 – (b). A função de densidade de probabilidade da distribuição normal está apresentada na Equação (4.1). Os dados

da τ_{fpc} apresentam distribuição próxima à normal, como pode ser observado visualmente pela semelhança na Figura 17 - (b). A semelhança com a distribuição normal indica que a ampla faixa de τ_{fpc} foi relacionada com erros aleatórios no processo de preparação da amostra e de medição. O erro aleatório pode ter sido influenciado por uma ou mais variáveis sem ou com baixo controle durante as etapas que antecederam o pré-cisalhamento. As variáveis podem ter sido a concentração da mistura ($10 \pm 0,12$ wt%), a composição química do pó de bentonita, o método de mistura, o tempo de armazenamento (7 dias ± 6 horas), o método de homogeneização, o método de inserção da amostra no reômetro, a temperatura e a umidade (durante o preparo, armazenamento e teste reológico (25 ± 2 °C)).

$$f(\tau_{fpc}) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\tau_{fpc} - \bar{\tau}_{fpc}}{\sigma}\right)^2} \quad (4.1)$$

Figura 17 - (a) Tensão no fim do pré-cisalhamento para todos os testes realizados. As linhas tracejadas limitam a faixa de tensões (em cinza) em que a próxima etapa do teste reológico foi realizada. (b) Histograma das tensões no fim do pré-cisalhamento (retângulos) e distribuição normal (linha vermelha).



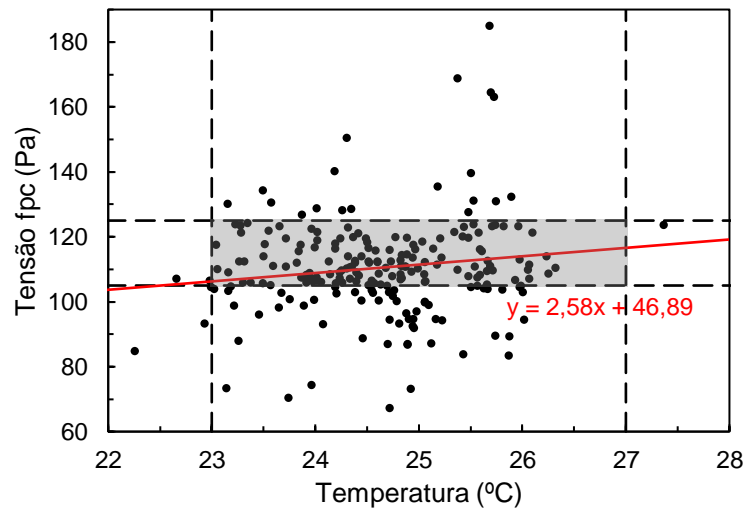
Fonte: Autora.

Com o objetivo de diminuir a ampla variação de τ_{fpc} definiu-se a faixa de valores aceitáveis para realização das próximas etapas do teste reológico. Dessa forma, assumiu-se que uma maior semelhança entre as amostras pode ser obtida e que então os resultados das próximas etapas podem ser comparados entre si. Definiu-se os valores aceitos de τ_{fpc} na faixa entre 105 e 125 Pa e esses limites estão

apresentados pelas linhas tracejadas da Figura 17 - (a). Dos 225 testes reológicos realizados, somente 108 atendiam o critério adotado e, portanto, foram aceitos para comparação dos resultados. Dos resultados utilizados, compreendidos na região cinza da Figura 17 – (a), o coeficiente de variação das tensões no fim do pré-cisalhamento foi de 5,1% - significativamente inferior ao coeficiente de variação original da população, de 13,4%.

Conforme apresentado na seção 3.2.1, a variação da temperatura de 25 ± 2 °C fez com que as tensões tenham variações de até $\pm 5\%$. Já que os valores de temperatura foram medidos e registrados pelo equipamento em todos os testes reológicos, a influência na τ_{fpc} pôde ser avaliada. Cabe ressaltar que a temperatura foi medida por termômetro localizado próximo a amostra e dentro da capa protetora do reômetro. Os testes que apresentaram temperaturas fora da faixa de 23 a 27 °C foram descartados. A τ_{fpc} está apresentada em função da temperatura do teste na Figura 18. As linhas tracejadas e o retângulo cinza definem os limites de temperatura e de τ_{fpc} aceitos para comparação dos resultados. O ajuste linear foi calculado para quantificar a influência da temperatura na τ_{fpc} e apresentado pela linha vermelha da Figura 18. Na ausência de efeitos da temperatura em τ_{fpc} , espera-se que o coeficiente de inclinação da reta seja nulo. O coeficiente de inclinação da reta obtido foi de 2,6 Pa/°C, o que resulta em variação de 10,4 Pa na τ_{fpc} para os 4 °C de variação máxima da temperatura. Essa variação corresponde a $\pm 4,5\%$ na τ_{fpc} , valor muito próximo ao valor de $\pm 5\%$ obtido na análise da temperatura apresentada na seção 3.2.1. A proximidade das variações obtidas para a faixa de temperaturas de 4 °C ($\pm 5\%$ na seção 3.2.1 e $\pm 4,5\%$ no ajuste das τ_{fpc} e temperatura) indicam que a variação da temperatura pode ser a principal variável responsável pela ampla faixa de τ_{fpc} . Dessa forma, sugere-se para trabalhos futuros a utilização de reômetro com controle de deformações e com controle de temperatura mais adequado, ou a utilização de amostra com base oleosa que seja menos suscetível ao ressecamento quando submetido ao controle de temperatura por convecção do reômetro Anton Paar. A utilização do controle de temperatura por sistema Peltier do reômetro Anton Paar, o qual varia a temperatura da capa protetora, pode ser utilizado para que a temperatura se mantenha mais estável durante o teste. O controle Peltier da capa protetora, não utilizado adequadamente no presente trabalho, pode solucionar a questão da variação da temperatura em trabalhos futuros.

Figura 18 - Tensão no fim do pré-cisalhamento em função da temperatura de teste. A equação linear, em vermelho, foi ajustada aos dados. A região sombreada apresenta os testes que foram utilizados para comparações dos resultados.



Fonte: Autora.

4.2 Teste de Curva de Escoamento

A curva de escoamento expressa a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação. Para a realização do experimento é possível impor patamares de taxas de deformação e medir as tensões de cisalhamento resultantes ou impor patamares de tensões de cisalhamento e medir as taxas de deformação. É importante ressaltar que os resultados devem apresentar o comportamento do material em regime permanente. Porém, verificar se o escoamento realmente alcançou o regime permanente é o problema básico dessa medição (Coussot, 2014), principalmente ao testar materiais que apresentam viscoelasticidade e/ou dependência temporal, nos quais os resultados variam significativamente ao longo do tempo. É comum encontrar trabalhos da literatura que apresentam a curva de escoamento e não especificam o critério de regime permanente adotado (Bekkour *et al.* 2005; Møller *et al.*, 2008; Choo e Bai, 2015; Vryzas *et al.*, 2017), dificultando a definição e consequentemente a repetibilidade dos resultados em trabalhos futuros. Desse modo, os diversos parâmetros do procedimento experimental devem ser definidos para evitar a obtenção de diferentes curvas de escoamento para o mesmo material.

A curva de escoamento foi medida a partir da aplicação de patamares de taxas de deformação e as tensões de cisalhamento foram medidas ao longo do tempo. Os patamares de taxas de deformação foram impostos de forma decrescente, de modo

que as maiores taxas desestruem o material e o regime permanente seja atingido com maior facilidade para as menores taxas de deformação (Da Cruz *et al.*, 2002; Divoux *et al.*, 2013). O regime permanente é preciso para medir a condição dinâmica da TLE, necessária para manter o escoamento quando já iniciado. A curva de escoamento é determinada para uma faixa restrita de taxas de deformação ou tensões de cisalhamento, independente da técnica utilizada (Coussot, 2014). Segundo Coussot (2014) é essencial usar a escala logarítmica para representar a curva de escoamento, pois assim é possível visualizar com mais clareza o comportamento do material quando baixas taxas de deformação são impostas. Por esse motivo, as taxas de deformação foram distribuídas e apresentadas em escala logarítmica. A máxima taxa de deformação foi de 100 s^{-1} , mesmo valor utilizado no pré-cisalhamento. Dez patamares de taxa de deformação foram realizados com duração de 1.000 s cada. Assim, o tempo total do experimento foi de 10.000 s, que foi a duração máxima sem efeitos significativos de evaporação da amostra, conforme definido na seção 3.2.3. Utilizou-se o critério de regime permanente de tensão de cisalhamento filtrada com média móvel em intervalos de 10 s com variação menor que 1% em intervalo de tempo de 100 s. O critério está apresentado pela Equação (4.2), onde τ_n^{filt} é a tensão de cisalhamento filtrada em instante de tempo qualquer e, $\tau_{n+100 \text{ s}}^{\text{filt}}$ é a tensão de cisalhamento filtrada após 100 s.

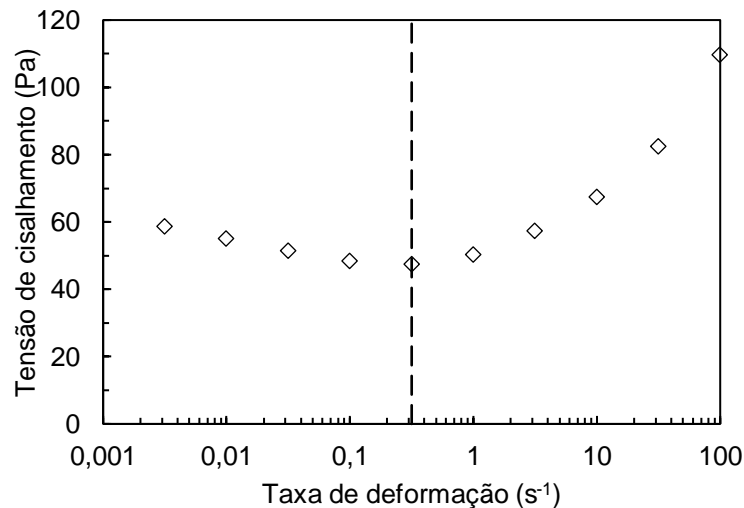
$$\left| \frac{\tau_{n+100 \text{ s}}^{\text{filt}} - \tau_n^{\text{filt}}}{\tau_{n+100 \text{ s}}^{\text{filt}}} \right| \cdot 100 \leq 1\% \quad (4.2)$$

Com o objetivo de cobrir ampla faixa de taxas de deformação, teste com duas taxas de deformação a cada década foi realizado. Foram utilizadas taxas de deformação variando de 100 a $0,00316 \text{ s}^{-1}$. Os resultados das tensões de cisalhamento ao final de cada patamar são apresentados em função da taxa de deformação na Figura 19. Observou-se o mínimo local para a taxa de deformação imposta de $0,316 \text{ s}^{-1}$ que está evidenciada pela linha tracejada.

A existência do ponto de mínimo local para a tensão de cisalhamento define a curva de escoamento não-monotônica, já reportada por diversos autores que estudaram materiais tixotrópicos com TLE (Magnin e Piau, 1990; Coussot *et al.*, 1993; Mas e Magnin, 1994; Pignon *et al.*, 1996; Coussot *et al.*, 2002b; Møller *et al.*, 2008;

Coussot e Ovarlez, 2010; Dinkgreve *et al.*, 2015; Geri *et al.*, 2017). De acordo com Coussot (2014), esse comportamento tem sido amplamente observado em suspensões coloidais atrativas, assim como suspensões de bentonita. Esses materiais apresentam taxa de deformação crítica $\dot{\gamma}_c$ abaixo da qual não é possível obter escoamento homogêneo (Persello *et al.*, 1994; Coussot *et al.*, 2002a; Coussot *et al.*, 2002b; Coussot, 2014). Conseqüentemente, há dificuldades na obtenção da curva de escoamento em regime permanente (Møller *et al.*, 2009b; Divoux *et al.*, 2013; Coussot, 2014; Bonn *et al.*, 2017).

Figura 19 - Curva de escoamento para o teste com duas taxas de deformação/década. Os resultados apresentam tensão de cisalhamento mínima para a taxa de deformação $0,316 \text{ s}^{-1}$ evidenciada pela linha tracejada.

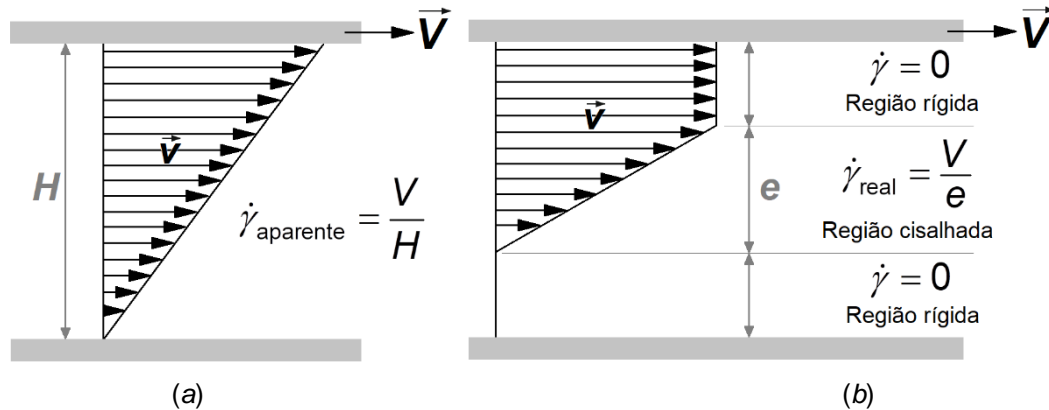


Fonte: Autora.

As instabilidades do escoamento abaixo de $\dot{\gamma}_c$ ocorrem devido a competição entre os efeitos de reestruturação, intrínsecos à natureza tixotrópica do material, e os efeitos de desestruturação, induzidos pelo escoamento (Coussot, 2014). As instabilidades microestruturais dão origem à formação de bandas de cisalhamento, efeito macroestrutural que pode ser observado pelo perfil de velocidades não-homogêneo na amostra (Møller *et al.*, 2008; Coussot e Ovarlez, 2010). Com a presença das bandas de cisalhamento, os valores de taxa de deformação aparente $\dot{\gamma}_{\text{aparente}}$, que é a taxa de deformação imposta pelo equipamento admitindo a hipótese de perfil de velocidade linear (Figura 20 – (a)), não representam o comportamento da amostra por completo. Uma simples solução para o perfil de velocidades é a banda

de espessura e sendo cisalhada a taxa de deformação real $\dot{\gamma}_{\text{real}}$, enquanto o resto do material permanece rígido com taxa de deformação nula ($\dot{\gamma} = 0$), conforme apresentado pela Figura 20 – (b) (Coussot, 2014).

Figura 20 - Perfil de velocidades (a) linear, a amostra é cisalhada com a taxa de deformação aparente e (b) com bandas de cisalhamento, a amostra é cisalhada na faixa com taxa de deformação real e permanece rígida no restante da folga.

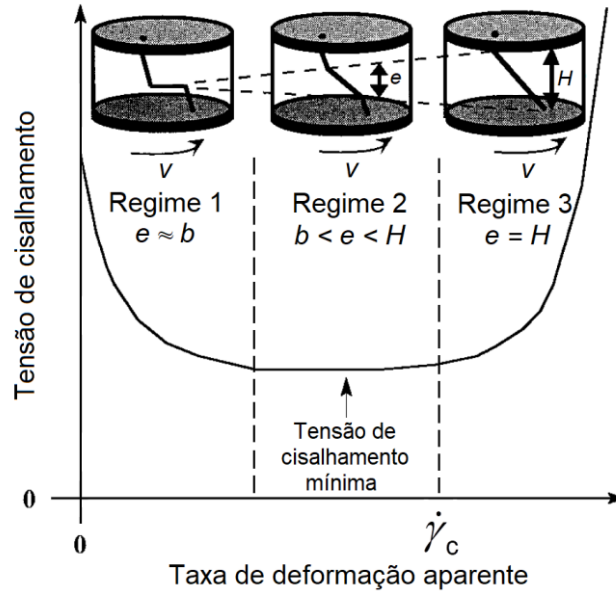


Fonte: Autora.

A Figura 21, adaptada de Pignon *et al.* (1996), apresenta o desenho esquemático do comportamento dos perfis de velocidade observados pelos autores no escoamento de argila laponita entre cone e placa em reômetro rotacional. A figura foi dividida em três regiões cuja espessura da região cisalhada e varia de acordo com a taxa de deformação aparente. Para baixas taxas de deformação aparente, regime 1 da Figura 21, o cisalhamento é localizado na camada da amostra, definida pelos autores como b , tão delgada que as forças que atuam no escoamento estão relacionadas com a interação entre as partículas do material. Para maiores taxas de deformação aparente, regime 2 da Figura 21, a região da amostra cisalhada aumenta ($b < e < H$) e o mínimo de tensão de cisalhamento foi observado. Para altas taxas de deformação, regime 3 da Figura 21, a amostra é cisalhada por completo ao longo de todo o espaçamento entre as geometrias ($e = H$), formando o perfil de velocidades linear ou homogêneo.

Para taxas de deformação aparente menores que $\dot{\gamma}_c$, ou seja, em regiões que o perfil de velocidades não homogêneo foi observado, a relação entre a espessura da região cisalhada e o espaçamento entre as placas paralelas é equivalente a relação entre as taxas de deformação aparente e real, conforme apresentado na Equação (4.3) (Pignon *et al.*, 1996).

Figura 21 - Curva de escoamento com mínimo de tensão de cisalhamento. A curva de escoamento foi dividida em três regimes de escoamento onde: regime 1, somente a fina camada é cisalhada; regime 2, o mínimo de tensão é observado e a região cisalhada aumenta, e ; regime 3, região cuja amostra é cisalhada por completo e o perfil de velocidade homogêneo é observado.



Fonte: Adaptada de Pignon *et al.* (1996).

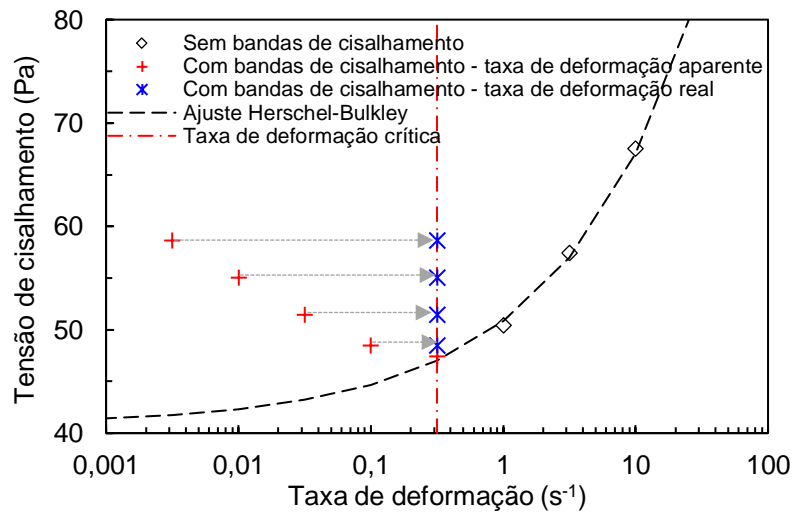
$$\frac{e}{H} = \frac{\dot{\gamma}_{\text{aparente}}}{\dot{\gamma}_{\text{real}}} \quad (4.3)$$

Segundo os trabalhos de Møller *et al.* (2008) e Wei *et al.* (2019), que visualizaram as bandas de cisalhamento, a taxa de deformação real é igual à taxa de deformação crítica para a região $\dot{\gamma}_{\text{aparente}} > \dot{\gamma}_c$. Considerando a hipótese verificada pelos autores, a Figura 22 foi elaborada. Na Figura 22 são apresentados os dados da curva de escoamento sem bandas de cisalhamento (losangos), com bandas de cisalhamento (cruzes) e o ajuste Herschel-Bulkley (linha tracejada). Também, as setas indicam as taxas de deformação real (asteriscos), que são iguais à taxa de deformação crítica (linha traço e ponto).

Dessa maneira, as taxas de deformação reais estão apresentadas em função da taxa de deformação aparente pelos losangos da Figura 23. Com os valores de $\dot{\gamma}_{\text{real}}$ a fração da amostra cisalhada e/H foi estimada a partir da Equação (4.3) e está apresentada pelos círculos da Figura 23. Para $\dot{\gamma}_{\text{aparente}} < \dot{\gamma}_c$ a taxa de deformação real é constante com o aumento da taxa de deformação aparente. Esse comportamento faz com que a fração cisalhada aumente de forma não linear com a taxa de

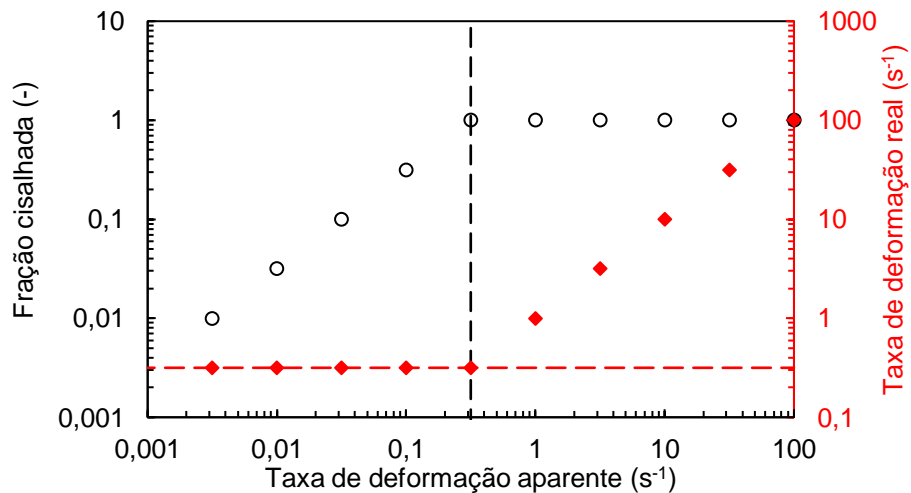
deformação aparente, até que a amostra seja cisalhada por completo. Para $\dot{\gamma}_{aparente} > \dot{\gamma}_c$, a fração cisalhada é igual a um e as taxas de deformação real e aparente apresentam relação linear, já que a amostra é cisalhada por completo, e assume-se que o perfil de velocidades é linear e preenche todo o espaçamento entre as placas paralelas.

Figura 22 - Curva de escoamento para a região com ausência de bandas de cisalhamento (losangos) e ajuste Herschel-Bulkley (linha tracejada), assim como para a região em que as bandas de cisalhamento ocorrem em função da taxa de deformação aparente (cruzes) e em função da taxa de deformação real (asteriscos). As setas horizontais evidenciam graficamente o método utilizado para estimar a taxa de deformação real.



Fonte: Autora

Figura 23 - Fração da amostra cisalhada, eixo principal, círculos, e taxa de deformação real, eixo secundário, losangos, em função da taxa de deformação aparente. As linhas tracejadas marcam a taxa de deformação crítica.



Fonte: Autora.

