

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

THALES AUGUSTO BARBOSA PINTO SILVA

**ANÁLISE TEÓRICO-NUMÉRICA DE MODELO
CONSTITUTIVO PARA FLUIDOS TIXOTRÓPICOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2

**CURITIBA
2015**

THALES AUGUSTO BARBOSA PINTO SILVA

**ANÁLISE TEÓRICO-NUMÉRICA DE MODELO
CONSTITUTIVO PARA FLUIDOS TIXOTRÓPICOS**

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

Orientador: Prof. Ph.D Hil-
beth Parente Azikri de Deus
Coorientador: Prof. Ph.D César
Otaviano Ribeiro Negrão

CURITIBA

2015

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa "ANÁLISE TEÓRICO-NUMÉRICA DE MODELO CONSTITUTIVO PARA FLUIDOS TIXOTRÓPICOS", realizado pelo aluno Thales Augusto Barbosa Pinto Silva, como requisito para aprovação na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Ph.D Hilbeth Parente Azikri de Deus
Orientador

Prof. Ph.D César Otaviano Ribeiro Ne
Coorientador

Banca Examinadora

Prof. Dr. Admilson Teixeira Franco

Prof. Dr. Silvio L. M. Junqueira

RESUMO

As substâncias tixotrópicas podem ser encontradas em diferentes setores industriais como o químico, alimentício, manufatureiro e petrolífero. O comportamento reológico de tais substâncias possuem dependência temporal de seu nível de estruturação. De um modo geral, os modelos constitutivos destas, são constituídos por um sistema acoplado de duas equações: a equação constitutiva (baseada em modelos viscoelásticos) e a equação de taxa (uma equação que descreve a evolução da característica microestrutural do material). Visto que, em outros trabalhos dispostos na literatura, não se considera formalmente a dependência microestrutural do módulo de cisalhamento e da viscosidade no princípio dinâmico que origina a equação constitutiva, o presente trabalho objetiva analisar um novo modelo constitutivo apresentado na literatura em que tais inconsistências não ocorrem. A equação constitutiva é formulada utilizando um modelo de Jeffreys modificado e a equação de taxa é fundamentada a partir da teoria de coagulação de Smoluchowski. O modelo é analisado sob um ponto de vista teórico, verificando algumas propriedades atribuídas aos materiais tixotrópicos. Simulações numéricas e ajustes de testes reológicos são feitos, utilizando um código desenvolvido no MATLAB, para validar o modelo.

Palavras-chave: Substância tixotrópica, Modelo constitutivo, Testes reológicos.

Abstract

The thixotropic substances can be found in different industrial sectors, as the chemical, food, manufacture and oil ones. The rheological behavior of such substances has a structure level time dependence. Generally, the constitutive models for these substances are consisted of a two equations coupled system: the constitutive equation (based on viscoelastic models) and the rate equation (an equation that describes the microstructural features of the material). The shear modulus and the viscosity coefficient structural dependence are not formally considered in the dynamical principle that origins the constitutive equation in other works. Therefore, it aims to analyse a new constitutive model presented at the literature, in which such inconsistencies do not occur. The constitutive equation is based on a modified Jeffreys model and the rate equation is grounded on the Smoluchowski coagulation theory. The model is analysed under a theoretical point of view, verifying some features assigned to the thixotropic materials. Numerical simulations and curve fitting of rheological tests are made, using a Matlab code, to validate the model.

Keywords: Thixotropic substances, Constitutive models, Rheological tests.