O comportamento da razão da amostra cisalhada obtida no presente trabalho é semelhante ao resultado obtido por Møller *et al.* (2008) ao estudar materiais vítreos com TLE, como suspensões coloidais. Os autores utilizaram equipamento de ressonância magnética para visualizar o perfil de velocidades e medir a taxa de deformação real. A diferença significativa entre os resultados de Møller *et al.* (2008) e do presente trabalho é a taxa de deformação crítica obtida: Møller *et al.* (2008) observaram taxa de deformação crítica bastante elevada, de $60 \pm 1 \text{ s}^{-1}$, em suspensões de partículas coloidais esféricas (Ludox TM-40, Aldrich). A taxa de deformação crítica medida com a dispersão de bentonita nesse trabalho foi de $0,316 \text{ s}^{-1}$. A diferença entre as duas taxas de deformação crítica é de duas ordens de grandeza. Essa diferença pode estar relacionada com a natureza do material estudado e/ou com a metodologia utilizada, e a influência desses parâmetros pode ser avaliada em trabalhos futuros, conforme sugerido na seção 5.1. Recomenda-se que a espessura da região cisalhada seja medida experimentalmente, já que a correta descrição das características reológicas dependem consideravelmente dessa determinação (Raynaud *et al.*, 2002). É possível utilizar metodologia semelhante a utilizada por Pignon *et al.* (1996), que pode ser desenvolvida com os equipamentos já disponíveis no laboratório de reologia do CERNN. A metodologia utilizada por Pignon *et al.* (1996) consiste em marcar uma linha no material estudado com corante ao longo do espaçamento entre as placas paralelas e monitorar o movimento visualmente quando a solicitação mecânica é imposta. O Apêndice A apresenta uma sugestão de metodologia semelhante a de Pignon *et al.* (1996) e o resultado preliminar do experimento realizado. Outro projeto mais elaborado para a medição dos perfis de velocidade ao longo do espaçamento entre as placas em reômetros rotacionais é a utilização da técnica PIV (do inglês *Particle Image Velocimetry*), assim como trabalho recente desenvolvido por Wei *et al.* (2019). Finalmente, devido à complexidade da questão das bandas de cisalhamento e da falta de tempo hábil para realização de mais experimentos durante o mestrado, sugere-se que o assunto seja abordado em trabalho futuro.

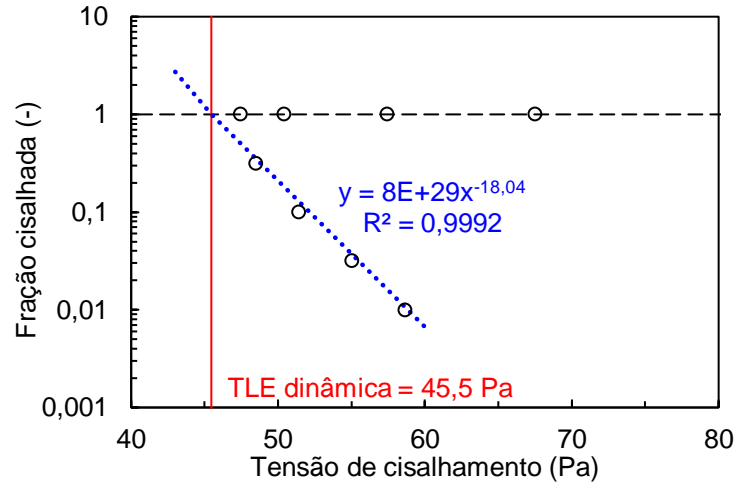
Pode-se sintetizar a questão das bandas de cisalhamento na obtenção da TLE dinâmica a partir da curva de escoamento da seguinte forma: quando taxas de deformação menores que a taxa de deformação crítica são aplicadas, o escoamento no material não é mais homogêneo e apresenta instabilidades, observadas

macroscopicamente pela formação de bandas de cisalhamento. Para essas baixas taxas de deformação, as tensões de cisalhamento medidas aumentam ao longo do tempo do teste, dificultando a obtenção do estado estacionário. Portanto, extrapolar as tensões da curva de escoamento para os limites de baixas taxas de deformação pode não condizer com a definição da TLE dinâmica proposta por Balmforth *et al.* (2014), ou seja: a tensão necessária para manter o material em escoamento.

Dessa maneira, o método alternativo para medir a tensão limite de escoamento dinâmica foi proposto. O método pôde ser compreendido quando se apresentou a fração da amostra cisalhada em função da tensão de cisalhamento, Figura 24. A equação do tipo lei de potência foi ajustada aos dados para as taxas de deformação aparente menores que $\dot{\gamma}_c$ e está apresentada em azul na Figura 24. A partir dessa equação, a tensão de cisalhamento que fornece fração cisalhada igual a 1 foi estimada e resulta em 45,5 Pa. Esse método está apresentado graficamente na Figura 24 e a TLE dinâmica está apresentada pela linha vermelha. Essa metodologia para determinar a TLE dinâmica considera a ocorrência das bandas de cisalhamento, diferentemente do método tradicional de extrapolação da tensão para taxa de deformação nula. De acordo com Balmforth *et al.* (2014), a TLE dinâmica é a menor tensão acima da qual o material passa a escoar. Dessa forma, estimar a TLE dinâmica como a menor tensão a partir da qual bandas de cisalhamento não são mais observadas está de acordo com a definição proposta por Balmforth *et al.* (2014). Caso taxas de deformação menores do que a taxa de deformação crítica sejam impostas no material, partes da amostra não são submetidas a cisalhamento suficiente para causar desestruturação, formando as bandas de cisalhamento. A TLE dinâmica obtida pelo método proposto τ_{MP} é comparada com os demais resultados de TLE na seção 4.7.

Apesar de ter sido proposta nova metodologia para obter a TLE dinâmica, outra metodologia já utilizada em diversos trabalhos também foi aplicada (Tarcha *et al.*, 2015; Fernandes *et al.*, 2017a; Liu *et al.*, 2018; Abedi *et al.*, 2019). Tensões de cisalhamento em regime permanente foram obtidas para as taxas de deformação maiores que a taxa de deformação crítica, evitando a região em que bandas de cisalhamento ocorrem. Testes com 4 patamares de taxas de deformação a cada década, variando de 100 a $0,562 \text{ s}^{-1}$, foram realizados em triplicata para obtenção da curva de escoamento.

Figura 24 - Fração da amostra cisalhada em função da tensão de cisalhamento. O gráfico apresenta as linhas em que a fração cisalhada é igual a 1 (linha tracejada) e ajuste de lei de potência para os dados em que a taxa de deformação é menor que a taxa de deformação crítica (linha pontilhada). O cruzamento das linhas define a TLE dinâmica proposta (linha contínua), que considera a formação de bandas de cisalhamento.



Fonte: Autora.

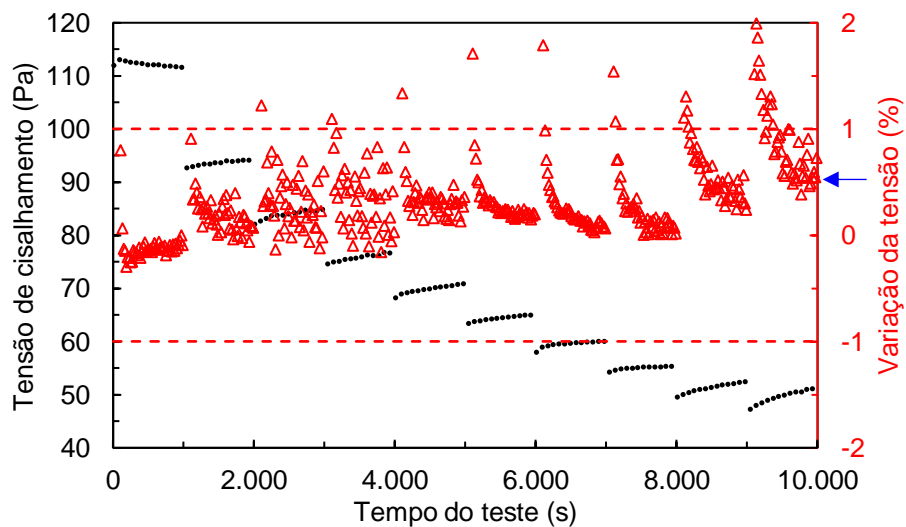
A Figura 25 apresenta os resultados temporais da tensão de cisalhamento (círculos pretos) no eixo principal para os 10 patamares de taxa de deformação impostos. Para verificar se o regime permanente foi atingido no fim de cada patamar, a variação percentual da tensão de cisalhamento foi calculada conforme a Equação (4.2) e está apresentada pelos triângulos vermelhos no eixo secundário. As linhas tracejadas representam os limites de $\pm 1\%$ de variação da tensão de cisalhamento aceitáveis pelo critério de regime permanente adotado. A variação da tensão está dentro dos limites de $\pm 1\%$ ao fim de todos os patamares, evidenciando que o critério definido para o regime permanente foi alcançado.

É interessante notar que, no último patamar em que a menor taxa de deformação foi imposta, o crescimento da tensão fica evidente pela variação da tensão, que oscila em aproximadamente 0,5%, conforme pode ser observado pela indicação da seta azul na Figura 25. O crescimento da tensão mostra que a taxa de reestruturação do material é maior que a taxa de destruição causada pela taxa de deformação imposta. Porém, a variação da tensão é menor que o limite definido para o critério de regime permanente, e, portanto, considera-se que a pequena variação positiva caracteriza o regime permanente.

Os testes foram realizados em triplicata para verificar a repetibilidade dos resultados e para que a média e o desvio padrão fossem calculados. A Figura 26 – (a)

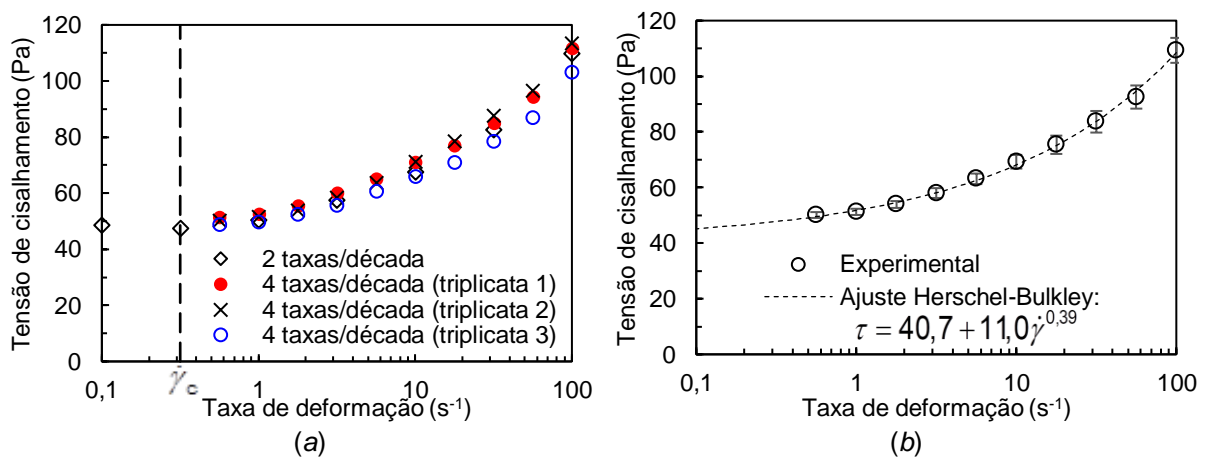
apresenta a curva de escoamento para o teste de duas taxas/década, já discutido anteriormente, e os resultados dos três testes de quatro taxas/década, cujas taxas de deformações aplicadas foram maiores que a taxa de deformação crítica (linha tracejada). Os resultados dos três testes de quatro taxas/décadas apresentam boa repetibilidade, assim como quando comparados com o teste de duas taxas/década.

Figura 25 - Tensão de cisalhamento medida em função do tempo do teste para obtenção da curva de escoamento apresentada pelos círculos pretos. Os triângulos vermelhos apresentam a variação da tensão de cisalhamento no eixo secundário. As linhas tracejadas limitam o critério de regime permanente aceito para a variação da tensão.



Fonte: Autora.

Figura 26 - (a) Curva de escoamento de três testes de quatro taxas de deformação/década, assim como resultado obtido para duas taxas de deformação/década. A linha tracejada é a taxa de deformação crítica. (b) Curva de escoamento com resultados experimentais médios e desvio padrão para suspensão de bentonita estudada. O ajuste Herschel-Bulkley está apresentado pela linha tracejada.



Fonte: Autora.

Os resultados de tensões de cisalhamento médios e desvio padrão dos três testes estão apresentados na curva de escoamento da Figura 26 – (b). O maior coeficiente de variação (razão entre desvio padrão e média) obtido foi de 4,6%. A equação de Herschel-Bulkley (2.3) foi ajustada para os dados experimentais e está apresentada pela linha tracejada da Figura 26 – (b). O coeficiente de ajuste R^2 foi de 0,99, indicando bom ajuste dos dados experimentais. A tensão limite de escoamento obtida pela extrapolação das tensões para taxa de deformação nula da curva de escoamento τ_{CE} foi de 40,7 Pa. Esse resultado está associado a TLE dinâmica e é discutido com os demais resultados de TLE na seção 4.7.

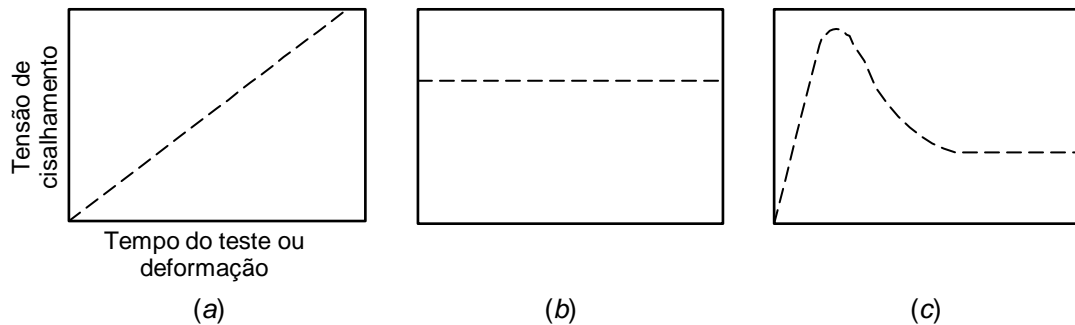
4.3 Teste de Reinício de Escoamento

Os testes de reinício de escoamento consistem na imposição de patamares de taxas de deformação após o tempo de repouso. A tensão de cisalhamento foi medida, permitindo verificar a transição do comportamento predominantemente elástico para o viscoso. Conforme mostrado na Figura 27 – (a), a resposta temporal de tensão de cisalhamento para o teste de reinício de escoamento para sólidos elásticos ideais, seguindo a lei de Hooke, é linear. O crescimento linear também é verificado ao observar a tensão de cisalhamento em função da deformação, já que a taxa de deformação é constante. Para fluidos newtonianos, cujo comportamento da viscosidade é representado pela lei de Newton (Figura 27 – (b)), a resposta apresenta tensão de cisalhamento constante ao longo do tempo. Para diversos materiais que apresentam tensão limite de escoamento e tixotropia, assim como suspensões de bentonita (Figura 27 – (c)), a resposta é inicialmente linear, exibindo comportamento predominantemente elástico, após a curva sai da linearidade, até atingir a tensão de pico τ_p , que geralmente está associada à quebra da estrutura, e então a tensão de cisalhamento tende ao valor constante, exibindo comportamento predominantemente viscoso. A tensão de pico e a respectiva deformação de pico γ_p são características usualmente associadas à transição entre os estados de comportamento predominantemente elástico e viscoso (Chang *et al.*, 1998; Fernandes *et al.*, 2017a).

Foram avaliados tempos de repouso de 60, 600 e 3.600 s, conforme já definido na seção 3.2.5 e utilizados patamares de taxa de deformação variando de 0,001 a 10 s^{-1} . Cada patamar teve duração de 1.000 s, com exceção da taxa de deformação

de $0,001 \text{ s}^{-1}$ que foi aplicada por 10.000 s. Os testes para a taxa de deformação de 1 s^{-1} foram realizados em triplicata para verificar a repetibilidade dos resultados.

Figura 27 - Respostas ideais de imposição de taxa de deformação constante para (a) sólido elástico, cuja tensão de cisalhamento é linear em função do tempo do teste ou deformação (b) fluido newtoniano, cuja tensão de cisalhamento é constante e (c) comportamento já observado para suspensões de bentonita, cuja resposta inicial da tensão mostra comportamento predominantemente elástico e, após o pico, a tensão de cisalhamento tende ao patamar, evidenciando o comportamento predominantemente viscoso. Os títulos dos eixos de (b) e (c) são os mesmos de (a).



Fonte: Autora.

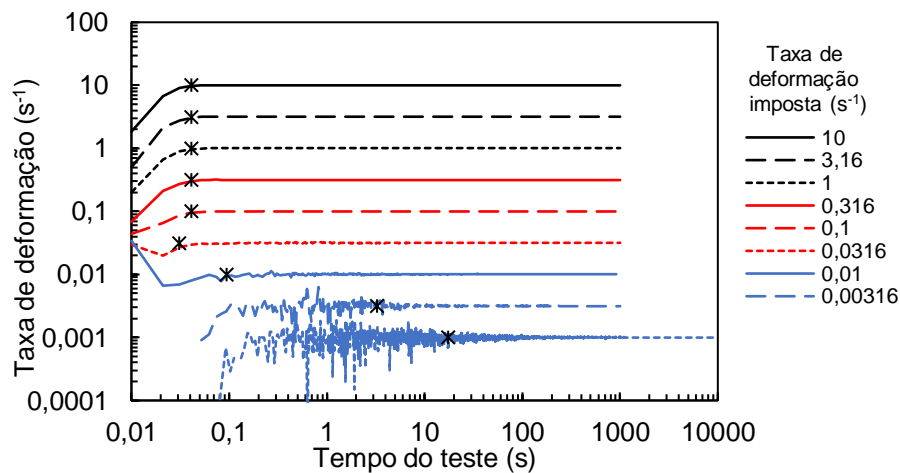
4.3.1 Resultados em função do tempo do teste

Conforme discutido na seção 3.2.2, o reômetro Anton Paar foi utilizado no presente trabalho devido ao melhor controle de taxa de deformação em relação aos demais reômetros disponíveis no CERNN. Para verificar o controle das taxas de deformação impostas, a Figura 28 apresenta as taxas de deformação medidas em função do tempo do teste. Observa-se que, quanto menor a taxa de deformação imposta, pior o controle da taxa pelo reômetro. Considerou-se que o equipamento seja capaz de controlar a taxa de deformação se a variação de até 5% em relação ao valor ajustado for obtida. Dessa maneira, pode-se dizer que a taxa de deformação já estava controlada em 0,1 s de teste para as taxas de deformação variando de $0,01$ a 10 s^{-1} . Para a taxa de deformação de $0,00316 \text{ s}^{-1}$ o controle foi obtido em aproximadamente 3 s e, finalmente, para $0,001 \text{ s}^{-1}$ em 17 s. Os asteriscos da Figura 28 apresentam os instantes de tempo em que as taxas de deformação já estavam controladas. Portanto, deve-se considerar que para os resultados obtidos antes dos asteriscos da Figura 28, a taxa de deformação ainda não era a definida no equipamento.

As tensões de cisalhamento em função do tempo do teste são mostradas na Figura 29 para os tempos de repouso de (a - i) 60 s, (b - i) 600 s e (c - i) 3.600 s. Na Figura 29 as tensões de cisalhamento também são apresentadas em função da deformação para (a - ii) 60 s, (b - ii) 600 s e (c - ii) 3.600 s. É importante notar que as

tensões de cisalhamento aumentaram significativamente com o aumento do tempo de repouso, o que pode ser observado pelas diferentes escalas para os três tempos de repouso. Característica interessante ao se observar as tensões de cisalhamento em função das deformações, Figura 29 – (ii), é que quanto maior o tempo de repouso, maior é o módulo de elasticidade G na região inicial, a baixas deformações, evidenciado pelas linhas amarelas. As linhas amarelas identificam a região linear de tensões e deformações. Esse resultado evidencia o aumento da elasticidade do material com o tempo de repouso, e resulta da reestruturação do material. Também é interessante notar que com o aumento do tempo de repouso as curvas de tensão em função da deformação ficam mais próximas da resposta elástica ideal a baixas deformações. Esse comportamento mostra o aumento da elasticidade com o tempo de repouso (e por consequência, com a reestruturação do material), o que é consistente com o aumento do módulo de elasticidade e o decréscimo do módulo de dissipação na varredura oscilatória ao longo do tempo, discutida na Figura 15. Isso também fica evidente ao se observar a maior organização e comportamento semelhante dos resultados de 3.600 s (Figura 29 – (c)).

Figura 28 - Taxa de deformação medida em função do tempo do teste. Os asteriscos apresentam o instante de tempo em que a taxa de deformação já estava controlada pelo reômetro admitindo-se variação de 5%.

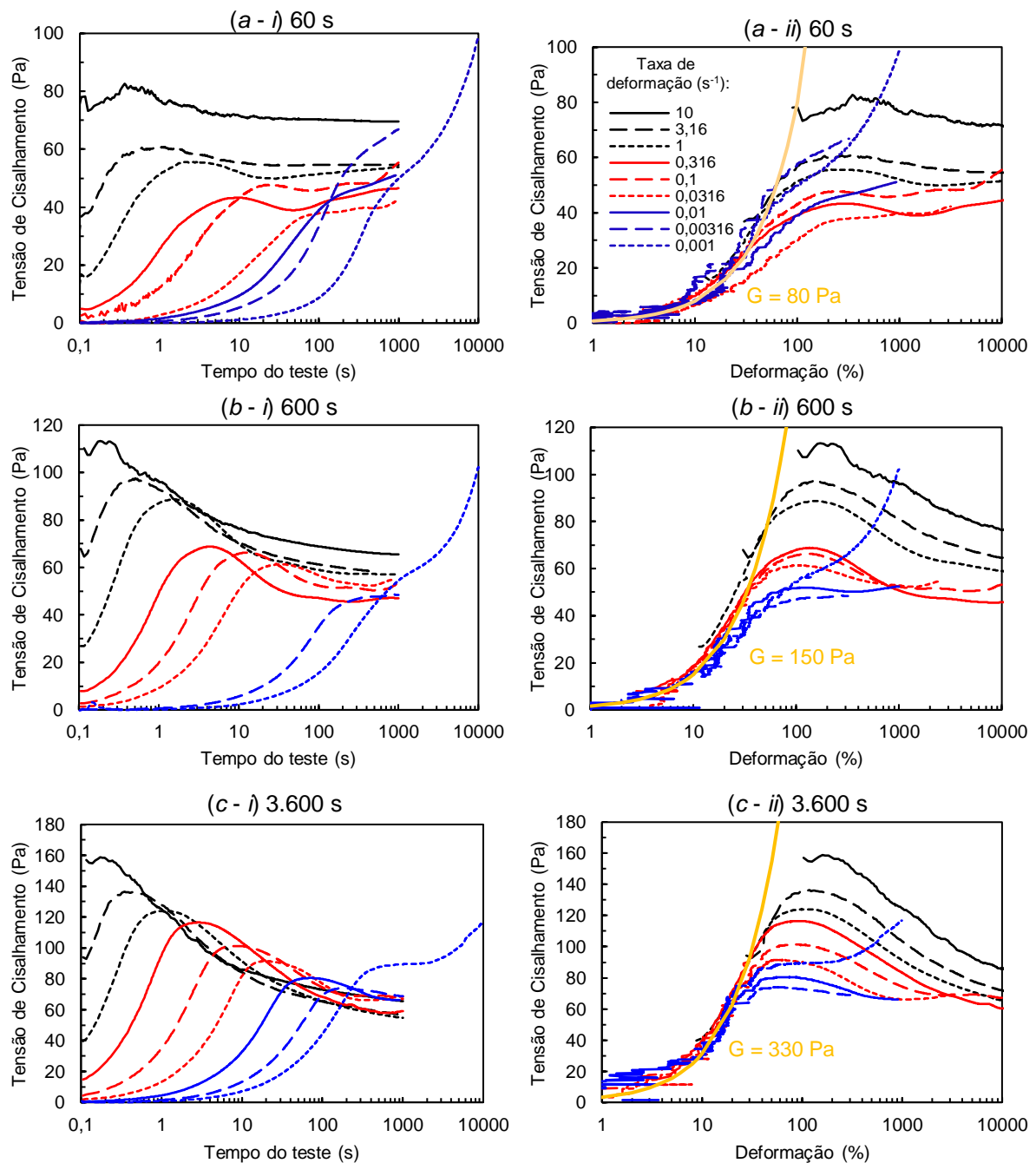


Fonte: Autora.

Para as taxas de deformação de 10 s^{-1} (linhas sólidas pretas na Figura 29), os resultados oscilam e o pico de tensões não é bem definido. Como o máximo de tensão observado ocorre nos primeiros instantes do teste, não está claro se o pico ocorre antes ou depois do reômetro controlar a taxa de deformação. Essa limitação já foi

apresentada por Coussot *et al.* (1993) ao utilizar altas taxas de deformação. A oscilação dos resultados nos primeiros instantes de tempo foi atribuída à alta taxa de deformação imposta, devido a instabilidades e limitações no controle do reômetro. Portanto, a taxa de deformação de 10 s^{-1} é o limite máximo para medição da tensão de pico com a metodologia do presente trabalho.

Figura 29 - Tensão de cisalhamento em função do tempo do teste (i) e da deformação (ii) para tempos de repouso de (a) 60, (b) 600 e (c) 3.600 s. A legenda indica as diferentes taxas de deformações impostas e está apresentada em (a - ii) sendo a mesma para todos os gráficos.



Fonte: Autora.

Para as menores taxas de deformação ($0,001 \text{ s}^{-1}$ para o tempo de repouso de 3.600 s, $\leq 0,00316 \text{ s}^{-1}$ para 600 s, e $\leq 0,0316 \text{ s}^{-1}$ para 60 s), não foram observados picos de tensão (Figura 29). Para essas taxas de deformação a tensão de cisalhamento aumenta ao longo de todo o teste, mesmo para $0,001 \text{ s}^{-1}$ que teve duração de 10.000 s. Esse aumento da tensão, assim como já discutido anteriormente para os resultados temporais da curva de escoamento, evidenciam a competição entre a destruição da estrutura pela imposição da taxa de deformação e a reestruturação tixotrópica do material. Quando as baixas taxas de deformações são impostas, a taxa de reestruturação do material se torna significativa quando comparada à taxa de desestruturação, e os efeitos elásticos se tornam então mais evidentes, suprimindo a resposta viscosa do material. É interessante notar que as tensões de cisalhamento no fim dos testes para a taxa de deformação de $0,001 \text{ s}^{-1}$ são muito altas, atingido cerca de 100 Pa para os três tempos de repouso. Como a taxa de deformação de $0,001 \text{ s}^{-1}$ é baixa o suficiente para que o material se reestruture, a resposta predominantemente elástica é observada – indicando que a tensão aumenta continuamente com a deformação e, conseqüentemente, com o tempo de teste.

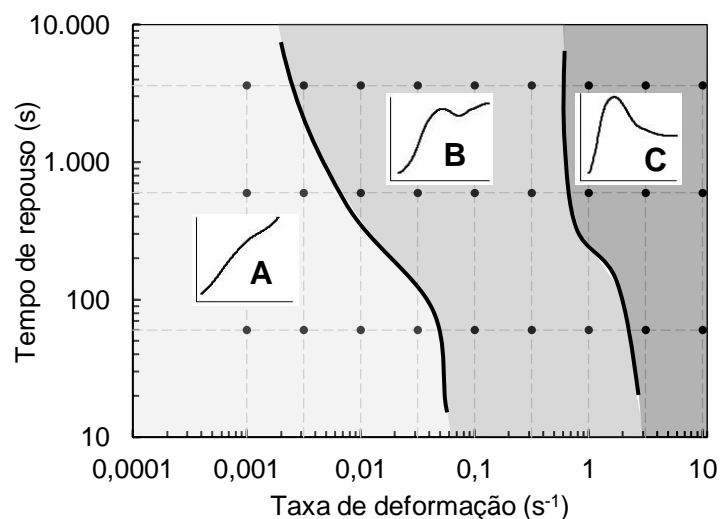
Apesar de picos de tensões não terem sido observados para as menores taxas de deformação, a diminuição na variação da tensão de cisalhamento em função do tempo foi observada. Essa diminuição da derivada temporal indica que a resposta puramente elástica não é mais observada. Quando se impõe taxa de deformação, a deformação do material aumenta de forma linear ao longo do tempo. A resposta de tensão aproximadamente constante quando a deformação imposta aumenta ao longo do tempo pode corresponder à transição entre o regime elástico e o regime plástico, ou entre o regime elástico e o viscoso. Com base nas informações obtidas, não é possível diferenciar se a diminuição da derivada temporal da tensão é um fenômeno associado à plasticidade ou ao comportamento viscoso do material.

O aumento da tensão de cisalhamento também foi observado após o pico de tensão em taxas de deformação intermediárias ($\leq 1 \text{ s}^{-1}$ para tempo de repouso de 60 s e $\leq 0,316 \text{ s}^{-1}$ para 600 e 3.600 s). Respostas de tensões de cisalhamento como mostrado na Figura 27 – (c), onde o pico de tensão ocorre e a tensão diminui até atingir o regime permanente, só foram obtidas para algumas taxas de deformação: $\geq 3,16 \text{ s}^{-1}$ para o tempo de repouso de 60 s e $\geq 1 \text{ s}^{-1}$ para 600 e 3.600 s. Dessa forma foi possível classificar o comportamento das curvas apresentadas na Figura 29 – (i) em três categorias:

- A) O pico de tensão não ocorre e a tensão de cisalhamento cresce ao longo de todo o teste;
- B) A tensão de cisalhamento cresce após a ocorrência do pico de tensão;
- C) O pico de tensão ocorre e a tensão de cisalhamento diminui até o fim do teste.

A partir dessa classificação, a Figura 30 foi construída com o objetivo de apresentar os tempos de repouso e taxas de deformação em que os comportamentos foram observados. As linhas tracejadas e os pontos pretos apresentam as taxas de deformação e os tempos de repouso dos testes realizados. O comportamento A foi observado com maior frequência para as menores taxas de deformação e menores tempos de repouso, enquanto o comportamento C foi verificado com maior frequência para as maiores taxas de deformação e maiores tempos de repouso. Mesmo que o tempo de repouso tenha influência nos comportamentos observados, a influência da taxa de deformação é predominante.

Figura 30 - Comportamento dos resultados obtidos no teste de reinício de escoamento para os tempos de repouso e taxa de deformação. Os resultados foram classificados em três categorias, conforme pode ser observado pelas imagens em detalhe: A, B e C.



Fonte: Autora.

O aumento da tensão de cisalhamento, tanto para o comportamento A quanto B, foi observado para maiores taxas de deformação quando o tempo de repouso foi mais curto. Conforme apresentado na seção 2.1.3, para tempo de repouso mais curto em material tixotrópico, no início do teste o nível de estruturação é menor e, por consequência, a taxa de reestruturação é maior. Com maior taxa de reestruturação a

taxa de destruição foi superada mais facilmente, mesmo para maiores taxas de deformação.

Por fim, as tensões de cisalhamento medidas no fim do teste foram comparadas com os resultados obtidos na curva de escoamento para cada patamar de tensão. Como este estudo não é fundamental para a compreensão dos resultados do presente trabalho, essa análise é apresentada no Apêndice B.

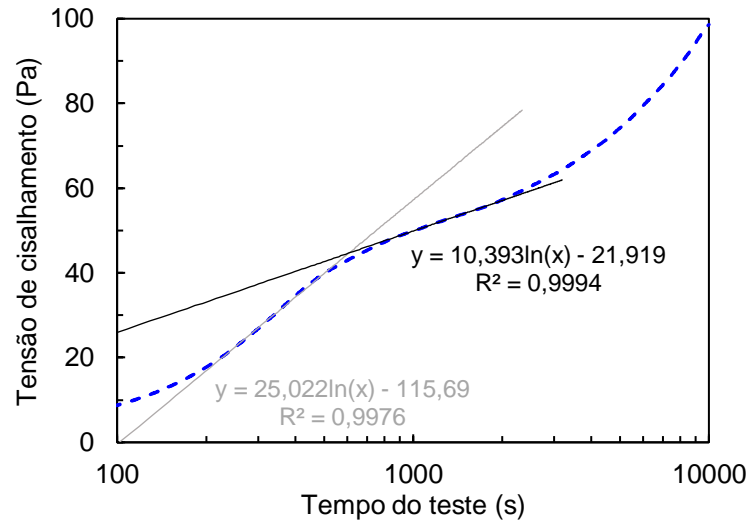
As seções 4.3.2 e 4.3.3 apresentam as tensões e deformações de pico, respectivamente, obtidas a partir do teste de reinício de escoamento.

4.3.2 Tensão de pico

As tensões de pico e as respectivas deformações de pico foram obtidas pela máxima tensão ao longo do tempo para os casos em que o pico ocorreu (Figura 29 – (i)). Para as menores taxas de deformação, em que os picos de tensão não foram observados (comportamento A apresentado na Figura 30), outra metodologia foi realizada. Essa metodologia já foi utilizada por outros autores para identificar a tensão limite de escoamento estática com testes de reinício de escoamento em materiais que não apresentam características tixotrópicas e o pico de tensões não ocorre (Dinkgreve *et al.*, 2016). Com o objetivo de identificar a região em que a mudança na variação da tensão ao longo do tempo acontece, duas retas tangentes foram ajustadas: antes e após a mudança de inclinação. Na Figura 31 os resultados temporais para taxa de deformação $0,001 \text{ s}^{-1}$ e 60 s de tempo de repouso são apresentados para exemplificar a metodologia utilizada. As retas ajustadas antes e após a mudança da inclinação podem ser observadas pelas linhas contínuas da Figura 31. A tensão de cisalhamento em que as retas se cruzam pode estar associada com o limite de escoamento do material (Dinkgreve *et al.*, 2016).

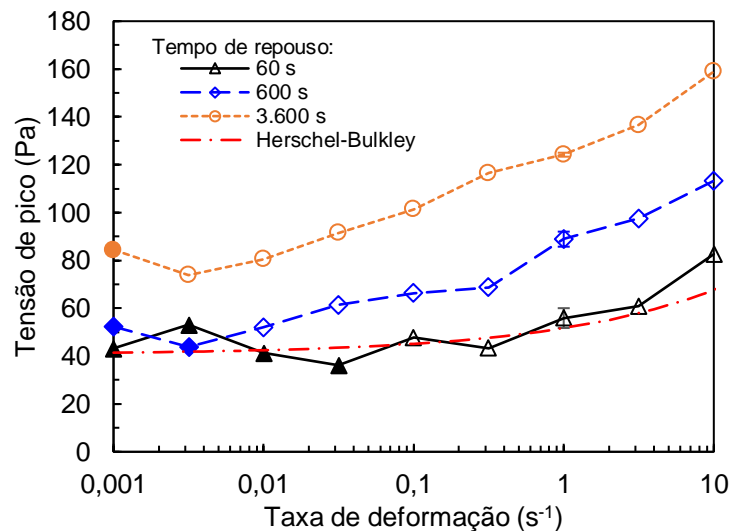
As tensões de pico são apresentadas na Figura 32 em função da taxa de deformação para os três tempos de repouso pelos símbolos vazios. Os símbolos cheios são as tensões em que a mudança na variação da tensão foi observada, mas o pico de tensões não ficou evidente, conforme a metodologia apresentada na Figura 31. O ajuste Herschel-Bulkley obtido para a curva de escoamento na seção 4.2 está apresentada pela linha traço-ponto vermelha. Três testes foram realizados para a taxa de deformação de 1 s^{-1} , e o desvio padrão é evidenciado pelas barras de erros.

Figura 31 - Tensão de cisalhamento em função do tempo do teste para taxa de deformação de $0,001 \text{ s}^{-1}$ e tempo de repouso de 600 s. As linhas contínuas foram ajustadas antes e após a mudança da inclinação dos resultados de tensão. O cruzamento entre as retas pode estar associado ao limite de escoamento do material.



Fonte: Autora.

Figura 32 - Os símbolos vazios apresentam as tensões de pico em função da taxa de deformação para os três tempos de repouso. Os símbolos cheios apresentam as tensões em que a mudança na variação da tensão foi observada. As barras de erro são o desvio padrão de três testes realizados para a taxa de deformação 1 s^{-1} . A linha traço e ponto vermelha é o ajuste Herschel-Bulkley da curva de escoamento.



Fonte: Autora.

As barras de erro para a taxa de deformação de 1 s^{-1} mostram o desvio padrão de três testes realizados e representam coeficientes de variação de 7,4, 3,5 e 0,7% para os tempos de repouso de 60, 600 e 3.600 s, respectivamente. A barra de erro diminuiu com o aumento do tempo de repouso, mostrando maior repetibilidade dos

resultados para os períodos de repouso mais longos. O maior coeficiente de variação (tempo de repouso de 60 s) está muito próximo ao valor do erro atribuído à metodologia utilizada no presente estudo, conforme apresentado na seção 4.1 (5,1%).

É interessante notar a concordância entre a curva de escoamento e os picos de tensão para o tempo de repouso de 60 s (linha traço e ponto e triângulos da Figura 32). A semelhança com os resultados em regime permanente evidencia que, com baixos tempos de repouso, resposta muito próxima à resposta do material desestruturado é observada. Já para os tempos de repouso de 600 e 3.600 s os valores de tensão de pico são maiores que os resultados de regime permanente, evidenciando a estruturação do material.

As tensões de pico aumentaram com o tempo de repouso, como já apresentado por vários autores (Alderman *et al.*, 1991; Derec *et al.*, 2003; Letwimolnun *et al.*, 2007; Rogers *et al.*, 2010; Divoux *et al.*, 2011; Amann *et al.*, 2013; Fernandes *et al.*, 2016; Skadsem *et al.*, 2019). O crescimento foi atribuído ao fato do material se tornar mais estruturado com o aumento do tempo de repouso. Para as taxas de deformação em que o pico ocorreu (símbolos vazios), as tensões de pico também aumentaram com a taxa de deformação (Nguyen e Boger, 1983; Derec *et al.*, 2003; Stokes e Telford, 2004; Bekkour *et al.*, 2005; Letwimolnun *et al.*, 2007; Rogers *et al.*, 2010; Amann *et al.*, 2013). Bonn *et al.* (2017) relatam diversos trabalhos experimentais e numéricos onde a tensão de pico foi reportada com o aumento exponencial ou logarítmico em relação a taxa de deformação imposta. Segundo os autores os parâmetros microestruturais que controlam as relações ainda não são claros, porém, recentes abordagens locais em testes de reinício do escoamento se mostraram ótima ferramenta para distinguir os diferentes tipos de materiais com TLE (Bonn *et al.*, 2017).

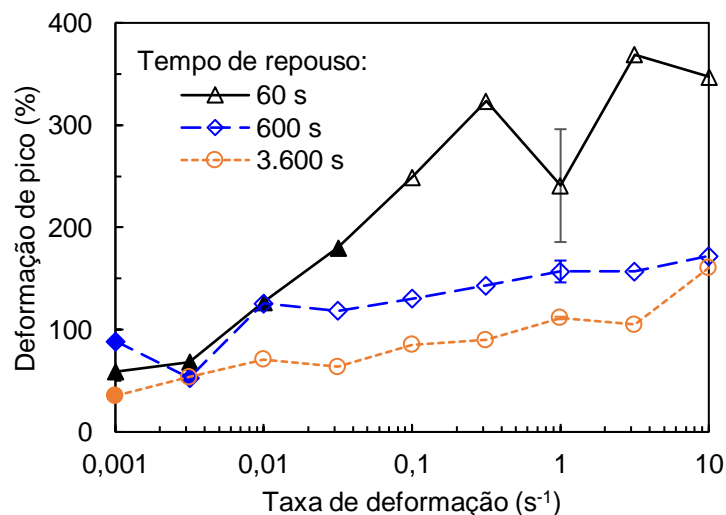
Para os três tempos de repouso foram observados mínimos de tensão de pico quando observados em função da taxa de deformação. Para 60 s o ponto mínimo ocorreu para taxa de deformação de $0,0316 \text{ s}^{-1}$. Já para os tempos de repouso de 600 e 3.600 s o ponto mínimo ocorreu em $0,00316 \text{ s}^{-1}$. Cabe lembrar que o ponto mínimo de tensões também foi observado nos resultados de regime permanente obtidos na curva de escoamento. Porém, para a curva de escoamento a taxa crítica onde o mínimo de tensão ocorreu foi de $0,316 \text{ s}^{-1}$. Para o reinício de escoamento, os valores de mínimo definiram a região dos limiares de onde os picos de tensão ocorreram ou não, o que pode ser observado na Figura 32 como a mudança dos símbolos cheios para os símbolos não preenchidos. Para baixas taxas de deformação, a não

ocorrência dos picos de tensão evidenciou que a taxa de desestruturação, devido ao cisalhamento, é baixa quando comparada a reestruturação. Conforme a taxa de deformação foi aumentada verificou-se a transição para a região em que os picos de tensão aconteceram, evidenciando a quebra da estrutura, ou ao menos de parte da estrutura que propiciava elasticidade ao material. De acordo com Pignon *et al.* (1996) e Wei *et al.* (2019), na quebra da estrutura, imediatamente após a ocorrência do pico de tensões, pode-se observar macroscopicamente a formação das bandas de cisalhamento, onde o escoamento acontece em uma camada ao longo do espaçamento entre as placas.

4.3.3 Deformação de pico

A Figura 33 apresenta as deformações de pico em função da taxa de deformação imposta para os três tempos de repouso avaliados. Os símbolos cheios representam a respectiva deformação para a tensão crítica obtida pela mudança da inclinação dos resultados de tensão.

Figura 33 - Os símbolos cheios apresentam as deformações de pico em função da taxa de deformação para três tempos de repouso. Os símbolos cheios apresentam a respectiva deformação em que a mudança da variação da tensão foi observada. As barras de erro mostram o desvio padrão de três testes realizados para a taxa de deformação 1 s^{-1} .



Fonte: Autora.

Os coeficientes de variação para a taxa de deformação 1 s^{-1} são 22,9, 6,8 e 1,1% para os tempos de repouso de 60, 600 e 3.600 s, respectivamente. Assim como obtido para as tensões, o coeficiente de variação também diminuiu com o aumento do

tempo de repouso. No entanto, os coeficientes de variação para as deformações são maiores que para as tensões. Os maiores coeficientes de variação para os menores tempos de repouso podem estar relacionados à maior taxa de reestruturação no início do teste, em que pequenas variações das amostras se mostraram mais sensíveis às deformações de pico medidas.

Quando taxas de deformação muito baixas são impostas, o tempo necessário para que se atinja a tensão de pico ou de mudança de inclinação acaba sendo muito longo, o que faz com que a influência do tempo de repouso não fique tão clara nos resultados de deformação crítica à baixas taxas de deformação.

Com exceção dos pontos para as menores taxas de deformação, a deformação de pico diminuiu com o aumento do tempo de repouso, ou seja, a maior estruturação (observada pelo aumento das tensões de pico para maiores tempos de repouso) fez com que o material se torne mais frágil. É possível que o comportamento ocorra devido a menor mobilidade das partículas pela estruturação formada durante o tempo de repouso. No trabalho de Fernandes *et al.* (2016) o aumento do tempo de repouso, de 10 a 4.500 s, diminuiu as deformações de pico de 200% a 30% para fluido de perfuração a base óleo. Menores deformação de pico também foram observadas por Liu *et al.* (2018) em petróleo parafínico quando a temperatura do teste foi diminuída. Portanto, sugere-se que o aumento do tempo de repouso influencia a γ_p assim como a diminuição da temperatura do teste, uma vez que a origem dos dois fenômenos é a mesma: a redução na mobilidade das partículas devido ao aumento do número de ligações. Por fim, Skadsem *et al.* (2019) observaram deformações de pico constantes, com valores na ordem de 100%, quando tempos de repouso de 20 s a 1.800 s foram testados em fluidos de perfuração à base óleo e água.

De forma geral, as deformações de pico aumentaram com a taxa de deformação, conforme apresentado por outros autores (Carrier e Petekidis, 2009; Rogers *et al.*, 2010; Divoux *et al.*, 2011; Fernandes *et al.*, 2017a). Já Stokes e Telford (2004), Hou (2012) e Tarcha *et al.* (2015) obtiveram resultados de deformações de pico constantes para diferentes taxas de deformação impostas, o primeiro para gel estruturado e os dois últimos para petróleo parafínico. Andrade *et al.* (2016) também obtiveram deformação de pico constante da ordem de 45% para taxas de deformação que variaram de 5 a 50 s⁻¹ para fluido de perfuração a base óleo.

4.4 Teste de Fluência

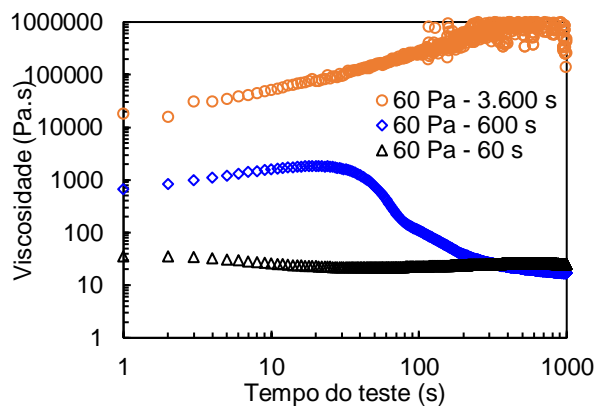
O teste de fluência consiste em impor patamares de tensão de cisalhamento no material durante determinado intervalo de tempo. O objetivo do teste de fluência é verificar qual a magnitude da tensão de cisalhamento necessária para que o material escoe, tal tensão está associada à TLE (Coussot *et al.*, 2002a; Da Cruz *et al.*, 2002; Møller *et al.*, 2006; Mewis e Wagner, 2012; Bonn *et al.*, 2017). Apresentando os resultados de viscosidade aparente em função do tempo, observa-se o comportamento chamado de bifurcação de viscosidades (Coussot *et al.*, 2002a; Da Cruz *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2018). Para baixas tensões de cisalhamento a viscosidade aparente aumenta continuamente com o tempo do teste. Os altos valores de viscosidade são calculados quando a tensão e deformação são proporcionais, o que evidencia o comportamento predominantemente elástico. Para altas tensões de cisalhamento, a viscosidade tende para valor finito, caracterizando o comportamento predominantemente viscoso. A transição entre os estados predominantemente elástico e viscoso também pode ser avaliada a partir dos resultados de taxa de deformação (Fernandes *et al.*, 2017a). Para o comportamento predominantemente viscoso o material responde com taxa de deformação constante. Já para o comportamento predominantemente elástico a deformação é constante, logo, a taxa de deformação é nula. A tensão de cisalhamento de transição entre os comportamentos predominantemente elástico e viscoso é chamada de tensão bifurcação de viscosidades τ_{BV} .

Os patamares de tensão de cisalhamento foram impostos em suspensões de bentonita durante 1.000 s após tempos de repouso de 60, 600 e 3.600 s. É importante citar que o comportamento observado no material depende da duração do patamar de tensão (Da Cruz *et al.*, 2002). Mais especificamente, quanto maior a tensão de cisalhamento imposta, menor o tempo necessário para o material escoar (Møller *et al.*, 2009b; Bonn *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2018). No presente trabalho o tempo de duração do patamar foi de 1.000 s, assim como o tempo utilizado para os patamares de taxa de deformação no teste de curva de escoamento (seção 0), patamares de taxa de deformação no teste de reinício de escoamento (seção 4.3) e tempo para recuperação da deformação no teste de recuperação (seção 4.6).