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Esquema representando o transporte de óleo cru diretamente para a costa. Fonte: Autoria própria.	17
Figura 1.2 – Esquema de planta de perfuração de poços de petróleo. Fonte: (SANTOS, 2010)	18
Figura 2.1 – Comparação do comportamento para alguns materiais em tensão, sob a aplicação de uma deformação constante. Fonte: (MACOSKO; LARSON, 1994)	23
Figura 2.2 – Modelo de Maxwell. Fonte: Adaptado de (DEUS; DUPIM, 2013)	24
Figura 2.3 – Mudança da viscosidade e do coeficiente de tensão normal de uma amostra de polietileno fundido em função da taxa de deformação. Fonte: Adaptado de (MACOSKO; LARSON, 1994)	26
Figura 2.4 – Mudança da viscosidade de uma solução de polibutadieno, em função do tempo. Fonte: (MACOSKO; LARSON, 1994)	26
Figura 2.5 – Representação de um ensaio de histerese, com a tensão em função da taxa de deformação. Fonte: (MEWIS; WAGNER, 2009)	27
Figura 2.6 – Carregamento de patamar de taxa de deformação (a) e a resposta em tensão para um material viscoelástico (b), tixotrópico não viscoelástico (c) e tixotrópico viscoelástico (d). Fonte: (MEWIS; WAGNER, 2009)	28
Figura 2.7 – Viscosidade de uma amostra de óleo cru, sob diversas condições experimentais, em função do tempo. Fonte: (SOARES; THOMPSON; MACHADO, 2013)	29
Figura 2.8 – Curva da viscosidade em função da tensão para uma solução de óxido de ferro disperso em óleo mineral: dois patamares de viscosidade. Fonte: (BARNES, 1999)	31
Figura 4.1 – Microestrutura e curvas de equilíbrio para um material tixotrópico. Fonte: (BARNES, 1997)	39

Figura 4.2 – Esboço do modelo de Jeffreys modificado. Fonte: (SILVA; DEUS; NEGRÃO, 2014)	41
Figura 4.3 – Representação da cadeia de partículas. Fonte: (SILVA; DEUS; NEGRÃO, 2014)	44
Figura 5.1 – Esquema representando o algoritmo a ser implementado pelo autor, para o regime permanente	55
Figura 5.2 – Esquema representando o algoritmo a ser implementado, para o regime transiente.	56
Figura 6.1 – Pontos de inclinação nula de uma curva de escoamento. .	59
Figura 6.2 – Valor da função a ser otimizada $f(\alpha)$ para alguns valores de α	60
Figura 6.3 – Tensão em função da taxa de deformação: resultado do sistema de equações 6.2 e 6.4	61
Figura 6.4 – Viscosidade absoluta em função da taxa de deformação: resultado do sistema de equações 6.2 e 6.4	61
Figura 6.5 – Parâmetro estrutural em função da taxa de deformação: resultado do sistema de equações 6.2 e 6.4	62
Figura 6.6 – Comparação entre as duas formas de obtenção dos parâmetros em regime permanente	63
Figura 6.7 – Ampliação para comparação entre as duas formas de determinação dos parâmetros em regime permanente: viscosidade absoluta.	63
Figura 6.8 – Ampliação para comparação entre as duas formas de determinação dos parâmetros em regime permanente: parâmetro estrutural.	64
Figura 6.9 – Tensão em função da taxa de deformação, para os dois conjuntos de parâmetros: resultado do sistema de equações 6.2 e 6.4	64
Figura 6.10 – Viscosidade absoluta em função da taxa de deformação, para os dois conjuntos de parâmetros: resultado do sistema de equações 6.2 e 6.4	65
Figura 6.11 – Parâmetro estrutural em função da taxa de deformação, para os dois conjuntos de parâmetros: resultado do sistema de equações 6.2 e 6.4	65

Figura 6.12–Erro percentual entre as soluções dos diferentes conjuntos de parâmetros	66
Figura 6.13–Termos relacionados na Equação 6.16, em função da taxa de deformação	67
Figura 6.14–Termos associados à equação de taxa	67
Figura 7.1 – Tensão em função da taxa de deformação para o material MH	69
Figura 7.2 – Comparação entre a taxa de deformação e tensão inicial, utilizando diferentes valores de λ_0	71
Figura 7.3 – Tensão em função do tempo: teste de taxa de deformação constante.	72
Figura 7.4 – Viscosidade absoluta em função do tempo: teste de taxa de deformação constante.	72
Figura 7.5 – Parâmetro estrutural em função do tempo: teste de taxa de deformação constante.	73
Figura 7.6 – Coeficiente de viscosidade do elemento viscoso em função do tempo: teste de taxa de deformação constante.	74
Figura 7.7 – Coeficiente de viscosidade do elemento de Maxwell em função do tempo: teste de taxa de deformação constante.	74
Figura 7.8 – Módulo de cisalhamento em função do tempo: teste de taxa de deformação constante.	75
Figura 7.9 – $f(\dot{C})$ (Equação 7.12), em função do tempo: teste de taxa de deformação constante.	75
Figura 7.10 – $f(\dot{\eta}_\nu)$ (Equação 7.13), em função do tempo: teste de taxa de deformação constante.	76
Figura 7.11 – Taxa temporal da tensão, em função do tempo.	78
Figura 7.12 – Taxa temporal do parâmetro estrutural, em função do tempo.	78
Figura 7.13 – Resposta em tensão para um teste de deformação constante	81
Figura 7.14 – Tempo de reestruturação da microestrutura em função de C (ver definição na Equação 7.38)	81
Figura 7.15 – Tensão em função do tempo: teste de taxa de deformação com queda.	84
Figura 7.16 – Parâmetro estrutural em função do tempo: teste de taxa de deformação com queda.	84

Figura 7.17–Comparação para averiguar a variação temporal do parâmetro estrutural.	85
Figura 7.18–Comparação para averiguar a variação temporal do parâmetro estrutural, em teste de taxa de deformação com queda: ampliação.	85
Figura 7.19–Ampliação do parâmetro estrutural em função do tempo: teste de taxa de deformação com queda.	86
Figura 7.20–Tempo de recuperação da microestrutura em função da taxa de deformação no equilíbrio	86
Figura 7.21–Deformação elástica em função da taxa de deformação no regime permanente, considerando alguns valores de m	89
Figura 7.22–Deformação elástica em função do tempo: teste de patamar de taxa de deformação constante	89
Figura 7.23–Taxa de deformação em função do tempo: teste de tensão constante.	91
Figura 7.24–Parâmetro estrutural em função do tempo: teste de tensão constante	91
Figura 7.25–Viscosidade absoluta em função do tempo: teste de tensão constante	92
Figura 7.26–Taxa de deformação em função do tempo, $K_{\psi}^* = 100000$: teste de tensão constante	92
Figura 7.27–Parâmetro estrutural em função do tempo, $K_{\psi}^* = 100000$: teste de tensão constante	93
Figura 7.28–Viscosidade absoluta em função do tempo, $K_{\psi}^* = 100000$: teste de tensão constante	93
Figura 7.29–Viscosidade absoluta em função do tempo, $K_{\psi}^* = 100000$: teste de tensão constante	94
Figura 8.1 – Dados experimentais de óleo cru parafínico obtidos por meio do software <i>WebPlotDigitizer</i> a partir de artigo encontrado na literatura.	96
Figura 8.2 – Comparação entre dados experimentais e a resposta do modelo, no regime permanente.	97

Figura 8.3 – Comparação entre a resposta em tensão e taxa de deformação iniciais, considerando diferentes parâmetros estruturais iniciais	97
Figura 8.4 – Comparação de dados de tensão experimental e a resposta do modelo: teste de taxa de deformação constante	98