O patamar de tensão de 60 Pa foi aplicado no material para os três tempos de repouso avaliados. A viscosidade em função do tempo do teste está apresentada para

os três tempos de repouso na Figura 34. É interessante notar que a viscosidade no início do teste aumenta significativamente com o aumento do tempo de repouso, o que condiz com a maior estruturação do material. As viscosidades medidas no início dos patamares de tensão foram de 35, 654 e 18.018 Pa.s para os tempos de repouso de 60, 600 e 3.600 s, respectivamente. Para 60 s de repouso a viscosidade se manteve praticamente constante até o fim do teste, ou seja, o material se manteve escoando com viscosidade da ordem de 35 Pa.s. Para o tempo de repouso de 600 s, a viscosidade cresceu nos primeiros instante de tempo do teste, até atingir o valor máximo em aproximadamente 30 s, e, após, a tensão de 60 Pa foi suficiente para quebrar a estrutura do material. Com a quebra da estrutura a viscosidade diminuiu e o material escoou com viscosidade próxima à obtida para o tempo de repouso de 60 s. Já para o tempo de repouso de 3.600 s, a viscosidade que já era a maior no início do teste continuou aumentando ao longo do tempo, indicando que a tensão de 60 Pa não foi suficiente para quebrar a estrutura do material durante 1.000 s.

Figura 34 - Viscosidade aparente em função do tempo do teste para patamares de tensão de cisalhamento de 60 Pa e tempos de repouso de 60, 600 e 3.600 s.

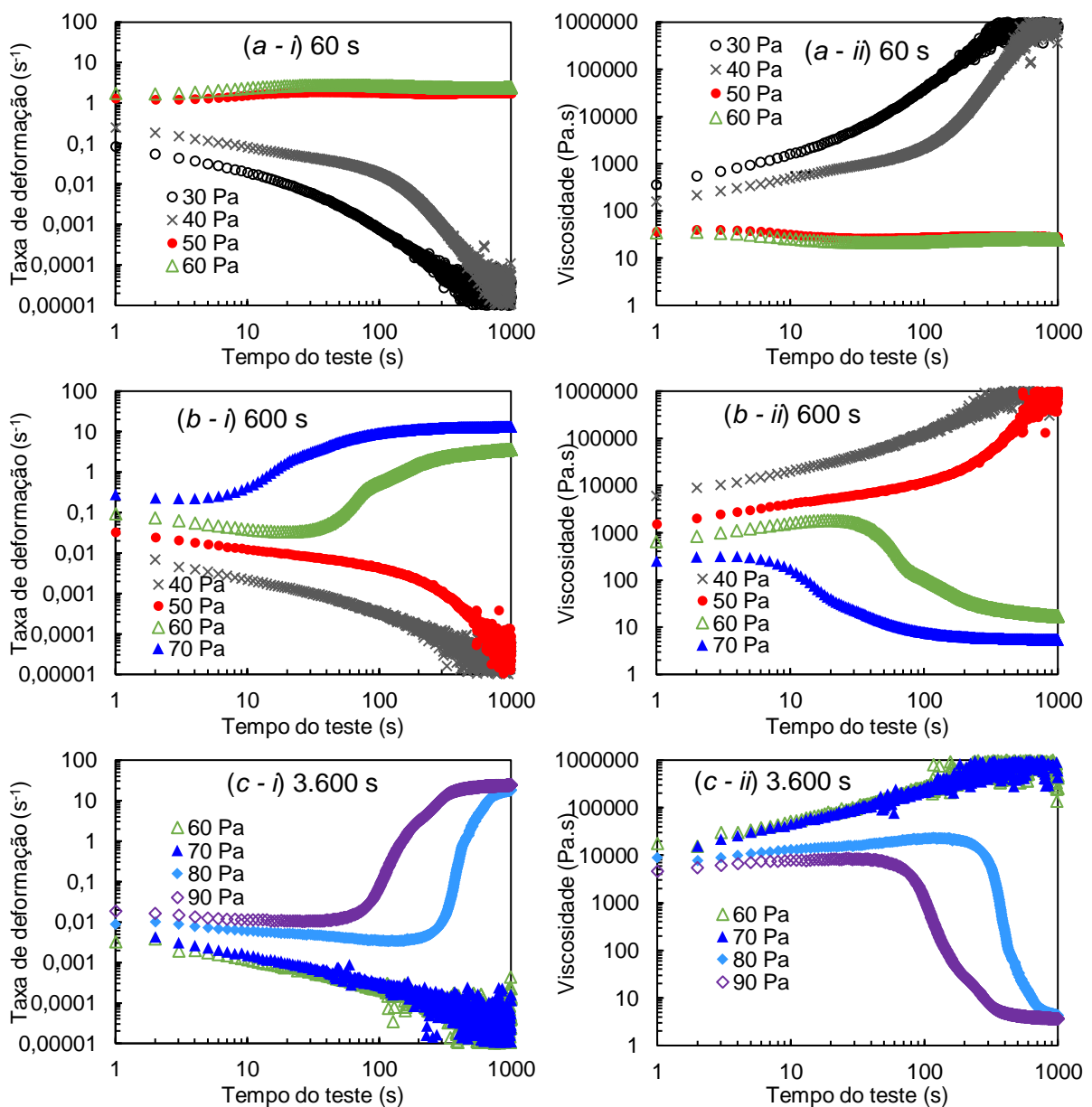


Fonte: Autora.

Os resultados de taxa de deformação (*i*) e de viscosidade (*ii*) são apresentados em função do tempo na Figura 35 para todos os patamares de tensão de cisalhamento. As Figura 35 - (a) apresentam os resultados de 60 s de tempo de repouso, (b) de 600 s e (c) 3.600 s. Foi considerado que para valores de taxa de deformação menores que $0,001 \text{ s}^{-1}$ o material não escoou. Dessa maneira, para o tempo de repouso de 60 s a bifurcação de viscosidades foi observada para tensões de cisalhamento entre 40 e 50 Pa, como mostrado na Figura 35 - (a – *ii*). Para 600 s

de repouso a bifurcação foi observada entre 50 e 60 Pa (*b - ii*) e, para 3.600 s de tempo de repouso para tensões entre 70 e 80 Pa (*c - ii*). Os testes para as tensões de bifurcação de viscosidades foram repetidos e comportamentos análogos foram observados em todas as condições. A tensão de bifurcação de viscosidades aumenta com o tempo de repouso (Da Cruz *et al.*, 2002). A τ_{BV} é associada a TLE estática e os resultados obtidos nessa seção são comparados com os demais resultados críticos de tensões na seção 4.7.

Figura 35 - Taxas de deformação (*i*) e viscosidades aparente (*ii*) em função do tempo do teste para patamares de tensão de cisalhamento, apresentados nas legendas. Os patamares foram impostos após tempos de repouso de (a) 60 s, (b) 600 s e, (c) 3.600 s.



Fonte: Autora.

Os valores de taxa de deformação no fim dos patamares de tensão de cisalhamento foram comparados com os resultados obtidos na curva de escoamento. Para os dois testes os patamares, de tensão e de taxa de deformação para testes de fluência e curva de escoamento, respectivamente, o tempo de duração foi de 1.000 s, apresentando o comportamento em estado estacionário. A comparação no regime permanente da curva de escoamento e fluência não é essencial para a compreensão dos resultados apresentados nessa seção, portanto, foram apresentados no Apêndice B.

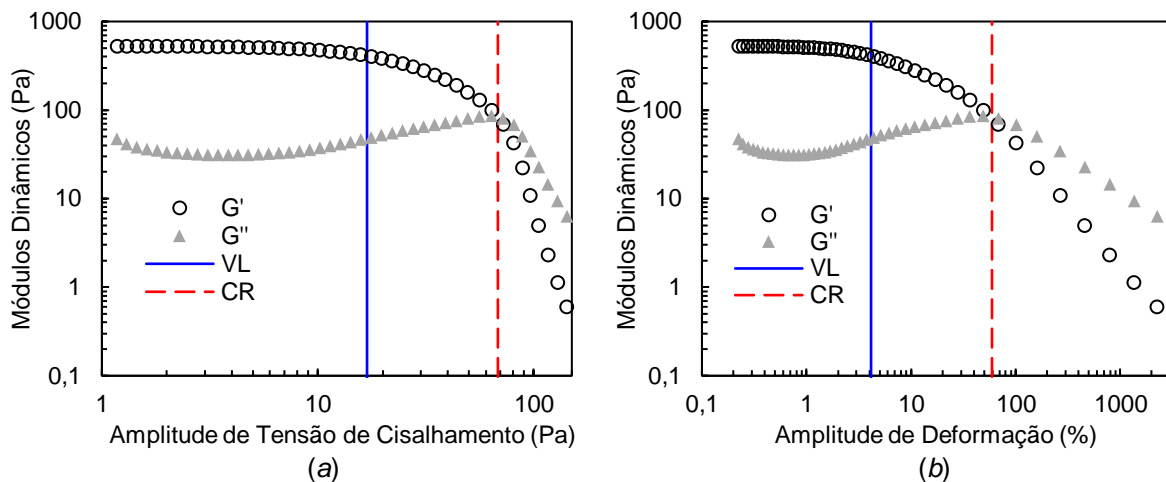
4.5 Teste de Varredura Oscilatória de Amplitude de Tensões

Os testes de varredura oscilatória foram realizados com amplitudes de tensões de cisalhamento variando logaritmicamente de 1 a 200 Pa, com 250 ciclos realizados em cada teste. Foram avaliadas frequências de 0,0316, 0,1, 0,316, 1, 3,16 e 10 Hz para compreender os efeitos da escala temporal nas respostas oscilatórias não lineares (Liu *et al.*, 2018). A mínima frequência testada foi definida pela limitação de tempo do teste (seção 3.2.3). Já a frequência máxima é limitação do equipamento utilizado. O efeito do tempo de repouso também foi avaliado para 60, 600 e 3.600 s.

Ao aplicar amplitudes de tensões que aumentam com o tempo, o material é sujeito a diferentes regimes de escoamento. Para baixas amplitudes de tensões o teste é usualmente definido como SAOS (do inglês *Small Amplitude Oscillatory Shear* – Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes) e o material deve apresentar comportamento dentro da região de viscoelasticidade linear. Conforme a amplitude de tensão aumenta, o material atinge a região de viscoelasticidade não linear, e o teste passa a ser classificado como MAOS (do inglês *Medium Amplitude Oscillatory Shear* – Cisalhamento Oscilatório de Médias Amplitudes) e posteriormente como LAOS (do inglês *Large Amplitude Oscillatory Shear* – Cisalhamento Oscilatório de Grandes Amplitudes). Materiais complexos que apresentam propriedades semelhantes para a região de viscoelasticidade linear podem apresentar diferentes propriedades na região de viscoelasticidade não linear (Hyun *et al.*, 2011). Segundo Hyun *et al.* (2011), a caracterização da viscoelasticidade não linear fornece muito mais informações para distinguir as diferenças estruturais entre materiais do que a viscoelasticidade linear. Portanto, no presente trabalho os testes oscilatórios consistiram em varrer as regiões

de viscoelasticidade linear e não linear, de modo a se observar todo o espectro de tensões e deformações em suspensões de bentonita.

Figura 36 - Módulos dinâmicos em função da amplitude de tensão (a) e da amplitude de deformação (b) para o teste oscilatório de varredura de tensões com 600 s de tempo de repouso e frequência de 1 Hz. As linhas contínuas indicam a tensão (a) e a deformação (b) limite de viscoelasticidade linear e as linhas tracejadas a tensão (a) e a deformação (b) de cruzamento dos módulos dinâmicos.



Fonte: Autora.

A Figura 36 apresenta os resultados dos módulos dinâmicos obtidos para o teste de varredura oscilatória com frequência 1 Hz e tempo de repouso de 600 s. Na Figura 36 – (a) os módulos dinâmicos estão apresentados em função da amplitude de tensão de cisalhamento imposta e, na Figura 36 – (b) em função da amplitude de deformação medida. Observou-se que os módulos de armazenamento e de dissipação apresentam valores constantes para as menores amplitudes, evidenciando o comportamento dentro da região de viscoelasticidade linear. O módulo de armazenamento, relacionado com a parcela elástica do comportamento, apresenta valores maiores que o módulo de dissipação, associado com o comportamento viscoso. Com o aumento da amplitude de tensão, o comportamento do material sai da região de viscoelasticidade linear: o módulo de armazenamento diminui e o módulo de dissipação aumenta até que atingem o mesmo valor no ponto crítico, denominado de ponto de cruzamento, avaliado na seção 4.5.1. Para maiores amplitudes, o módulo de dissipação é maior que o módulo de armazenamento, evidenciando a predominância da característica viscosa do material. Após o cruzamento dos módulos dinâmicos, os valores dos dois módulos decrescem até a maior amplitude testada,

sendo G' com menor inclinação que G'' (Liu *et al.*, 2018), mostrando a desestruturação do material. Os resultados dos módulos dinâmicos para as outras frequências e tempos de repouso avaliados estão apresentadas no Apêndice C.

Hyun *et al.* (2011) classificaram o comportamento dos módulos dinâmicos observado na suspensão de bentonita como do tipo III: caracterizado pelo máximo local em G'' . Essa característica é comum a materiais vítreos onde os parâmetros que modelam o comportamento que estão relacionados a taxa de estruturação e de desestruturação são positivos, mas o parâmetro de estruturação é menor que o de desestruturação. Dessa maneira os termos de estruturação e desestruturação aumentam com a amplitude, com taxa de desestruturação aumentando mais rapidamente que a de estruturação. Assim, o máximo local de G'' pode ser considerado decorrente do equilíbrio entre a formação e a destruição das junções da rede da microestrutura do material. Porém, a causa do máximo local de G'' depende da classe de material vítreo, assunto abordado em maiores detalhes por Hyun *et al.* (2011).

Dois pontos críticos foram obtidos em cada teste de varredura oscilatória: limite de viscoelasticidade linear e o ponto de cruzamento dos módulos dinâmicos. A tensão de cruzamento τ_{CR} e deformação de cruzamento γ_{CR} estão apresentadas pelas linhas tracejadas vermelhas da Figura 36 - (a) e (b), respectivamente. Os resultados do ponto de cruzamento em função das frequências e dos tempos de repouso estão apresentados na seção 4.5.1. Já o limite de viscoelasticidade linear foi obtido através da análise da resposta temporal da deformação, e está apresentado na seção 4.5.2. A tensão limite de viscoelasticidade linear τ^{VL} e deformação limite de viscoelasticidade linear γ^{VL} estão apresentadas pelas linhas contínuas azuis da Figura 36 - (a) e (b), respectivamente. As tensões e deformações críticas avaliadas são apresentadas em duas seções, onde 4.5.1 trata do ponto de cruzamento e 4.5.2 do limite de viscoelasticidade linear. Por fim, a seção 4.5.3 apresenta as principais conclusões sobre os pontos críticos obtidos no teste de varredura oscilatória.

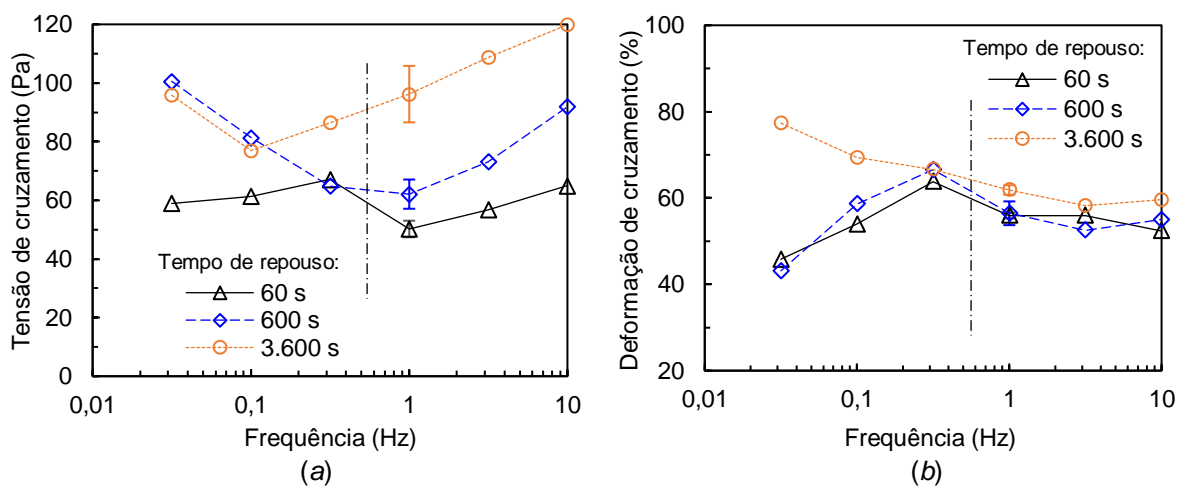
4.5.1 Cruzamento dos módulos dinâmicos

O ponto de cruzamento dos módulos dinâmicos foi obtido por diversos autores para avaliar a transição dos regimes de comportamento predominantemente elástico para viscoso (Rouyer *et al.* 2005; Carrier e Petekidis, 2009; Tarcha *et al.*, 2015;

Andrade *et al.*, 2015; Dinkgreve *et al.*, 2016; Bonn *et al.*, 2017; Fernandes *et al.*, 2017a; Liu *et al.*, 2018). As tensões e deformações de cruzamento são obtidas com facilidade a partir dos resultados dos módulos dinâmicos (Dinkgreve *et al.*, 2016; Fernandes *et al.*, 2017a). Porém, na amplitude de tensão em que o cruzamento acontece o material se encontra na região de viscoelasticidade não linear, o que contradiz com a própria definição dos módulos dinâmicos, que são determinados para a região linear. Portanto, o uso do cruzamento como estimativa do limite de escoamento deve ser feito com cautela (Fernandes *et al.*, 2017a).

As tensões e deformações de cruzamento estão apresentadas em função da frequência nas Figura 37 – (a) e (b), respectivamente, para os três tempos de repouso. Os resultados para a frequência de 1 Hz apresentam a barra de erros que é o desvio padrão obtido para a triplicata.

Figura 37 - Tensões (a) e deformações (b) de cruzamento em função da frequência para os três tempos de repouso avaliados. A linha traço e ponto divide o gráfico em duas regiões nas quais diferentes tendências foram observadas.



Fonte: Autora.

As tensões de cruzamento apresentaram tendência clara para frequências entre 1 e 10 Hz (a direita da linha traço e ponto da Figura 37 – (a)). A τ_{CR} aumenta com o tempo de repouso, assim como obtido por Andrade *et al.* (2015) para petróleo parafínico. A τ_{CR} também aumenta com a frequência imposta, como obtido por Fernandes *et al.* (2017a) para gel de cabelo e por Liu *et al.* (2018) para petróleo parafínico. Diferentemente do comportamento observado, Rouyer *et al.* (2005) estudaram espuma aquosa e concluíram que a τ_{CR} é independente da frequência. Já

Chang *et al.* (1998) observaram τ_{CR} menores para o aumento da frequência em petróleo parafínico. O aumento das τ_{CR} é coerente com o maior tempo de repouso, já que permite maior reestruturação do material. Por fim, o material demora mais ciclos para reagir a imposição da carga quando as maiores frequências são impostas, resultando nas maiores τ_{CR} .

Para as frequências menores que 1 Hz (a esquerda da linha traço e ponto da Figura 37 – (a)), comportamentos semelhantes não foram observados e nenhuma tendência clara foi observada nas τ_{CR} . Quanto mais baixas as frequências aplicadas, com o número de ciclos fixados, maior o tempo de duração do teste. A maior duração de cada ciclo permite a reestruturação do material enquanto são impostas baixas amplitudes de tensões. Ainda, para as menores frequências, o material pode se estruturar e desestruturar dentro do mesmo ciclo, o que não ocorre com as maiores frequências devido a pequena duração do ciclo. Sugere-se que as varreduras oscilatórias sejam realizadas com tempo do teste fixo e que o número de ciclos seja variado. Dessa maneira é possível isolar o efeito do tempo do teste, mesmo que, o efeito do número de ciclos fique evidente.

As deformações de cruzamento também apresentaram comportamento comum para frequências entre 1 e 10 Hz (a direita da linha traço e ponto da Figura 37 – (b)): γ_{CR} independentes da frequência. Esse comportamento também foi observado por Tarcha *et al.* (2015) e Liu *et al.* (2018) para petróleo parafínico, por Fernandes *et al.* (2017a) para gel de cabelo e por Carrier e Petekidis (2009) para coloides de núcleo macio e termossensíveis suspensos em água com fração de volume efetivo de 1,29. Carrier e Petekidis (2009) também concluíram que as γ_{CR} foram influenciadas pela frequência para coloides de núcleo macio e termossensíveis suspensos em água com fração de volume efetivo de 0,77, comportamento diferente do obtido no presente trabalho.

Já a influência do tempo de repouso nas γ_{CR} se mostrou pouco significativa. Nenhum trabalho foi encontrado na literatura em que a γ_{CR} foi avaliada para diferentes tempos de repouso. Os valores médios das deformações de cruzamento para frequências entre 1 e 10 Hz são de 55, 55 e 60% para os tempos de repouso de 60, 600 e 3.600 s, respectivamente. Portanto, o aumento do tempo de repouso de 60 para 600 s não modificou o resultado de γ_{CR} , e, para o tempo de repouso de 3.600 s a γ_{CR} foi pouco variada.

A Tabela 3 apresenta o resumo da influência do tempo de repouso e da frequência nas tensões e deformações de cruzamento. Os trabalhos da literatura que observaram o mesmo comportamento ou comportamento distinto também são apresentados.

Tabela 3 - Influência do tempo de repouso e frequência na tensão e deformação de cruzamento.

Característica avaliada	Comportamento observado	Influência	Referências com mesmo comportamento	Referências com comportamento diferente
Tensão de cruzamento τ_{CR}	aumenta com o	Tempo de repouso	Andrade <i>et al.</i> (2015)	-
	aumenta com a	Frequência $1 < \omega < 10$ Hz	Fernandes <i>et al.</i> (2017a) Liu <i>et al.</i> (2018)	Rouyer <i>et al.</i> (2005) Chang <i>et al.</i> (1998)
Deformação de cruzamento γ_{CR}	Independente do	Tempo de repouso	-	-
	independe da	Frequência $1 < \omega < 10$ Hz	Tarcha <i>et al.</i> (2015) Fernandes <i>et al.</i> (2017a) Liu <i>et al.</i> (2018) Carrier e Petekidis (2009)	Carrier e Petekidis (2009)

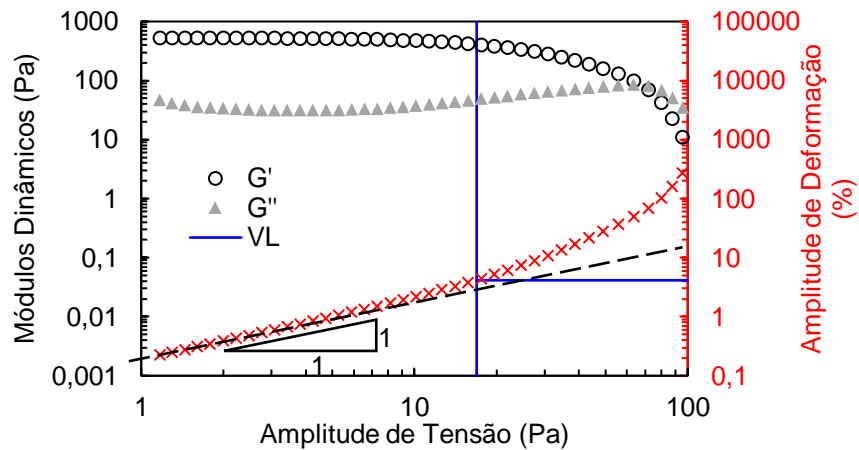
4.5.2 Limite de viscoelasticidade linear

Na Figura 38 os módulos dinâmicos são apresentados em função da amplitude de tensão para frequência de 1 Hz e tempo de repouso de 600 s, assim como apresentado na Figura 36 – (a). A amplitude de deformação é apresentada em vermelho no eixo secundário da Figura 38. A tensão e a deformação limites de viscoelasticidade linear foram obtidas a partir da análise de Fourier e estão apresentadas pelas linhas contínuas azuis na Figura 38.