Lista de abreviaturas e siglas

SAOS *Small Amplitude Oscillatory Strain*

LAOS *Large Amplitude Oscillatory Strain*

MH *Material Hipotético: utilizado para análise dos resultados*

Lista de símbolos

G_r	Módulo de relaxação,	[Pa]
σ	Tensor tensão de Cauchy,	[Pa]
\mathbf{D}	Tensor de taxa de deformação,	[s ⁻¹]
τ	Tensão de cisalhamento,	[Pa]
γ	Deformação cisalhante,	[-]
t	Tempo	[s]
$N_1 N_2$	Diferença entre tensões normais, [seção 2.1],	[Pa]
ψ_1	Primeiro coeficiente de tensão normal, [Equação 2.7]	[Pa.s ²]
ψ_2	Segundo coeficiente de tensão normal, [Equação 2.7]	[Pa.s ²]
η	Viscosidade absoluta	[Pa.s]
η_x	Viscosidade do elemento x	[Pa.s]
G	Módulo de cisalhamento	[Pa]
λ	Parâmetro estrutural	[m]
u	Energia interna intensiva	[J/m ³]
θ	Temperatura absoluta	[K]
$N_\alpha \equiv N$	Número de cadeias	[-]
N_β	Número de partículas	[-]
ς_α	Potencial químico por cadeia	[J/(m ³ .N _α)]
ς_β	Potencial químico por partícula	[J/(m ³ .N _β)]
ψ	Energia livre de Helmholtz	[J/m ³]
n	Função contínua de densidade de probabilidade	[m ⁻¹] ou [m ⁻²] ou [m ⁻¹]
K	Fator de proporcionalidade	[s ⁻¹]

K_ψ	Constante do modelo,[Equação 4.44]	[$J.s^2/K.m^3$]
$2\eta_0$	Constante do modelo, [Equação 4.60]	[$Pa.s$]
α_1	Constante do modelo, [Equação 4.60]	[-]
α_2	Constante do modelo,[Equação 4.60]	[-]
β	Constante do modelo, [Equação 4.50]	[-]
k_0^*	Constante do modelo, [Equação 4.50]	[s^{-1}]
G_0	Constante do modelo, [Equação 4.58]	[Pa]
m	Constante do modelo, [Equação 4.58]	[-]
H	Função degrau unitário	[-]
t_0	Tempo de teste de rampa	[s]
G'	Módulo de armazenamento	[Pa]
G''	Módulo de perda	[Pa]
\mathfrak{F}^i	Função representando a taxa temporal de tensão [Equação 5.9]	[Pa]
\mathfrak{G}^i	Função representando a taxa temporal da taxa de cisalhamento [Equação 5.9]	[Pa]
Δ_t	Passo de tempo	[s]
C_{rp1}, C_{rp2}	Constantes auxiliares para deduções da curva de escoamento	
K	Razão entre tensão inicial e tensão em um instante qualquer para teste de deformação constante	
C_{rp1}, C_{rp2}	Constantes auxiliares para deduções da curva de escoamento	
$\Delta_{tr}, \Delta_{tr1} e \Delta_{tr2}$	Intervalos de tempo referente a construção da microestrutura: teste de patamar de taxa de deformação	
D_1	Função auxiliar: teste de patamar de taxa de deformação	

C_{cc1}, C_{cc2} Constantes de integração que auxiliam na dedução das condições iniciais: teste de patamar de taxa de deformação e de tensão

Superscritos

$\dot{()}$ Derivada em relação ao tempo,
 $()^i$ Valor no i -ésimo instante de tempo.
 $()^j$ Valor no j -ésimo instante de tempo, obtido experimentalmente.