É interessante notar que o método quantitativo a partir da transformada de Fourier utilizado no presente trabalho indica que o limite de viscoelasticidade linear ocorre logo depois da região em que as amplitudes de tensão e de deformação deixam de apresentar comportamento puramente elástico (reta com coeficiente angular unitário), o que pode ser observado pelo afastamento dos pontos com a linha tracejada. Isso explica por que os valores do limite de viscoelasticidade linear não dependem da frequência imposta, conforme reportado por Fernandes *et al.* (2017a). Se o comportamento do material é predominantemente elástico quando submetido a tensões próximas ao limite de viscoelasticidade linear, é esperado que a resposta seja independente da frequência nessa região. Porém, essa conclusão não é válida para

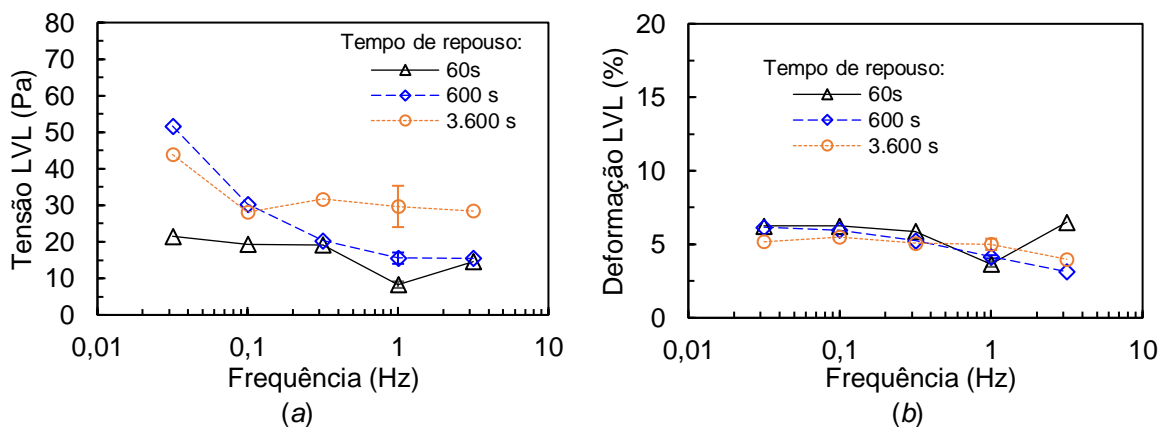
todos os tempos de repouso quando o material dependente do tempo é utilizado, conforme será discutido a seguir.

Figura 38 - Módulos dinâmicos (eixo principal) e amplitude de deformação (eixo secundário) em função da amplitude de tensão para frequência de 1 Hz e tempo de repouso de 600 s. As linhas contínuas indicam a tensão limite de viscoelasticidade linear e a respectiva deformação limite de viscoelasticidade linear. A linha tracejada evidencia a região de viscoelasticidade linear pela linearidade das amplitudes de deformações.



Fonte: Autora.

Figura 39 - (a) Tensões e (b) deformações limite de viscoelasticidade linear em função da frequência imposta para três tempos de repouso. As barras de erros para a frequência de 1 Hz são o desvio padrão da triplicata.



Fonte: Autora.

As tensões e deformações limites de viscoelasticidade linear foram obtidas para frequências de 0,0316 a 3,16 Hz e tempos de repouso de 60, 600 e 3.600 s. Os resultados estão apresentados em função da frequência nas Figura 39 – (a) e (b). Para a frequência de 1 Hz as barras de erros são o desvio padrão da triplicata. Os

testes para 10 Hz foram realizados, porém, devido à alta frequência imposta, o limite de viscoelasticidade linear já havia sido atingido no primeiro ponto obtido no teste e, portanto, não pôde ser avaliado.

As tensões limite de viscoelasticidade linear, mostradas na Figura 39 – (a), apresentam influência do tempo de repouso e da frequência impostos no teste. Foram obtidos valores médios das τ^{VL} de 16,6 Pa para o tempo de repouso de 60 s, 26,7 Pa para 600 s e, 32,4 Pa para 3.600 s. Ou seja, as τ^{VL} aumentaram com o tempo de repouso, o que condiz com o aumento do módulo elástico para maiores tempos de repouso. Ao observar a influência da frequência, as maiores τ^{VL} foram obtidas para as menores frequências aplicadas. É suposto que devido ao tempo de duração do teste ter sido maior para as baixas frequências, o material se reestruturou durante a aplicação das menores amplitudes de tensões, resultando em maiores valores de τ^{VL} . Assim como já sugerido na seção 4.5.1, a reestruturação do material aumenta o módulo de elasticidade, e portanto, faz com que o material se comporte de forma mais rígida. Isso, por sua vez, induz o aumento da tensão limite de viscoelasticidade linear quando menores frequências são impostas, principalmente nos menores tempos de repouso (por exemplo, 60 s na Figura 39). A reestruturação devido a tixotropia do material justifica o resultado do presente trabalho diferente de Chang *et al.* (1998) e Fernandes *et al.* (2017a), os quais obtiveram valores de τ^{VL} independentes da frequência aplicada.

Conforme apresentado na seção 2.1.2, as γ^{VL} foram ditas constantes para polímeros (Bird *et al.*, 1987) e valores entre 50 e 100% foram obtidos (Macosko, 1994). Hyun *et al.* (2011) afirmaram que a γ^{VL} apresenta valores entre 1 e 10 % para polímeros fundidos e soluções poliméricas e limitado em deformações menores que 1% para emulsões e suspensões. Fernandes (2016) concluiu que em geral, valores inferiores que 100% são obtidos para materiais puramente viscoelásticos. Por fim, Liu *et al.* (2018), em trabalho recente, obtiveram γ^{VL} de 0,8% para petróleo parafínico. As deformações limite de viscoelasticidade linear apresentadas na Figura 39 – (b) variaram de 3,1 a 6,5%, valor dentro da faixa de valores de γ^{VL} obtidos em outros trabalhos.

Os resultados de γ^{VL} não apresentaram nenhuma tendência de influência da frequência e do tempo de repouso, o que pode ser observado na Figura 39 – (b), onde os resultados se sobrepõem quando observados do ponto de vista das duas variáveis

avaliadas. Para verificar a independência das γ^{VL} com a frequência e o tempo de repouso realizou-se duas análises de variância (ANOVA – do inglês *Analysis of Variance*) utilizando confiabilidade de 95% (Levine *et al.*, 2000; Salkind e Rasmussen, 2007; Montgomery, 2012; Fernandes *et al.*, 2017b;). Nessa análise foi verificado se os valores médios eram estatisticamente iguais ou diferentes entre si, quando agrupados em frequências ou em tempos de repouso. Essa análise estatística exibe como resposta valores de F e $F_{crítico}$. Para $F_{crítico}$ maior que o valor F diz-se que as médias são estatisticamente iguais, e, para $F_{crítico}$ menor que F, ao menos uma média é estatisticamente diferente das demais. Os valores de F e $F_{crítico}$ quando analisada a influência das duas variáveis avaliadas estão apresentados na Tabela 4. Os dois valores de $F_{crítico}$ são maiores que F, indicando que as γ^{VL} são estatisticamente iguais quando se verifica a influência do tempo de repouso e das frequências, demonstrando a independência dessas duas variáveis.

Tabela 4 - Valores estatísticos obtidos pela ANOVA indicando se as médias são estatisticamente iguais ou diferentes quando diferentes variáveis são avaliadas

Variável avaliada	F	$F_{crítico}$	Estatisticamente
Tempo repouso	0,88	3,89	iguais
Frequências	2,03	3,48	iguais

A Tabela 5 apresenta o resumo da influência do tempo de repouso e da frequência nas tensões e deformações limite de viscoelasticidade linear obtidas a partir de testes oscilatórios. Os trabalhos da literatura que observaram o mesmo comportamento ou comportamento distinto também são apresentados.

Tabela 5 - Influência do tempo de repouso e frequência na tensão e deformação limite de viscoelasticidade linear

Característica avaliada	Comportamento observado	Influência	Referências com mesmo comportamento	Referência com comportamento diferente
Tensão limite de viscoelasticidade linear τ^{VL}	aumenta com o	Tempo de repouso	-	-
	diminui com a	Frequência	-	Fernandes <i>et al.</i> (2017a) Liu <i>et al.</i> (2018) Chang <i>et al.</i> (1998) Obs: diferença atribuída a tixotropia do material
Deformação limite de viscoelasticidade linear γ^{VL}	independe do	Tempo de repouso	-	-
	independe da	Frequência	Fernandes <i>et al.</i> (2017a) Liu <i>et al.</i> (2018) Chang <i>et al.</i> (1998)	-

4.5.3 Síntese da Seção

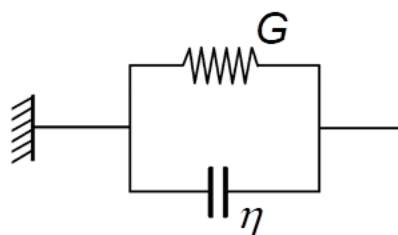
Foram obtidos maiores valores de tensões para as menores frequências, tanto para o limite de viscoelasticidade linear quanto para o cruzamento dos módulos dinâmicos. Foi sugerido que os maiores valores são resultado da reestruturação do material quando as menores frequências são impostas, devido ao maior tempo de duração do teste.

Os resultados de deformação de cruzamento e de limite de viscoelasticidade linear não apresentaram influência da frequência, como já apresentada por outros autores, e do tempo de repouso, que é contribuição importante do presente trabalho, conforme resumido nas Tabela 3 e Tabela 5. Dessa forma, a independência das deformações críticas com as variáveis avaliadas no presente trabalho confirmam a hipótese proposta por Liu *et al.* (2018), que sugerem que o processo de escoamento é melhor determinado por deformações do que por tensões críticas.

4.6 Teste de Recuperação

Assim como os demais testes reológicos, os testes de recuperação também foram realizados após diferentes tempos de repouso. O comportamento do material foi observado durante 1.000 s após a imposição do patamar de deformação γ_p . Dessa maneira foi possível medir as tensões de cisalhamento e deformações a partir das quais o material não foi capaz de recuperar a sua forma original (Fernandes *et al.*, 2017a). Essas tensões e deformações estão associadas com a transição entre o estado predominantemente elástico para o plástico. No estado predominantemente elástico o material é capaz de recuperar totalmente a forma original quando a solicitação mecânica é removida. Já no estado plástico, o material não retorna a sua forma original devido as partículas que compõe a rede estrutural se moverem com a carga aplicada, não sendo mais capazes de retornar à posição anterior quando a carga é removida. É importante dizer que a recuperação do material pode não ser instantânea (Hyun *et al.*, 2011). Isto é, quando tensões e ou deformações menores que o limite de escoamento são impostas no material o comportamento pode ser de sólido viscoelástico, como o sólido viscoelástico Kelvin-Voight, por exemplo, apresentado esquematicamente na Figura 40. O tempo de recuperação em sólidos viscoelásticos de Kelvin-Voight depende da razão entre a viscosidade do elemento fluido η e o módulo de elasticidade G do elemento elástico.

Figura 40 - Representação do modelo de Kelvin-Voight pela associação em paralelo de mola, que representa o comportamento elástico com módulo de elasticidade G , e, de amortecedor, que representa o comportamento viscoso com viscosidade η .



Fonte: Autora.

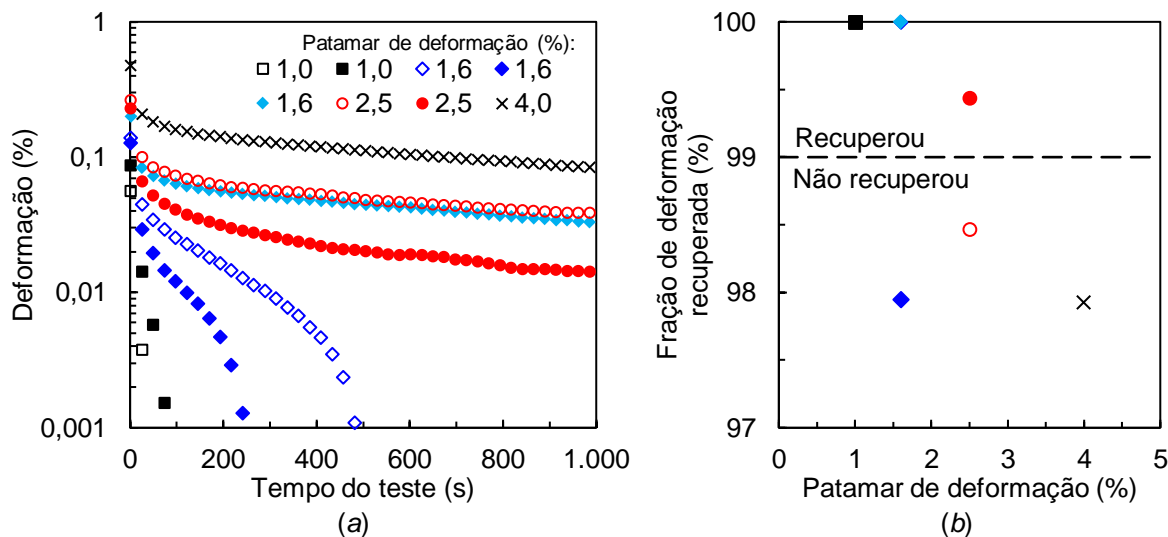
Portanto, as tensões e deformações para as quais o material não recupera sua forma original em determinado tempo foram denominadas de transição elastoplástica. Esses valores de tensão e deformação não estão associados com o limite de escoamento, já que o regime predominantemente viscoso não é atingido (Fernandes *et al.*, 2017a). Assim como no trabalho de Fernandes *et al.* (2017a) foi considerado que o material manteve a forma original quando 99% da deformação fosse recuperada.

Inicialmente foram realizados testes com tempo de repouso de 600 s. Patamares de deformações de 1,0%, 1,6%, 2,5% e 4,0% foram aplicadas no material durante 10 s. Após, o material foi deixado livre (condição de tensão de cisalhamento nula) durante intervalo de tempo de 1.000 s. Durante o intervalo a deformação foi monitorada e está apresentada em função do tempo na Figura 41 – (a). Notar que mais de um teste foi realizado para cada deformação com o objetivo de verificar a repetibilidade dos resultados. Para a mesma deformação imposta (mostrados pelos símbolos e/ou cores semelhantes na Figura 41) diferentes resultados foram obtidos.

Para quantificar os diferentes resultados obtidos para o mesmo patamar de deformação a fração de deformação recuperada γ_{rec} foi calculada de acordo com a Equação (4.4) (Martinez *et al.*, 2007; Lin *et al.*, 2012; Ding *et al.*, 2014; Fernandes *et al.*, 2017a). Nessa equação γ_{res} é a deformação residual no fim do intervalo que o material foi deixado livre para recuperação.

$$\gamma_{rec} [\%] = \frac{\gamma_p - \gamma_{res}}{\gamma_{res}} \cdot 100 \quad (4.4)$$

Figura 41 - (a) Deformação em função do tempo do teste para diferentes patamares de deformação. O tempo de repouso utilizado foi de 600 s. (b) Fração da deformação recuperada em função do patamar de deformação. A linha tracejada representa 99% de deformação recuperada, o que divide a área do gráfico em dois comportamentos: o material recuperou a sua forma original e a forma original não foi recuperada. A legenda do gráfico (b) é a mesma de (a).

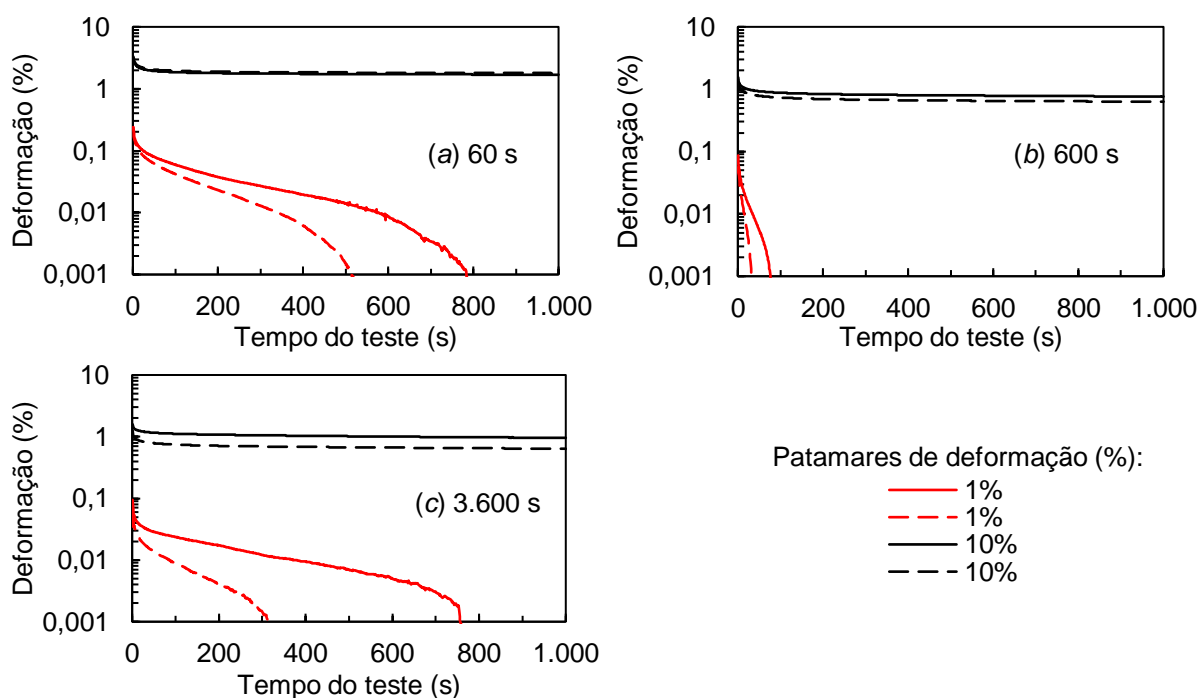


Fonte: Autora.

A γ_{rec} [%] está apresentada em função do γ_p na Figura 41 – (b). O limite de 99% como a menor fração de deformação recuperada para o material ter atingido a sua forma original está evidenciado pela linha tracejada da Figura 41 – (b). Pode-se observar que para os γ_p de 1.6% (azul) e 2,5% (vermelho) resultados divergentes foram obtidos: em um teste o material recuperou a forma original enquanto em outro o material não recuperou. Assim, conclui-se que, com a metodologia utilizada, não foi possível determinar a deformação em que o material recuperou a sua forma original com a precisão desejada e testada inicialmente. Considerou-se que a divergência dos resultados para uma mesma deformação é realista já que os dados foram medidos na região de transição de comportamentos.

Uma vez que não foi possível refinar os patamares de deformação impostos conforme proposto inicialmente, optou-se por verificar em qual ordem de grandeza de deformação ocorre a recuperação do material. Dessa forma foram realizados testes reológicos para deformações de 1 e 10%. A Figura 42 apresenta as deformações em função do tempo do teste para os tempos de repouso de (a) 60, (b) 600 e (c) 3.600 s. Para cada γ_p o teste foi repetido e a Figura 42 apresenta os dois resultados para cada condição.

Figura 42 - Deformação em função do tempo do teste para tempos de repouso de (a) 60, (b) 600 e (c) 3.600 s. As linhas vermelhas representam patamares de deformação de 1% e as linhas pretas de 10%, conforme apresentado na legenda.



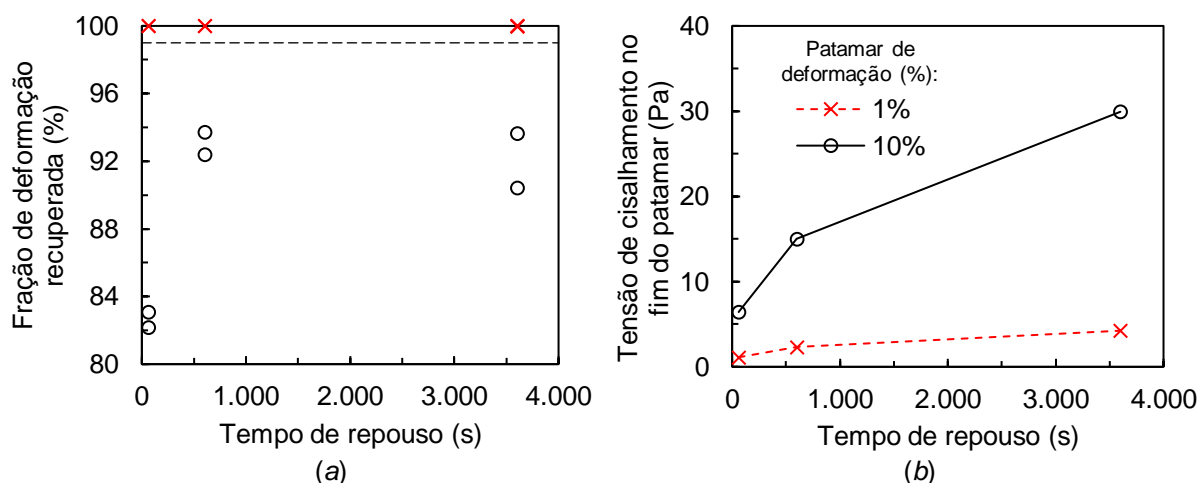
Fonte: Autora.

A γ_{rec} [%] foi calculada para os resultados apresentados na Figura 42 e está apresentada na Figura 43 – (a) em função do tempo de repouso. Assim como discutido anteriormente, a variação nos resultados da fração de deformação recuperada foi observada para a mesma condição de teste. Por exemplo, no caso de tempo de repouso de 3.600 s, que frações de deformação recuperada de 90,4 e 93,6% foram obtidas. Porém, o padrão de comportamento foi obtido para os três tempos de repouso avaliados: $\gamma_p = 1\%$ o material recuperou sua forma original ($\gamma_{rec} [\%] > 99\%$) e para $\gamma_p = 10\%$ o material não recuperou ($\gamma_{rec} [\%] < 99\%$). Portanto, pode-se concluir que a deformação de transição elastoplástica γ_{EP} ocorre para patamares de deformação entre 1 e 10%. Essa ordem de grandeza é a mesma na qual as deformações limite de viscoelasticidade linear são observadas nos testes oscilatórios, de forma semelhante aos resultados apresentados por Fernandes *et al.* (2017a).

A tensão de cisalhamento que o material não recuperou sua forma original, definida como tensão de transição elastoplástica τ_{EP} , também foi avaliada. A tensão de cisalhamento no material no fim do patamar de deformação foi obtida e está apresentada em função do tempo de repouso na Figura 43 – (b). Os resultados são

os valores médios de tensão dos dois testes realizados para cada patamar de deformação. Dessa forma concluiu-se que a tensão de transição elastoplástica se encontra entre 1,1 e 6,4 Pa para tempo de repouso de 60 s, 2,3 e 15,0 Pa para 600 s e 4,2 e 29,9 Pa para 3.600 s. Assim como as demais tensões críticas avaliadas no presente trabalho, a faixa de tensão de transição elastoplástica aumentou com o tempo de repouso.

Figura 43 - (a) Fração de deformação recuperada e (b) tensão de cisalhamento no fim do patamar de deformação em função do tempo de repouso. Em (a) a linha tracejada é a fração de deformação recuperada de 99%. Para o patamar de deformação de 1% o material recuperou sua forma original, e para o patamar de deformação de 10% a forma original não foi recuperada. Em (b) as tensões de transição elastoplástica ocorrem para a faixa de tensões entre os valores apresentados para os dois patamares de deformação. A legenda de (a) é a mesma apresentada em (b).



Fonte: Autora.

4.7 Comparação das Tensões e Deformações Críticas

Nessa seção as tensões e deformações críticas medidas a partir de diferentes testes reológicos são apresentadas e as relações entre os valores obtidos são discutidas. Primeiramente são apresentados os resultados de tensões críticas e então os resultados de deformações críticas.