Subscritos

$()_m$ Referente ao elemento de Maxwell
 $()_e$ Referente à parcela elástica do elemento de Maxwell
 $()_\nu$ Referente à parcela viscosa do elemento de Maxwell
 $()_v$ Referente ao elemento viscoso do modelo de Jeffreys
 $()_\mu$ Referente ao elemento viscoso
 $()_{eq}$ No equilíbrio/regime permanente
 $()_{i,j}$ Componentes i e j de um tensor
 $()_{ap}, ()_{ap2}$ Aplicada em testes reológicos
 $()_{1,2}$ Pontos de inclinação nula na curva de escoamento
 $()_k$ Propriedade igual ao seu valor no instante $t = 0$, dividida k vezes
 $()_i$ Teste com dois patamares: referente ao momento em que muda o patamar
 $()_f, ()_i$ Teste com dois patamares: referente ao momento em que muda o patamar
 $()_2$ Propriedade calculada no regime permanente utilizando metodologia descrita na seção 6.1
 $()_1$ Tensão calculada no regime permanente utilizando metodologia descrita na seção 6.2

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Motivação	17
1.2	O conceito de tixotropia	19
1.3	Objetivo	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1	Viscoelasticidade linear e não linear	22
2.1.1	<i>Shear-thinning</i>	25
2.2	Relação entre tixotropia e viscoelasticidade	26
2.3	Reestruturação, destruição e bifurcação da viscosidade	28
2.4	O problema da tensão limite de escoamento	30
2.5	Resumo do capítulo	32
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3.1	Modelos para materiais tixotrópicos: uma visão geral	33
3.2	Modelos cinemáticos estruturais	34
3.3	Alguns modelos recentes	34
3.4	Síntese do Capítulo	37
4	DESCRIÇÃO DO MODELO	38
4.1	Considerações gerais	38
4.1.1	Restrições aos funcionais associados	39
4.2	Equação constitutiva	41
4.3	Equação da evolução estrutural	44
4.3.1	Quebra estrutural	44
4.3.2	Construção estrutural	46
4.4	Módulo de cisalhamento e coeficientes de viscosidade	48
4.5	As equações do modelo	49
4.6	Resumo do capítulo	50
5	METODOLOGIA	51
5.1	Condições iniciais	51
5.2	Curva de escoamento (<i>Flowcurve</i>)	51
5.3	Testes em regime transiente	51
5.3.1	Teste de patamar	52
5.3.2	Testes oscilatórios	52
5.4	Métodos de solução	53

5.4.1	Solução de sistemas no regime permanente	53
5.4.2	Diferenças finitas (Método de Euler)-regime transiente . . .	54
5.4.3	Outros métodos de solução	54
5.5	Algoritmos	55
5.5.1	Síntese da metodologia	56
6	ANÁLISE E RESULTADOS: REGIME PERMANENTE	58
6.1	Formato em "S" da curva de escoamento	58
6.2	Avaliação dos parâmetros do material em regime permanente: α e η_0	62
6.3	Avaliação dos parâmetros do material em regime permanente: κ e β	65
6.4	Resumo do capítulo	67
7	ANÁLISE E RESULTADOS: REGIME TRANSIENTE	69
7.1	Condições de contorno	69
7.2	Teste de taxa constante	71
7.3	Tensão e mudança estrutural máximas	76
7.4	Análise dos parâmetros em regime transiente	79
7.4.1	Teste de deformação constante	79
7.4.2	Teste de patamar de taxa, seguido por queda	82
7.4.3	Teste de taxa de deformação constante	87
7.4.4	Teste de tensão constante	90
7.5	Resumo da metodologia para a determinação dos parâmetros . .	93
7.6	Resumo do capítulo	94
8	EXEMPLO TEÓRICO E EXPERIMENTAL	96
9	CONSIDERAÇÕES FINAIS	99
	Referências	101
	APÊNDICE A – CURVA DE ESCOAMENTO COM FORMATO "S": DEDUÇÕES	105
A.1	Pontos de inclinação nula	105
A.2	Dedução dos parâmetros em regime permanente	107
A.3	Reduzindo o sistema de equações	108
A.4	Solução a partir de α	111
	APÊNDICE B – DEDUÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO INICIAIS: TESTE DE TENSÃO E TAXA DE DEFORMAÇÃO CONSTANTE	112