4.7.1 Tensões críticas

Diversas tensões críticas associadas ao processo de escoamento e ao limite de viscoelasticidade linear foram medidas a partir de diferentes testes reológicos. A Tabela 6 apresenta as tensões críticas medidas, a seção em que o resultado foi apresentado no trabalho e tipo de teste reológico em que foram obtidas. A Tabela 6

também apresenta a característica com que esta tensão está associada, podendo ser: TLE dinâmica, TLE estática, TLVL ou tensão onde as primeiras irreversibilidades ocorrem. Por fim, a Tabela 6 apresenta a coluna com os tempos característicos relacionados ao experimento realizado.

Tabela 6 - Tensões críticas e seções e testes em que foram obtidas, característica com a qual estão associadas e tempo característico para comparação com os demais resultados

Nomenclatura		Seção e teste	Associada a	Tempo característico do experimento
TLE a partir da curva de escoamento	τ_{CE}	0 Curva de escoamento	TLE dinâmica	Regime permanente - tempo muito grande $t_c \rightarrow \infty$
TLE pelo método proposto	τ_{MP}	0 Curva de escoamento	TLE dinâmica	Inverso da taxa de deformação crítica $t_c = \frac{1}{\dot{\gamma}_c}$
Tensão de pico	τ_P	4.3.2 Reinício de escoamento	TLE estática	Inverso da taxa de deformação aplicada $t_c = \frac{1}{\dot{\gamma}}$
Tensão de bifurcação de viscosidades	τ_{BV}	4.4 Fluência	TLE estática	- -
Tensão de cruzamento	τ_{CR}	4.5.1 Varredura Oscilatória de Amplitude de Tensões	TLE estática	Inverso da frequência $t_c = \frac{1}{\omega}$
Tensão limite de viscoelasticidade linear	τ^{VL}	4.5.2 Varredura Oscilatória de Amplitude de Tensões	Tensão limite de viscoelasticidade linear	Inverso da frequência $t_c = \frac{1}{\omega}$
Tensão de transição elastoplástica	τ_{EP}	4.6 Recuperação	Tensão onde as primeiras irreversibilidades ocorrem	- -

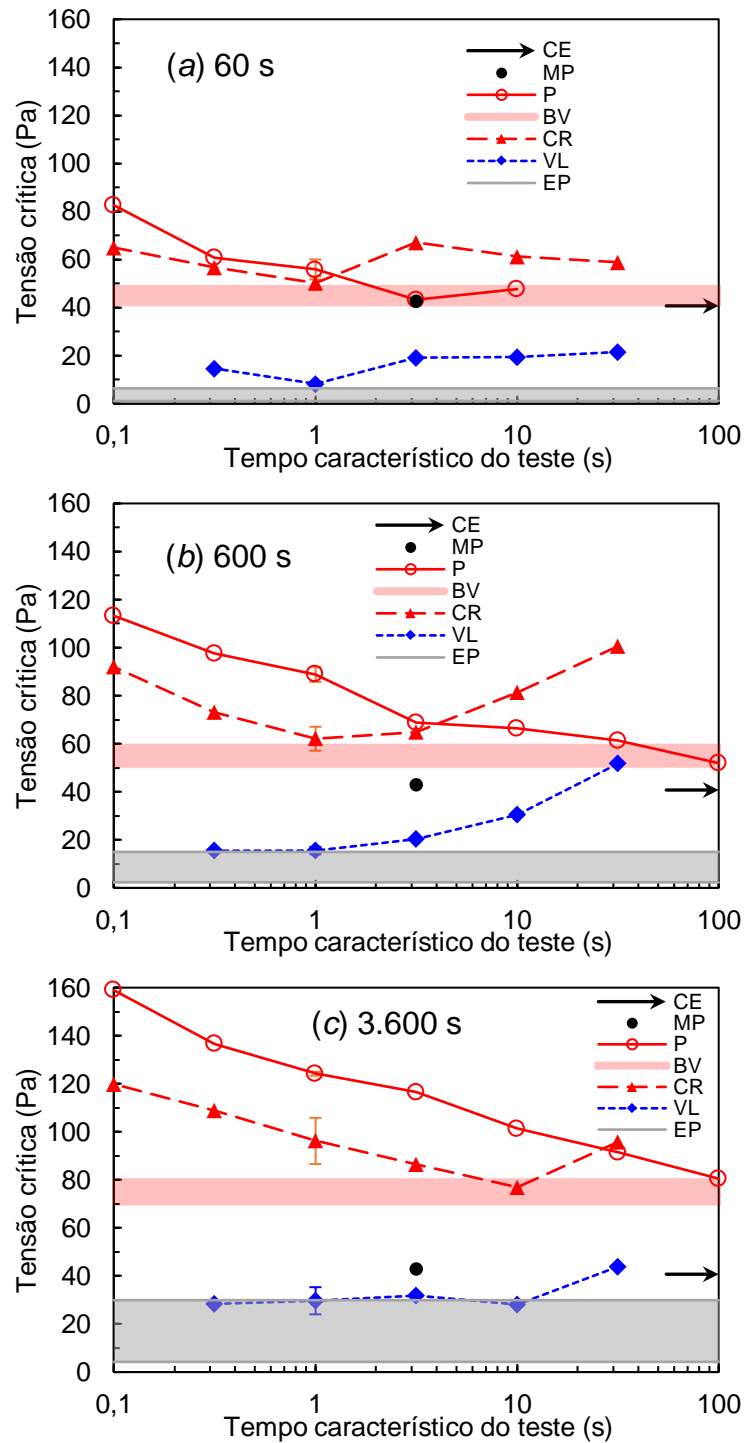
O tempo característico do experimento foi definido para cada teste reológico de maneira que os valores obtidos em diferentes condições pudessem ser comparados entre si. Para a TLE obtida a partir da curva de escoamento, como as tensões de cisalhamento são extrapoladas para o limite de baixas taxas de deformações, o tempo necessário para se atingir o regime nessas pequenas taxas é muito elevado. Por esse motivo, considera-se que a TLE a partir da curva de escoamento é obtida para t_c tendendo ao infinito. Para a TLE obtida através do método proposto, o qual considera a ocorrência de bandas de cisalhamento, o t_c foi definido como o inverso da taxa de deformação crítica, a qual define os limites de ocorrência desse fenômeno. Definiu-se o t_c para o teste de reinício de escoamento como o inverso da taxa de deformação aplicada e para o teste de varredura oscilatória como o inverso da frequência. Por fim, para os testes de fluência e de recuperação nenhum parâmetro relacionado com o tempo foi variado durante os testes reológicos e, por esse motivo esses valores são apresentados como valores de referência, sem variação com t_c .

Definidos os tempos característico do experimento, as tensões críticas foram apresentadas em função dessa variável na Figura 44. A Figura 44 – (a) mostra os resultados para o tempo de repouso de 60 s, (b) para 600 s e (c) para 3.600 s. Nesses gráficos, os eixos são apresentados na mesma escala, tanto para abcissas como para as ordenadas, de maneira que os resultados possam ser comparados visualmente com maior facilidade. As cores apresentadas nas Figura 44 foram definidas pelas características de cada tensão crítica: as TLEs dinâmicas foram apresentadas em preto, as TLEs estáticas pela cor vermelha, a TLVL em azul e, a região de tensões de transição elastoplástica em cinza. As tensões críticas τ_{BV} e τ_{EP} foram obtidas para faixas de valores de tensão e não para valores específicos, além de não serem avaliadas para diferentes tempos característicos do experimento. Por esse motivo, as tensões críticas são apresentadas pelas regiões sombreadas vermelha e cinza para τ_{BV} e τ_{EP} , respectivamente. A TLE obtida pela curva de escoamento, já que o tempo característico relacionado ao experimento tende ao infinito, é apresentada pela seta preta indicando que o resultado é obtido para elevados tempos característicos. As demais tensões críticas são apresentadas por símbolos em função do tempo característico.

As TLEs estáticas aumentaram com o tempo de repouso para os três tipos de testes em que essa característica foi medida: reinício de escoamento τ_p , varredura oscilatória τ_{CR} e fluência τ_{BV} . Esse aumento condiz com a maior reestruturação formada pelo maior tempo de repouso. É interessante notar que os valores de τ_{BV} definiram o limite mínimo das TLEs estáticas para os três tempos de repouso estudados. O mínimo para a τ_{BV} pode estar relacionado com o longo tempo de aplicação da tensão de cisalhamento para o material escoar, uma vez que o tempo característico desse experimento é o tempo de duração do patamar de tensões. Dessa forma, esses resultados indicam que o teste de bifurcação de viscosidades é a forma mais adequada de se estimar o limite de escoamento estático em experimento com material dependente do tempo, conforme sugerido por Coussot *et al.* (2002a). Além disso, de maneira geral, $\tau_{BV} < \tau_{CR} < \tau_p$. Os diferentes valores obtidos para τ_{CR} quando comparados as τ_p podem ser atribuídos as diferentes imposições mecânicas dos testes de varredura oscilatória e de reinício do escoamento. Também observou-se que os valores de τ_p tenderam aos resultados de τ_{BV} conforme o tempo característico foi aumentado, assim como já obtido por Fernandes *et al.* (2017a). Os valores de τ_p e

τ_{BV} se encontraram em tempos característicos maiores conforme o tempo de repouso foi aumentado.

Figura 44 - Tensões críticas em função do tempo característico do teste para os tempos de repouso de (a) 60 s, (b) 600 s e (c) 3.600 s. As curvas indicadas nas legendas correspondem a: CE – Curva de escoamento; MP – Método proposto; P – Pico de tensões; BV – Bifurcação de viscosidades; CR – Cruzamento; VL – Limite de viscoelasticidade linear; EP – Limite elastoplástico.



Fonte: Autora.

As TLEs dinâmicas (em preto na Figura 44) foram obtidas a partir do teste de curva de escoamento: τ_{CE} e τ_{MP} , sendo a primeira a extrapolação do ajuste Herschel-Bulkley para o limite de baixas taxas de deformação e, a segunda, obtida a partir do método proposto que considera a existência das bandas de cisalhamento. O tempo característico do experimento para o qual a τ_{MP} foi obtida pode ser visto como o valor que divide as curvas de tensão de pico da Figura 44 em duas regiões: a esquerda sem bandas de cisalhamento e a direita com bandas de cisalhamento.

Para o tempo de repouso de 60 s os valores obtidos para as TLEs estáticas e dinâmicas apresentaram valores próximos, sendo as TLEs estáticas ligeiramente maiores que as TLEs dinâmicas. Porém, com o aumento do tempo de repouso as TLEs estáticas aumentaram consideravelmente, se afastando dos valores obtidos para as TLEs dinâmicas. Os maiores valores para as TLEs estáticas quando comparados com as TLEs dinâmicas já foram apresentados por diversos autores (Chang *et al.*, 1998; Tarcha *et al.*, 2015; Dinkgreve *et al.*, 2016; Fernandes *et al.*, 2017a) e condizem com a definição dessas duas características. A TLE estática, tensão necessária para quebrar a estrutura do material e passar de estado predominantemente elástico para viscoso, é maior do que a TLE dinâmica, tensão necessária para manter o material escoando. A analogia com o atrito estático e dinâmico pode ser citada para melhor compreensão do fenômeno, onde o atrito estático é aquele que deve ser superado para iniciar o movimento, e o atrito dinâmico, usualmente menor que o estático, é aquele que deve ser superado para manter o movimento.

Tanto a TLVL como a tensão de transição elastoplástica aumentaram com o tempo de repouso. Os valores de τ^{VL} foram muito próximos aos limites superiores dos valores de τ_{EP} , para as três condições de tempo de repouso estudadas. Isso indica que em material com TLE, o limite de viscoelasticidade linear é praticamente coincidente com o ponto em que o regime elástico deixa de ser observado. Dessa forma conclui-se que o limite de viscoelasticidade linear e o limite de elasticidade do material estão intrinsicamente interligados.

Já a região de viscoelasticidade não linear corresponde a região em que o escoamento gradual acontece. Durante essa região de transição, o material sofre fluência e passa a apresentar comportamento não reversível. Essa região de fluência culmina no ponto em que o limite de escoamento estático é atingido.

4.7.2 Deformações críticas

As deformações críticas medidas a partir de testes reológicos no presente trabalho são apresentadas nessa seção para comparações. Assim como na seção de tensões críticas, a Tabela 7 apresenta as deformações críticas medidas, a seção e o teste reológico em que foi obtida, característica a qual está associada e o tempo característico do experimento, conforme já definidos na seção 4.7.1.

Tabela 7 - Deformações críticas com as seções e testes em que foram obtidas, característica com a qual estão associadas e tempo característico para comparação com os demais resultados

Nomenclatura	Seção e teste	Associada ao	Tempo característico do experimento
Deformação de pico γ_P	4.3.2 Reinício de escoamento	Escoamento	Inverso da taxa de deformação aplicada $t_c = \frac{1}{\dot{\gamma}}$
Deformação de cruzamento γ_{CR}	4.5.1 Varredura Oscilatória de Amplitude de Tensões	Escoamento	Inverso da frequência $t_c = \frac{1}{\omega}$
Deformação limite de viscoelasticidade linear γ^{VL}	4.5.2 Varredura Oscilatória de Amplitude de Tensões	Limite de viscoelasticidade linear	Inverso da frequência $t_c = \frac{1}{\omega}$
Deformação de transição elastoplástica γ_{EP}	4.6 Recuperação	Deformação onde as primeiras irreversibilidades ocorrem	-

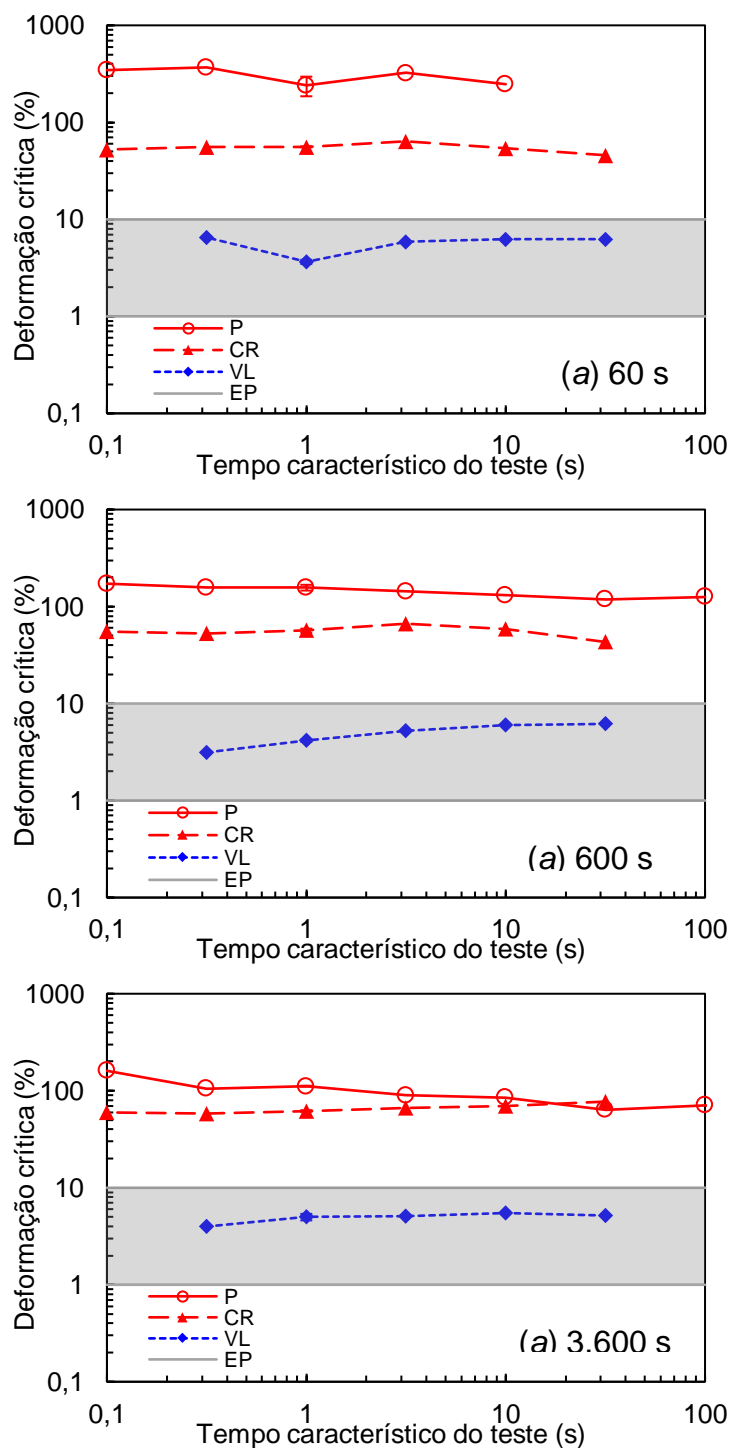
As deformações críticas estão apresentadas em função do t_c na Figura 45, sendo (a) o tempo de repouso de 60 s, (b) 600 s e (c) 3.600 s. Os eixos dos gráficos são apresentados na mesma escala, de maneira que os resultados possam ser comparados visualmente. A γ_{EP} foi obtida independentemente do tempo característico do experimento e para a região de deformações, portanto é apresentada por faixas de valores, em cinza na Figura 45.

As γ_{CR} e γ^{VL} mostraram-se independentes do tempo característico e do tempo de repouso. A γ_{EP} também se mostrou independente em relação ao tempo de repouso, e, o tempo característico do experimento não foi avaliado para essa deformação crítica. Portanto, das deformações críticas obtidas, somente a γ_P se mostrou dependente e de maneira inversa com o tempo característico e tempo de repouso.

As γ_{CR} e γ_P caracterizam deformações críticas necessárias para iniciar o escoamento. As duas variáveis foram as maiores deformações críticas medidas no presente trabalho, assim como as τ_{CR} e τ_P , que caracterizam TLEs estáticas, foram as maiores tensões críticas. As γ_{CR} apresentaram valores menores que as γ_P ,

indicando que para iniciar o escoamento com movimento oscilatório necessita-se de menores deformações.

Figura 45 - Deformações críticas em função do tempo característico do teste para os tempos de repouso de (a) 60 s, (b) 600 s e (c) 3.600 s. As curvas indicadas nas legendas correspondem a: P – Pico de tensões; CR – Cruzamento; VL – Limite de viscoelasticidade linear; EP – Limite elastoplástico.



Fonte: Autora.

Diferentemente do que foi obtido para as tensões críticas, as γ^{VL} apresentaram todos os valores dentro da faixa das γ_{EP} . Portanto, a conclusão obtida pelas tensões críticas de que o limite de viscoelasticidade linear é atingido após as primeiras irreversibilidades terem acontecido não foi confirmado pelo resultado de deformação. Isso indica que os limites de viscoelasticidade linear e o limite de elastoplasticidade estão relacionados. O limite de elasticidade, definido por Chang *et al.* (1998) em seus experimentos com rampas de tensões, é de difícil definição, uma vez que se baseia na variação da inclinação das curvas de tensão em função da deformação. O limite de viscoelasticidade linear, por sua vez, apresenta a definição clara através da técnica de transformadas de Fourier proposta por Hyun *et al.* (2011). Por esse motivo, esse tipo de teste se torna candidato atrativo para que se defina o limite de elasticidade de materiais elastoviscoplasticos, ainda que apresentem características dependentes do tempo.

Por fim, conclui-se que as deformações críticas se mostraram menos influenciadas pelo tempo característico e tempo de repouso, indicando que o processo de escoamento do material pode ser melhor definido por deformações do que por tensões crítica, como já proposto por Liu *et al.* (2018).

4.7.3 Conclusões sobre a microestrutura e o processo de escoamento a partir dos valores críticos

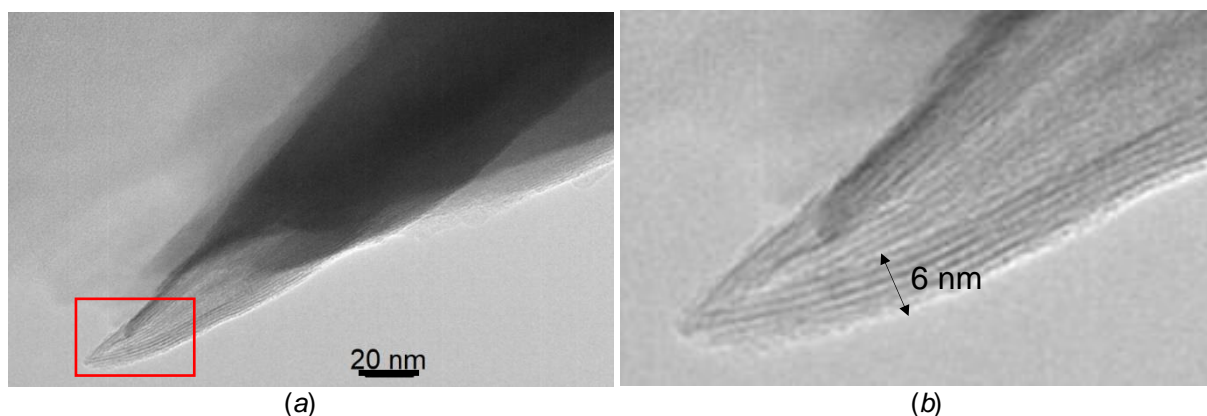
No presente trabalho avaliou-se tensões e deformações críticas de suspensões de bentonita 10 wt% associadas a transição de diferentes estados estruturais e diferentes condições experimentais, com o objetivo de compreender o processo de escoamento.

Para entender o que ocorre com a microestrutura quando solicitações mecânicas são impostas é necessário conhecer como a microestrutura do material é formada. As partículas da argila bentonita são formadas por camadas da célula unitária do mineral, conforme apresentado na seção 4.2. A Figura 46 – (a) mostra imagem da microestrutura obtida por Vryzas *et al.* (2017) através da técnica TEM (do inglês *Transmission Electron Microscopy*). A Figura 46 – (b) mostra a ampliação do retângulo mostrado na Figura 46 – (a), onde as camadas da célula unitária podem ser visualizadas. A seta da Figura 46 – (b) indica seis camadas que apresentam espessura de aproximadamente 1 nm cada (Vryzas *et al.*, 2017). O trabalho de

Bekkour *et al.* (2005) mediu a distribuição do tamanho das partículas e obtiveram valores variando de 1 a 100 μm , com tamanho médio de aproximadamente 10 μm . As partículas de bentonita em suspensão podem apresentar cargas elétricas diferentes nas bordas e faces (Luckham e Rossi, 1999). Além da migração das partículas pelo diferencial de cargas elétricas, a migração também ocorre pelo movimento desordenado das partículas gerado pelo choque que sofrem por parte das moléculas do dispersante, chamado de movimento browniano. A migração das partículas permite que as diferentes cargas elétricas de bordas e faces das partículas se encontrem e se liguem, formando a estrutura tridimensional. A partir dessas informações sobre a microestrutura de suspensões de bentonita elaborou-se o desenho esquemático apresentado na Figura 47.

Figura 46 - (a) Imagem obtida através da técnica TEM de partícula de bentonita. (b) Ampliação do retângulo de (a) no qual é possível observar as camadas da célula unitária do mineral. A seta mostra seis camadas que apresentam espessura de aproximadamente 1 nm cada.

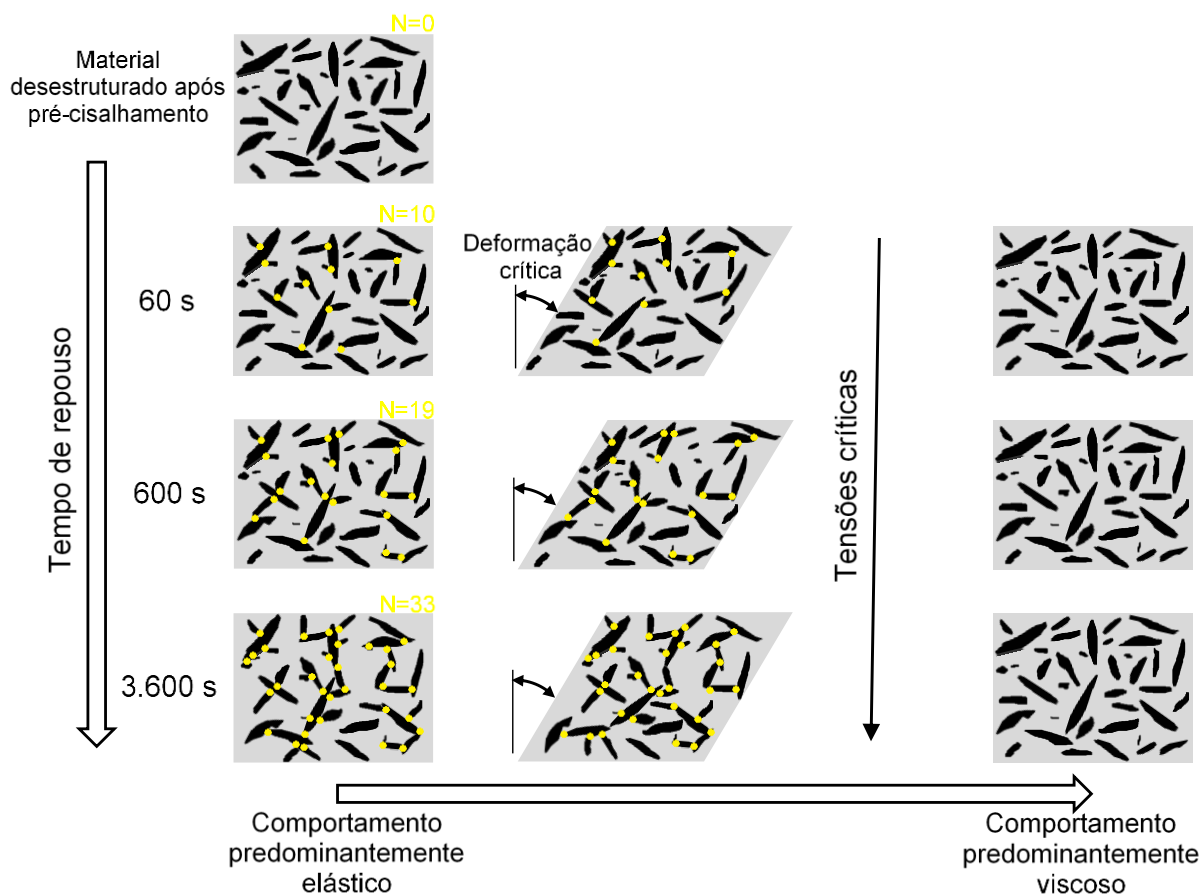
Fonte: Adaptado de Vryzas *et al.* (2016).



Fonte: Autora.

A primeira imagem da Figura 47 mostra o material completamente desestruturado após a realização do pré-cisalhamento, em razão de todos os testes reológicos deste trabalho terem sido iniciados com a etapa de pré-cisalhamento. Considerou-se que o pré-cisalhamento foi suficiente para a completa desestruturação do material. O material desestruturado é caracterizado pelo baixo número de ligações entre as partículas, e, idealizado na Figura 47, é apresentado com número de ligações entre as partículas igual a zero. O desenho mostra que todas as partículas estão livres no solvente de maneira que podem escoar facilmente.

Figura 47 - Desenho esquemático da microestrutura de suspensões de bentonita quando o tempo de repouso é aumentado após pré-cisalhamento (vertical) e saindo do estado predominantemente elástico para o estado predominantemente viscoso (na horizontal) evidenciando que as tensões críticas aumentam com o tempo de repouso e as deformações críticas são constantes



Fonte: Autora.

A seta vertical na esquerda da Figura 47 indica o crescimento do tempo de repouso e os desenhos esquematizam a microestrutura do material. Com o tempo as partículas migram e as faces e bordas das partículas da argila que possuem cargas elétricas diferentes se ligam, formando a estrutura tridimensional. Como essa migração é lenta, o material continua a se reestruturar até 10.000 s de teste, conforme foi observado pelo crescimento de G' no teste de varredura oscilatória de tempo. Com o passar do tempo de repouso o número de ligações entre as partículas aumenta, ligações as quais são representadas pelos pontos amarelos nos desenhos da Figura 47. A quantificação do estado microestrutural pode ser feita pelo número de ligações, conforme mostrado na Figura 47, que aumentou de $N=0$ após o pré-cisalhamento para $N=10$, $N=19$ e $N=33$ com tempo de repouso de 60, 600 e 3.600 s, respectivamente.

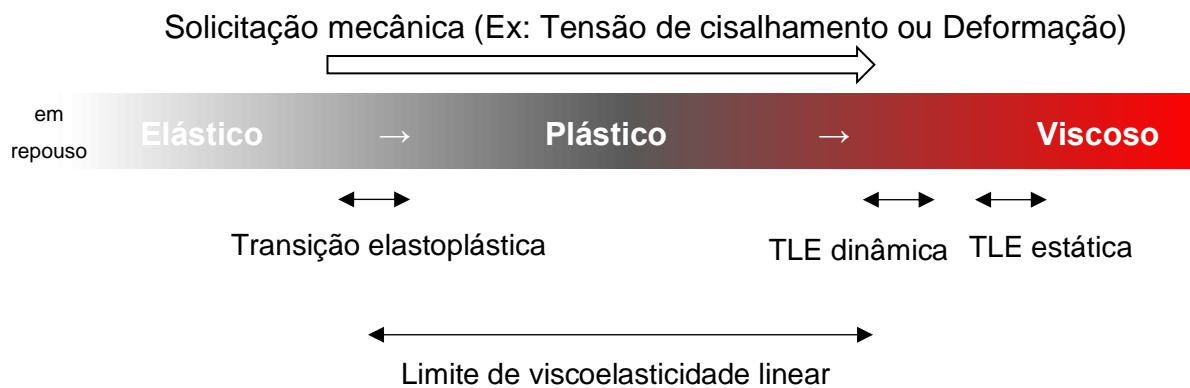
A seta horizontal mostrada na parte inferior da Figura 47 evidencia o aumento da sollicitação mecânica imposta para modificar o material do estado estruturado, com comportamento predominantemente elástico, até atingir o estado desestruturado com comportamento predominantemente viscoso. Conforme apresentado na seção 4.7.1, as tensões críticas relacionadas com algum estado específico de estruturação aumentaram com o tempo de repouso, crescimento esse evidenciado pela seta vertical das tensões críticas apresentadas na direita da Figura 47. Já as deformações críticas apresentadas na seção 4.7.2, com exceção das deformações de pico, se mostraram independentes do aumento do tempo de repouso, conforme mostrado na Figura 47. O aumento das tensões críticas pode ser justificado pelo maior número de ligações que devem ser quebradas quando o material é deixado por mais tempo em repouso.

Apesar da hipótese sugerida, em que o aumento das tensões críticas é relacionado com o aumento do número de ligações entre as partículas, outros fenômenos também podem interferir no comportamento do material. As suspensões de bentonita apresentam a característica de inchamento, ou seja, absorção de água entre as camadas microestruturais da argila, o que pode mudar o formato de cada partícula quando é cisalhada e/ou deixada em repouso. Além disso, o trabalho recente de Bonacci *et al.* (2020) indica que, não somente o número de ligações entre as partículas de material tixotrópico pode aumentar com o tempo de repouso, mas também a força entre as ligações pode se tornar maior.

A Figura 48 foi construída a partir dos valores críticos obtidos nos diferentes testes reológicos do presente trabalho e esquematiza o processo de transição entre o estado estruturado, com comportamento predominantemente elástico, até atingir o comportamento predominantemente viscoso. A compreensão dessa transição permite que sejam otimizados sistemas de bombeio de materiais com tensão limite de escoamento e tixotrópicos através de tubulações, principalmente no dimensionamento do reinício de escoamento quando paradas ocasionais são necessárias. A Figura 48 mostra a transição de comportamentos de material estruturado, previamente em repouso, partindo do estado elástico, passando para o plástico e então atingindo o comportamento viscoso, nessa ordem. A faixa gradual de transição de cores (branco → cinza → vermelho) tem como objetivo mostrar que é complexo quantificar o ponto exato que as transições entre os estados (elástico → plástico → viscoso) realmente acontecem. Além dos pontos de transição serem dependentes dos métodos

e critérios utilizados, Donley *et al.* (2019) dizem não ser possível determinar uma única condição para o escoamento a partir de resultados dos módulos dinâmicos de G' e G'' , somente uma faixa de valores de tensões e deformação dentro da qual é possível que o escoamento ocorra.

Figura 48 - Processo de escoamento de material previamente em repouso que apresenta comportamentos predominantemente elástico, plástico e viscoso conforme a solicitação mecânica é aumentada. Os valores críticos medidos estão apresentados pelas setas indicando os comportamentos medidos.



Fonte: Autora.

As setas na região inferior da Figura 48 indicam os pontos críticos obtidos no presente trabalho levando em consideração os valores medidos e o que representam dentro da transição gradual entre os estados elástico, plástico e viscoso. A transição elastoplástica evidencia a região de solicitação mecânica que causa as primeiras irreversibilidades na estrutura do material. As TLEs estáticas são mostradas no fim da faixa viscosa, evidenciando as solicitações mecânicas necessárias para desestruturar o material, saindo de estado predominantemente elástico até atingir o comportamento predominantemente viscoso. Os valores de TLEs dinâmicas obtidos foram pouco menores que as TLEs estáticas, os quais caracterizam a tensão necessária para manter o material desestruturado em estado predominantemente viscoso. É interessante ressaltar que os menores valores obtidos para as TLEs dinâmicas quando comparadas as TLEs estática são devidos aos diferentes estados iniciais de obtenção das duas características – partindo do repouso e do cisalhamento intenso. Por fim, o limite de viscoelasticidade linear também é representado pela ampla faixa, uma vez que não foi possível concluir se ele é atingido no início ou fim da região plástica ou até no início da região viscosa. Na verdade, a medição da transição entre

os estados plástico e viscoso é complexa, uma vez que os dois estados são caracterizados pela tensão de cisalhamento constante com aumento da deformação ao longo do tempo.

Em relação as TLEs dinâmicas, alguns pontos relevantes devem ser discutidos sobre a microestrutura do material. Essas tensões críticas foram medidas a partir de baixas taxas de deformação. Sob baixas taxas de deformação, a energia fornecida pode ser tão baixa que as ligações entre as partículas do material podem ser refeitas com o tempo. Assim, o estado microestrutural representado pela última coluna de desenhos na Figura 47 em que nenhuma ligação está formada não é sustentável. Com o número de ligações aumentando com o tempo, o que se observa macroscopicamente é que a amostra é cisalhada em uma região de espessura menor que o espaçamento entre as paredes da geometria. Ou seja, a reestruturação definida no nível microscópico pela ligação das partículas reflete na escala macroscópica do escoamento, através da formação das bandas de cisalhamento.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Materiais tixotrópicos com TLE são amplamente encontrados em aplicações industriais, como os fluidos de perfuração, o petróleo parafínico e as argilas. Sobre determinadas condições podem apresentar comportamento predominantemente sólido. A transição sólido-fluido pode ser medida através de tensões e deformações críticas, porém os valores obtidos dependem da metodologia utilizada. Já a transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear pode estar relacionada com a transição sólido-fluido. De forma a compreender melhor o fenômeno, foram realizados diversos testes reológicos para medir as tensões e deformações críticas associadas aos limites de escoamento e de viscoelasticidade linear para suspensão de bentonita sob diferentes tempos de repouso.

A metodologia de preparação das suspensões de bentonita e realização dos testes reológicos foi desenvolvida e aplicada no Laboratório de Reologia do CERNN. Suspensões de bentonita foram utilizadas devido as suas características tixotrópicas e de TLE evidentes e devido a aplicabilidade do material na indústria de petróleo. Foram preparadas amostras com concentração mássica de 10 wt% de pó de argila em água destilada e armazenadas em frasco adequado por 1 semana. Após o tempo de armazenamento a amostra foi homogeneizada e inserida no reômetro. Os testes reológicos foram realizados no reômetro Anton Paar, sempre sendo iniciado pela etapa de pré-cisalhamento. Após o pré-cisalhamento a amostra foi mantida em repouso por 60, 600 ou 3.600 s, dependendo do protocolo de teste. Por fim, foram realizados testes reológicos de curva de escoamento, reinício de escoamento, fluência, varredura oscilatória de amplitude de tensões e recuperação.

A curva de escoamento foi obtida para taxas de deformação que variaram de 100 a $0,001 \text{ s}^{-1}$. O mínimo de tensão de cisalhamento foi observado para a taxa de deformação de $0,316 \text{ s}^{-1}$, evidenciando o comportamento não monotônico da curva de escoamento. O mínimo de tensão na curva de escoamento foi atribuído a formação de bandas de cisalhamento quando baixas taxas de deformação foram impostas, permitindo a reestruturação do material. A tensão limite de escoamento a partir da curva de escoamento foi obtida pela extrapolação da tensão de cisalhamento para taxa de deformação nula. Foi proposto o método alternativo para obtenção da tensão limite de escoamento a partir da curva de escoamento, o qual considerou a formação das bandas de cisalhamento.

As tensões limites de escoamento obtidas a partir da curva de escoamento foram chamadas de TLEs dinâmicas, já que foram medidas com o material escoando. Já as tensões obtidas no reinício de escoamento, na fluência e no cruzamento dos módulos dinâmicos na varredura oscilatória de amplitude de tensões foram chamados de TLEs estáticas, pois as tensões foram medidas com o material partindo do repouso. De modo geral, as TLEs estáticas apresentaram valores maiores que as TLEs dinâmicas, o que é condizente com a exigência da tensão de cisalhamento maior para iniciar o escoamento do que para manter o material escoamento. As tensões de pico, obtidas no teste de reinício de escoamento, tenderam aos valores de tensão bifurcação de viscosidades, obtidas no teste de fluência, conforme o tempo característico do experimento foi aumentado.

O limite de viscoelasticidade linear foi obtido a partir da análise dos resultados de deformação no teste de varredura oscilatória de amplitude de tensões. O limite elastoplástico, em que as primeiras irreversibilidades são observadas, foi medido a partir do teste de recuperação. Observou-se que o limite de viscoelasticidade linear é praticamente coincidente com o ponto em que o regime elástico deixa de ser observado, indicando que as duas características estão intrinsicamente ligadas.

As tensões críticas medidas aumentaram significativamente com o aumento do tempo de repouso. Já as deformações críticas apresentaram menor influência do tempo de repouso, principalmente as deformações relacionadas aos limites elastoplástico e de viscoelasticidade linear, indicando que as deformações podem melhor representar as transições.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Apresenta-se alguns dos temas abordados no trabalho e que podem ser investigados com maiores detalhes, uma vez que foram identificados por apresentarem potencial de pesquisa científica. A seção onde o tema foi abordado também é apresentada para facilitar a localização ao longo do trabalho.

- Sugere-se o estudo detalhado da evaporação de água em suspensões aquosas sob diferentes condições, uma vez que poucos trabalhos da literatura abordam o tema. Seção 3.2.3;
- Realizar o estudo da preparação de amostras com metodologia comum por diferentes pessoas/laboratórios, de material tixotrópico com TLE, como

já sugerido por Larson e Wei (2019). A importância desse estudo também pode ser evidenciada pela ampla faixa de τ_{fpc} obtidas no trabalho. Seção 3.1;

- Estudar os parâmetros que possibilitam a formação de bandas de cisalhamento no escoamento de materiais tixotrópicos com TLE. Sugere-se que a espessura da região cisalhada seja medida experimentalmente, já que a correta descrição das características reológicas dependem consideravelmente dessa determinação (Raynaud *et al.*, 2002). Seção 0 e alguns resultados preliminares são apresentados no Apêndice A;
- Modelar matematicamente o comportamento do material tixotrópico com TLE estudado no presente trabalho, considerando a microestrutura, com objetivo de prever os comportamentos observados e, principalmente as bandas de cisalhamento. Seção 4.7.3.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEDI, B.; MENDES, R.; SOUZA MENDES, P. R. Startup flow of yield-stress non-thixotropic and thixotropic materials in a tube. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 174, p. 437–445, 2019.
- ABEND, S.; LAGALY, G. Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. **Applied Clay Science**, v. 16, n. 3–4, p. 201–227, 2000.
- ABU-JDAYIL, B. Rheology of sodium and calcium bentonite-water dispersions: effect of electrolytes and aging time. **International Journal of Mineral Processing**, v. 98, n. 3–4, p. 208–213, 2011.
- ALDERMAN, N. J.; MEETEN, G. H.; SHERWOOD, J. D. Vane rheometry of bentonite gels. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 39, n. 3, p. 291–310, 1991.
- AMANN, C. P.; SIEBENBÜRGER, M.; KRÜGER, M.; et al. Overshoots in stress-strain curves: colloid experiments and schematic mode coupling theory. **Journal of Rheology**, v. 57, n. 1, p. 149–175, 2013.
- ANDRADE, D. E. V.; FERNANDES, R. R.; SANTOS, T. G. M.; et al. Curve-fitting equation for prediction of the start-up stress overshoot of an oil-based drilling fluid. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 146, p. 902–908, 2016. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2016.07.037>>. .
- ANDRADE, D. E. V.; CRUZ, A. C. B.; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. R. Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils. **Rheologica Acta**, v. 54, p. 149–157, 2015.
- API SPECIFICATION 13A. Specification for drilling-fluid materials. , 2007.
- BALMFORTH, N. J.; FRIGAARD, I. A.; OVARLEZ, G. Yielding to stress: recent developments in viscoplastic fluid mechanics. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 46, n. 1, p. 121–146, 2014.
- BARNES, H. A. The yield stress - a review or everything flows? **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 81, p. 133–178, 1999.
- BARNES, H. A.; WALTERS, K. The yield stress myth? **Rheologica Acta**, v. 24, n. 4, p. 323–326, 1985.
- BEKKOUR, K.; LEYAMA, M.; BENCHABANE, A.; SCRIVENER, O. Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: an experimental study. **Journal of Rheology**, v. 49, n. 6, p. 1329–1345, 2005.
- BESQ, A.; MALFOY, C.; PANTET, A.; MONNET, P.; RIGHI, D. Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds. **Applied Clay Science**, v. 23, n. 5–6, p. 275–286, 2003.
- BIANCHIN, V. O que provoca os deslizamentos de terra? Disponível em:

<<https://super.abril.com.br/mundo-estranho/o-que-provoca-os-deslizamentos-de-terra/>>. Acesso em: 9/12/2019.

BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. **Dynamics of polymeric liquids**. 2^o ed. John Wiley & Sons, 1987.

BONACCI, F.; CHATEAU, X.; FURST, E. M.; et al. Contact and macroscopic ageing in colloidal suspensions. **Nature Materials**, 2020.

BONN, D.; DENN, M. M.; BERTHIER, L.; DIVOUX, T.; MANNEVILLE, S. Yield stress materials in soft condensed matter. **Reviews of Modern Physics**, v. 89, n. 3, 2017.

BRINDLEY, G. W. Structural mineralogy of clays. **Clays and Clays Technology Bulletin**, v. 53, p. 169, 1955.

CAGNY, H. DE; FAZILATI, M.; HABIBI, M.; DENN, M. M.; BONN, D. The yield normal stress. **Journal of Rheology**, v. 63, n. 2, p. 285–290, 2019.

CALLAGHAN, I. C.; OTTEWILL, R. H. Interparticle forces in montmorillonite gels. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 57, p. 110–118, 1974.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

CARRIER, V.; PETEKIDIS, G. Nonlinear rheology of colloidal glasses of soft thermosensitive microgel particles. **Journal of Rheology**, v. 53, n. 2, p. 245–273, 2009.

CHANG, C.; BOGER, D. V.; DZUY NGUYEN, Q. The yielding of waxy crude oils. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 4, p. 1551–1559, 1998.

CHHABRA, R. P.; RICHARDSON, J. F. **Non-newtonian flow and applied rheology: engeneering applications**. Butterworth-Heinemann, 2011.

CHOO, K. Y.; BAI, K. Effects of bentonite concentration and solution pH on the rheological properties and long-term stabilities of bentonite suspensions. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 182–190, 2015.

COUSSOT, P. **Rheophysics: matter in all its states**. EDP Sciences, 2014.

COUSSOT, P.; LEONOV, A. I.; PIAU, J. M. Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 46, n. 2–3, p. 179–217, 1993.

COUSSOT, P.; NGUYEN, Q. D.; HUYNH, H. T.; BONN, D. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. **Journal of Rheology**, v. 46, n. 3, p. 573–589, 2002.

COUSSOT, P.; OVARLEZ, G. Physical origin of shear-banding in jammed systems. **European Physical Journal E**, v. 33, n. 3, p. 183–188, 2010.

COUSSOT, P.; RAYNAUD, J. S.; BERTRAND, F.; et al. Coexistence of liquid and solid

phases in flowing soft-glassy materials. **Physical Review Letters**, p. 1–4, 2002.

DA CRUZ, F.; CHEVOIR, F.; BONN, D.; COUSSOT, P. Viscosity bifurcation in granular materials, foams, and emulsions. **Physical Review E**, v. 66, n. 5, p. 7, 2002.

D'AGOSTINO, R. Rompimento de barragem em Mariana: perguntas e respostas. Disponível em: <<http://g1.globo.com/ciencia-e-saude/noticia/2015/11/rompimento-de-barragens-em-mariana-perguntas-e-respostas.html>>. Acesso em: 9/12/2019.

DEREC, C.; DUCOURET, G.; AJDARI, A. Aging and nonlinear rheology in suspensions of polyethylene oxide – protected silica particles. **Physical Review E**, v. 67, 2003.

DESHPANDE, A. P.; KRISHNAN, J. M.; KUMAR, P. B. S. **Rheology of complex fluids**. New York: Springer, 2010.

DING, C.; ZHANG, M.; LI, G. Rheological properties of collagen/hydroxypropyl methylcellulose (COL/HPMC) blended solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 7, p. 1–10, 2014.

DINKGREVE, M.; FAZILATI, M.; DENN, M. M.; BONN, D. Carbopol: from a simple to a thixotropic yield stress fluid. **Journal of Rheology**, v. 773, 2018.

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

DINKGREVE, M.; PAREDES, J.; MICHELS, M. A. J.; BONN, D. Universal rescaling of flow curves for yield-stress fluids close to jamming. **Physical Review E**, v. 92, p. 1–17, 2015.

DIVOUX, T.; BARENTIN, C.; MANNEVILLE, S. Stress overshoot in a simple yield stress fluid: an extensive study combining rheology and velocimetry. **The Royal Society of Chemistry - Soft Matter**, v. 7, p. 9335–9349, 2011.

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

DONLEY, G. J.; BRUYN, J. R.; MCKINLEY, G. H.; ROGERS, S. A. Time-resolved dynamics of the yielding transition in soft materials. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 264, n. October 2018, p. 117–134, 2019.

FERNANDES, R. R. **Relação entre o limite de viscoelasticidade linear e o limite de escoamento de um material elastoviscoelástico**. Dissertação de Mestrado: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

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

FERNANDES, R. R.; ANDRADE, D. E. V.; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. R. The yielding and the linear-to-nonlinear viscoelastic transition of an elastoviscoplastic material. **Journal of Rheology**, v. 61, n. 5, p. 893–903, 2017a.

FERNANDES, R. R.; ANDRADE, D. E. V.; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. R. Influence of pre-shearing on rheometric measurements of an oil-based drilling fluid. **Rheologica Acta**, v. 56, n. 9, p. 743–752, 2017b.

FERRY, J. D. **Viscoelastic properties of polymers**. 3^a ed. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: Jhon Wiley & Sons, 1980.

GALINDO-ROSALES, F. J.; RUBIO-HERNÁNDEZ, F. J. Structural breakdown and build-up in bentonite dispersions. **Applied Clay Science**, v. 33, n. 2, p. 109–115, 2006.

GERI, M.; VENKATESAN, R.; SAMBATH, K.; MCKINLEY, G. H. Thermokinematic memory and the thixotropic elasto-viscoplasticity of waxy crude oils. **Journal of Rheology**, v. 61, n. 3, p. 427–454, 2017.

GUIMARÃES, I. B.; ROSSI, L. F. DOS S. Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta. **4º Congresso Brasileiro de P&D de Petróleo e Gás - PDPETRO - Campinas - SP**, p. 1–8, 2007.

HAUSER, E. A.; REED, C. E. The thixotropic behaviour and structure of bentonite. **Fourteenth Colloid Symposium - Minneapolis, Minnesota**, p. 911–934, 1937.

HERSCHEL, V. W. H.; BULKLEY, R. Konsistenzmessungen von gummi-benzollosungen. **Kolloid Zeitschrift**, v. 39, p. 291–300, 1926.

HOFMANN, U.; ENDELL, K.; WILM, D. Kristallstruktur und quellung von montmorillonit. , v. 86, p. 340–348, 1933.

HOU, L. Experimental study on yield behavior of Daqing crude oil. **Rheologica Acta**, v. 51, p. 603–607, 2012.

HUANG, W.; LEONG, Y. K.; CHEN, T.; et al. Surface chemistry and rheological properties of API bentonite drilling fluid: pH effect, yield stress, zeta potential and ageing behaviour. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 146, p. 561–569, 2016.

HUYNH, H. T.; ROUSSEL, N.; COUSSOT, P. Aging and free surface flow of a thixotropic fluid. **Physics of Fluids**, v. 17, p. 033101, 2005.

HYUN, K.; WILHELM, M.; KLEIN, C. O.; et al. A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS). **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 12, p. 1697–1753, 2011.

IUPAC. **Compendium of chemical terminology**. 2^o ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.

JAMES, A. E.; WILLIAMS, D. J. A.; WILLIAMS, P. R. Direct measurement of static yield properties of cohesive suspensions. **Rheologica Acta**, v. 26, p. 437–446, 1987.

KELESSIDIS, V. C. Investigations on the thixotropy of bentonite suspensions. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 30, n. 18, p. 1729–1746, 2008.

KELESSIDIS, V. C.; TSAMANTAKI, C.; DALAMARINIS, P. Effect of pH and electrolyte on the rheology of aqueous Wyoming bentonite dispersions. **Applied Clay Science**, v. 38, n. 1–2, p. 86–96, 2007.

KUMAR, A.; STICKLAND, A. D.; SCALES, P. J. Viscoelasticity of coagulated alumina suspensions. **Korea-Australia Rheology Journal**, v. 24, n. 2, p. 105–111, 2012.

LAKE, L. W.; MITCHELL, R. F. **Petroleum engineering handbook - drilling engineering**. Unites States od America: Society of Petroleum Engineers, 2006.

LARSON, R. G.; WEI, Y. A review of thixotropy and its rheological modeling. **Journal of Rheology**, v. 63, n. 3, p. 477–501, 2019.

LEROUGE, S.; DECRUPPE, J. P.; HUMBERT, C. Shear banding in a micellar solution under transient flow. **Physical Review Letters**, v. 81, n. 24, p. 5457–5460, 1998.

LETWIMOLNUN, W.; VERGNES, B.; AUSIAS, G.; CARREAU, P. J. Stress overshoots of organoclay nanocomposites in transient shear flow. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 141, p. 167–179, 2007.

LEVINE, D. M.; RAMSEY, P. P.; SMIDT, R. K. **Applied statistics for engineers and scientists - using Microsoft Excel and MINITAB**. 1^o ed. Pearson, 2000.

LIN, X.; NAVAILLES, L.; NALLET, F.; GRINSTAFF, M. W. Influence of phosphonium alkyl substituents on the rheological and thermal properties of phosphonium-PAA-based supramolecular polymeric assemblies. **Macromolecules**, v. 45, n. 23, p. 9500–9506, 2012.

LIU, H.; LU, Y.; ZHANG, J. A comprehensive investigation of the viscoelasticity and time-dependent yielding transition of waxy crude oils. **Journal of Rheology**, v. 62, n. 2, p. 527–541, 2018.

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 82, p. 43–92, 1999.

MACOSKO, C. W. **Rheology: principles, measurements and applications**. New York: Wiley - VCH, 1994.

MAGNIN, A.; PIAU, J. M. Cone and plate rheometry of yield stress fluids - study of an aqueous gel. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 36, p. 85–108, 1990.

MALKIN, A.; KULICHIKHIN, V.; ILYIN, S. A modern look on yield stress fluids. **Rheologica Acta**, v. 56, n. 3, p. 177–188, 2017.

MARTINEZ, M. A. R.; GALLARDO, J. L. V.; BENAVIDES, M. M. DE; LÓPEZ-DURAN, J. D. G.; LARA, V. G. Rheological behavior of gels and meloxicam release. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 333, n. 1–2, p. 17–23, 2007.

MAS, R.; MAGNIN, A. Rheology of colloidal suspensions: case of lubricating greases. **Journal of Rheology**, v. 38, n. 4, p. 889–908, 1994.

MASUBUCHI, Y.; WATANABE, H. Origin of stress overshoot under start-up shear in primitive chain network simulation. **ACS Macro Letters**, v. 3, n. 11, p. 1183–1186, 2014.

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

MEWIS, J.; WAGNER, N. J. **Colloidal suspension rheology**. Cambridge University Press, 2012.

MØLLER, P. C. F.; FALL, A.; BONN, D. Origin of apparent viscosity in yield stress fluids below yielding. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 87, n. 3, p. 38004, 2009.

MØLLER, P. C. F.; FALL, A.; CHIKKADI, V.; KERKS, D.; BONN, D. An attempt to categorize yield stress fluid behaviour. **Philosophical Transactions of The Royal Society A**, v. 367, p. 5139–5155, 2009.

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

MØLLER, P. C. F.; RODTS, S.; MICHELS, M. A. J.; BONN, D. Shear banding and yield stress in soft glassy materials. **Physical Review**, v. 77, p. 041507, 2008.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 8^o ed. Wiley, 2012.

MORRISON, F. A. **Understanding rheology**. New York: Oxford University Press, Inc., 2001.

MURRAY, H. H. Overview - clay mineral applications. **Applied Clay Science**, v. 5, n. 5–6, p. 379–395, 1991.

NAGASE, Y.; OKADA, K. Heterogeneous behavior after yielding of solid suspensions. **Journal Rheology**, v. 30, n. 6, p. 1123–1142, 1986.

NGUYEN, Q. D.; BOGER, D. V. Yield stress measurement for concentrated suspensions. **Journal of Rheology**, v. 27, n. 4, p. 321–349, 1983.

NGUYEN, Q. D.; BOGER, D. V. Measuring the flow properties of yield stress fluids. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 24, n. 1, p. 47–88, 1992.

NORRISH, K. The swelling of montmorillonite. **Discussions of the Faraday Society**, v. 18, p. 120–134, 1954.

VAN OLPHEN, H. Internal mutual flocculation in clay suspensions. **Journal of Colloid Science**, v. 19, p. 313–322, 1964.

OSAKI, K.; INOUE, T.; UEMATSU, T. Stress overshoot of polymer solutions at high rates of shear: semidilute polystyrene solutions with and without chain entanglement. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 38, n. 24, p. 3271–3276, 2000.

OVARLEZ, G.; CHATEAU, X. Influence of shear stress applied during flow stoppage and rest period on the mechanical properties of thixotropic suspensions. **Physical Review E**, v. 77, p. 061403, 2008.

OVARLEZ, G.; COUSSOT, P. Physical age of soft-jammed systems. **Physical Review E**, v. 76, p. 011406, 2007.

OVARLEZ, G.; HORMOZI, S. **Lectures on visco-plastic fluid mechanics**. CISM International Centre for Mechanical Sciences, 2019.

PERSELLO, J.; MAGNIN, A.; CHANG, J.; PIAU, J. M.; CABANE, B. Flow of colloidal aqueous silica dispersions. **Journal of Rheology**, v. 38, n. 6, p. 1845–1870, 1994.

PIGNON, F.; MAGNIN, A.; PIAU, J. Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum: Identification of flow regimes and rheometric consequences. **Journal of Rheology**, v. 40, n. 4, p. 573–587, 1996.

PIPKIN, A. C. **Lectures on viscoelasticity theory**. 1^o ed. New York: Springer-Verlag, 1972.

RAYNAUD, J. S.; MOUCHERONT, P.; BAUDEZ, J. C.; et al. Direct determination by nuclear magnetic resonance of the thixotropic and yielding behavior of suspensions. **Journal of Rheology**, v. 46, n. 3, p. 709–732, 2002.

REINER, M. The Deborah number. **Physics Today**, v. 17, p. 62, 1964.

ROGERS, S. A.; CALLAGHAN, P. T.; PETEKIDIS, G.; VLASSOPOULOS, D. Time-dependent rheology of colloidal star glasses. **Journal of Rheology**, v. 54, n. 1, p. 133–158, 2010.

ROUYER, F.; COHEN-ADDAD, S.; HÖHLER, R. Is the yield stress of aqueous foam a well-defined quantity? **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 263, p. 111–116, 2005.

SALKIND, N. J.; RASMUSSEN, K. **Encyclopedia of measurement and statistics**. Thousand Oaks, California: SAGE Publications, 2007.

SETH, B. R. Rheological yield condition. **Rheologica Acta**, v. 13, p. 395–399, 1974.

SKADSEM, H. J.; LEULSEGED, A.; CAYEUX, E. Measurement of drilling fluid rheology and modeling of thixotropic behavior. **Applied Rheology**, v. 29, n. 1, p. 1–

11, 2019.

SOUZA MENDES, P. R.; THOMPSON, R. L. Time-dependent yield stress materials. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 45, p. 12–25, 2019.

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

STOKES, J. R.; TELFORD, J. H. Measuring the yield behaviour of structured fluids. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 124, p. 137–146, 2004.

TARCHA, B. A.; FORTE, B. P. P.; SOARES, E. J.; THOMPSON, R. L. Critical quantities on the yielding process of waxy crude oils. **Rheologica Acta**, v. 54, p. 479–499, 2015.

U. S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2007**. Washington: United States Government Printing Office, 2007.

U. S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2019**. Reston, Virginia, 2019.

VARGES, P. R.; COSTA, C. M.; FONSECA, B. S.; NACCACHE, M. F.; SOUZA MENDES, P. R. Rheological characterization of carbopol® dispersions in water and in water/glycerol solutions. **Fluids**, v. 4, n. 1, 2019.

VRYZAS, Z.; GEROGIORGIS, D. I.; WUBULIKASIMU, Y.; KELESSIDIS, V. C. Understanding the temperature effect on the rheology of water-bentonite suspensions. **Nordic Polymer Days (NPD) and Nordic Rheology Conference (NRC)**, p. 11, 2016.

VRYZAS, Z.; KELESSIDIS, V. C.; NALBANTIAN, L.; et al. Effect of temperature on the rheological properties of neat aqueous Wyoming sodium bentonite dispersions. **Applied Clay Science**, v. 136, p. 26–36, 2017.

WANG, Y.; WANG, S.-Q. Exploring stress overshoot phenomenon upon startup deformation of entangled linear polymeric liquids. **Journal of Rheology**, v. 53, n. 6, p. 1389–1401, 2009.

WEI, Y.; SOLOMON, M. J.; LARSON, R. G. Time-dependent shear rate inhomogeneities and shear bands in a thixotropic yield-stress fluid under transient shear. **Soft Matter**, 2019.

WENDT, E. M. S.; GOMES, L.; GALDINO, J.; FERNANDES, R. R.; FRANCO, A. T. The influence of storage time on the rheology and pH of bentonite suspensions. **25th International Congress of Mechanical Engineering**, p. 6, 2019.

WILHELM, M.; MARING, D.; SPIESS, H.-W. Fourier-transform rheology. **Rheologica Acta**, v. 37, p. 399–405, 1998.

YOON, J.; MOHTAR, C. Time dependent rheological behavior of modified bentonite

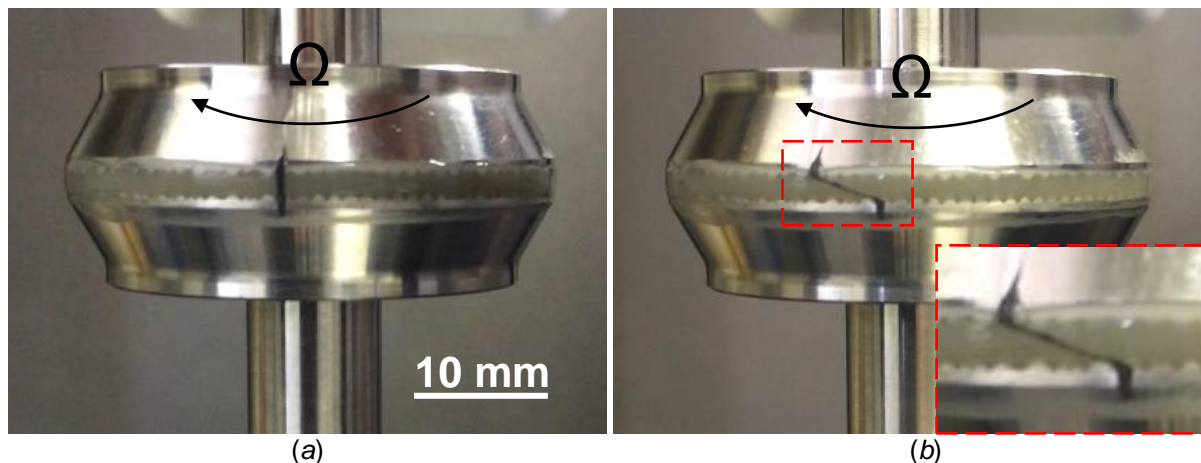
suspensions. **GeoCongress**, v. 2, p. 1195–1204, 2012.

YOON, J.; MOHTAR, C. Dynamic rheological properties of sodium pyrophosphate-modified bentonite suspensions for liquefaction mitigation. **Clays and Clay Minerals**, v. 61, n. 4, p. 319–327, 2013.

APÊNDICE A – Visualização das bandas de cisalhamento

O teste preliminar foi realizado com metodologia semelhante a utilizada por Pignon *et al.* (1996) para a visualização das bandas de cisalhamento em testes reológicos. No teste foi feita uma marca perpendicular às placas paralelas na superfície livre do fluido com tinta e auxílio de um fino pincel. O comportamento da linha vertical foi monitorado ao longo do tempo através de vídeo. As Figura A.1 – (a) e (b) mostram o movimento da marca quando a placa superior se movia a taxa de deformação de $0,316 \text{ s}^{-1}$. A primeira mostra a imagem no instante em que a marca foi feita, e, a segunda após 9 s. Observou-se que a linha continuou sendo reta na Figura A.1 – (b) mostrando o perfil de velocidade homogêneo, mesmo para a taxa de deformação crítica do presente trabalho.

Figura A.1 - Fotografia da marca com tinta feita na amostra quando a taxa de deformação de $0,316 \text{ s}^{-1}$ foi aplicada em (a) instante de tempo 0 s e (b) após 9 s, com a ampliação da região que mostra a marca de tinta.

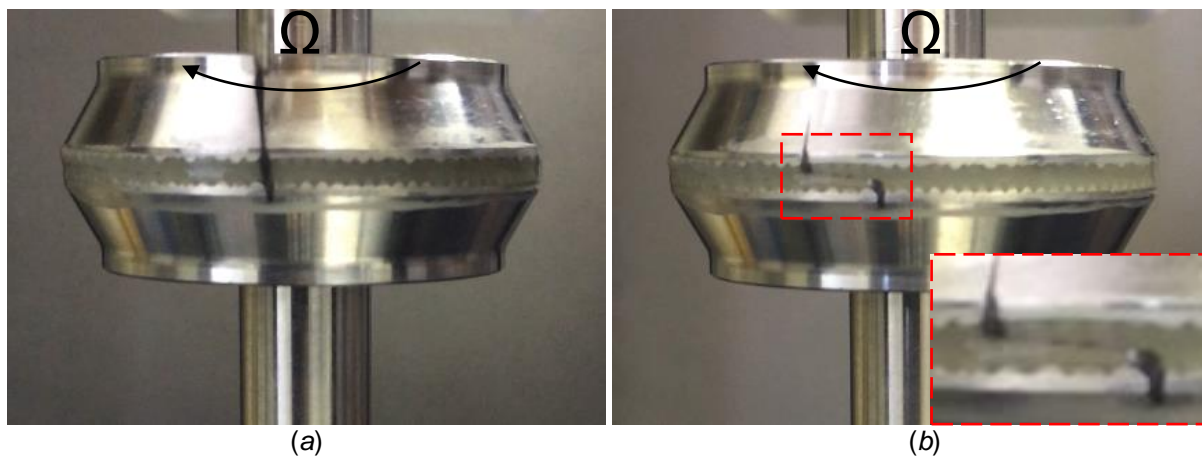


Fonte: Autora.

Após algum tempo em que a taxa de deformação de $0,316 \text{ s}^{-1}$ estava sendo aplicada no material, outra marca foi feita e as imagens no instante zero e após 9 s foram obtidas novamente. As imagens estão apresentadas nas Figuras A.2 – (a) e (b). Na Figura A.2 – (b) o perfil de velocidade homogêneo não foi mais observado. É possível verificar que a região menor que o espaçamento entre as placas foi cisalhada, conforme sugerido na seção 4.1. Portanto, a formação das bandas de cisalhamento

demora certo tempo para acontecer quando a taxa de deformação constante é aplicada.

Figura A.2 - Fotografia da marca com tinta feita na amostra após certo tempo sendo cisalhada com taxa de deformação de $0,316 \text{ s}^{-1}$ em (a) um certo instante de tempo e (b) após 9 s, com a ampliação da região que mostra a marca de tinta.



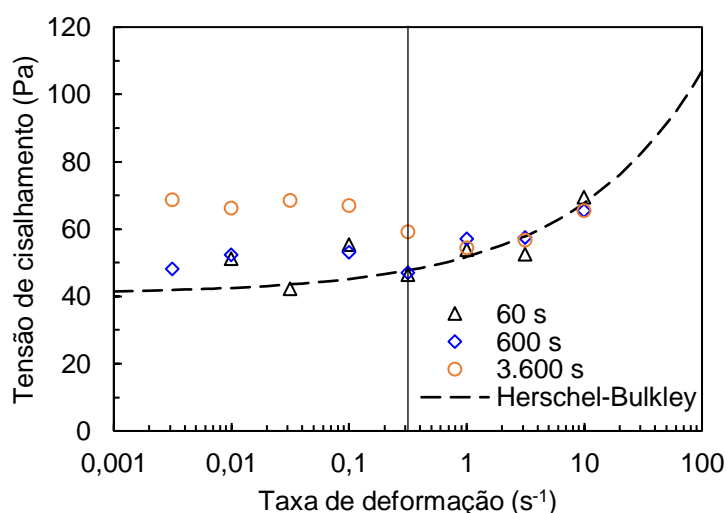
Fonte: Autora.

Com o resultado apresentado concluiu-se que a metodologia proposta é viável para investigar a formação das bandas de cisalhamento em trabalhos futuros. É necessário aplicar diversas melhorias na metodologia para que resultados com melhor qualidade sejam obtidos.

APÊNDICE B – Comparação de tensões de cisalhamento e taxas de deformação com a curva de escoamento

Os valores de tensões de cisalhamento medidas no fim do teste de reinício de escoamento, ou seja, após 1.000 s de aplicação da taxa de deformação, foram comparados com os valores de regime permanente obtidos pela curva de escoamento. As tensões de cisalhamento no fim do teste de reinício de escoamento estão apresentadas na Figura B.1 em função da taxa de deformação para os três tempos de repouso estudados, juntamente com o ajuste Herschel-Bulkley.

Figura B.1 - Tensões de cisalhamento após 1.000 s de aplicação da taxa de deformação para os três tempos de repouso estudados para comparação com a curva de escoamento representada pelo ajuste Herschel-Bulkley. A linha contínua indica a taxa de deformação crítica de $0,316 \text{ s}^{-1}$.

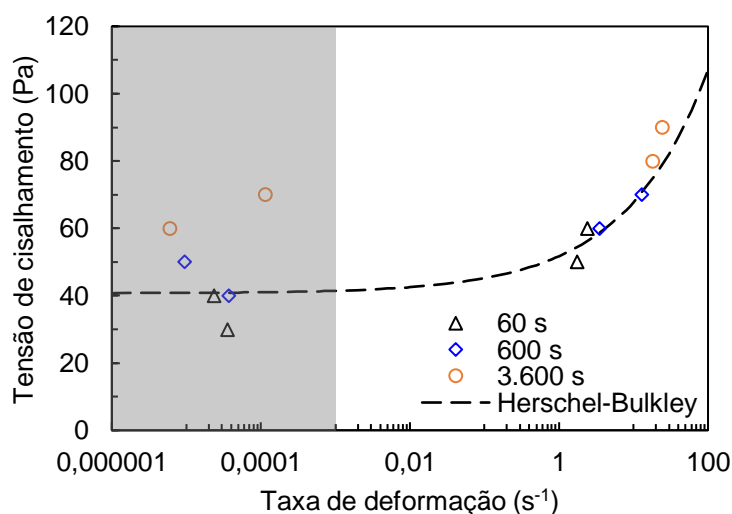


Fonte: Autora.

Observou-se que, para taxas de deformações maiores que a taxa de deformação crítica de $0,316 \text{ s}^{-1}$, onde as bandas de cisalhamento foram observadas na curva de escoamento, as tensões de cisalhamento medidas no fim do teste de reinício de escoamento apresentaram resultados muito próximos com o ajuste Herschel-Bulkley. Já para as menores taxas de deformação os resultados se afastaram do ajuste Herschel-Bulkley, indicando que a formação das bandas de cisalhamento aumentou os valores de tensões de cisalhamento medidas. As tensões de cisalhamento medidas foram maiores para o maior tempo de repouso, 3.600 s, indicando maior nível de estruturação do material.

As taxas de deformações obtidas no fim dos patamares de tensões de cisalhamento nos testes de fluência também foram comparadas com a curva de escoamento. Os valores dos patamares de tensões foram apresentados em função da taxa de deformação no fim do teste para os três tempos de repouso juntamente com o ajuste Herschel-Bulkley e estão apresentados na Figura B.2. É interessante notar que os valores de tensão para os quais o material escoou apresentam valores muito próximos ao ajuste Herschel-Bulkley, indicando que o regime permanente foi atingido. Já para as tensões que o material não escoou, as taxas de deformações medidas no fim do patamar foram muito pequenas, tanto que podem ser consideradas nulas de acordo com a precisão do reômetro. Na Figura B.2. a região para taxas de deformação menores que $0,001 \text{ s}^{-1}$ estão indicadas pela área sombreada, região pela qual pode-se considerar que não há escoamento.

Figura B.2 - Tensões de cisalhamento em função das taxas de deformação após 1.000 s de duração dos patamares para os três tempos de repouso estudados para comparação com a curva de escoamento representada pelo ajuste Herschel-Bulkley. A região sombreada indica as baixas taxas de deformação onde considerou-se que não há escoamento.



Fonte: Autora.

APÊNDICE C – Módulos dinâmicos em função da tensão de cisalhamento dos testes de varredura oscilatória

Os gráficos dos módulos dinâmicos são apresentados em função da amplitude de tensão de cisalhamento dos testes de varredura oscilatória. Em cada linha uma frequência é apresentada para os três tempos de repouso estudados: 60, 600 e 3.600 s. As frequências utilizadas foram de 0,0316, 0,1, 0,316, 1, 3,16 e 10 Hz, sendo que para a frequência de 1 Hz o teste foi realizado em triplicada.