B.1	Teste de taxa de deformação constante	112
B.1.1	Solução geral	113
B.1.2	Fator de integração	114
B.1.3	Obtendo a tensão inicial	115
B.2	Teste de tensão constante	117
	APÊNDICE C – UMA FORMA EXPLÍCITA DA TAXA TEMPORAL DA TENSÃO	121
	APÊNDICE D – DERIVADA TEMPORAL DE SEGUNDA ORDEM DO PARÂMETRO ESTRUTURAL	123
	APÊNDICE E – CONSIDERANDO $\beta = 1$ PARA A DEDUÇÃO DO TEMPO DE REESTRUTURAÇÃO	124
	APÊNDICE F – DERIVADA TEMPORAL DA TAXA DE DEFORMAÇÃO	125

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

No cenário econômico mundial, o fato de que a produção petrolífera atingirá em um determinado momento um nível máximo (DIMITRIOU, 2013), é de grande importância. O decréscimo na produção de barris de petróleo evidenciaria que o nível máximo teria sido atingido. No entanto, a produção atual é ascendente, impulsionada por avanços tecnológicos que possibilitam a extração em lugares remotos e em fontes cada vez mais escassas. A tecnologia de extração se expandiu em dois sentidos: eficiência na produção e exploração de reservas remotas.

A fim de baratear o processo de exploração e aumentar sua eficiência, empresas petrolíferas consideram a possibilidade de transportar o óleo cru diretamente da unidade de produção para a costa, reduzindo custos de transportes e/ou portuários (RØNNINGSEN, 1992). Este transporte é representado na Figura 1.1. A unidade de produção é esquematizada no canto superior direito, de onde o óleo parte para a costa (canto esquerdo).

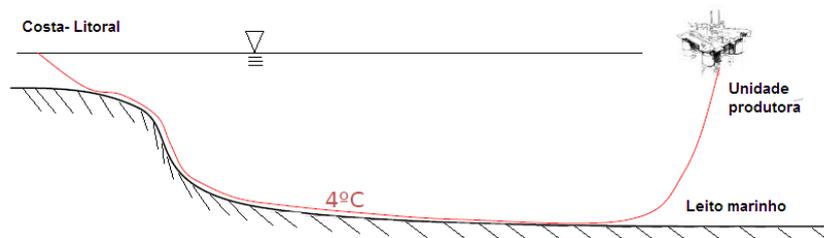


Figura 1.1 – Esquema representando o transporte de óleo cru diretamente para a costa. Fonte: Autoria própria.

Um importante aspecto, observado na Figura 1.1, é o fato de que uma parte da tubulação está localizada no fundo do oceano. Verifica-se, nesta região, valores de temperatura aproximados a 4°C . O óleo cru pode ser considerado um fluido tixotrópico (BARNES, 1997) e pode apresentar, na faixa de temperaturas descrita, uma estrutura gelificada. Para que esta seja rompida e o escoamento possa reiniciar, são necessárias altas pressões das bombas. É necessário, portanto, que se conheça e preveja o comportamento dos fluidos tixotrópicos, para que o dimensionamento da tubulação e da bomba seja feito de maneira segura e viável.

Uma operação fundamental, para a exploração de petróleo em grandes profundidades, é a perfuração. Nesta etapa, há constante preocupação em remover os cascalhos formados pela ação da broca. Com eventuais paradas na operação (para manutenção ou troca de peças), é também necessário evitar que os cascalhos retornem ao fundo do poço perfurado

(ROCHA, 2010; SANTOS, 2010). Os fluidos de perfuração desempenham estas funções: um material tixotrópico que pode escoar, quando cisalhado pela rotação da broca removendo os cascalhos e ao cessar a carga de cisalhamento, o material gelifica, mantendo os cascalhos suspensos (MENDES, 2011).

A Figura (1.2) esquematiza a operação na qual o fluido de perfuração é utilizado.



Figura 1.2 – Esquema de planta de perfuração de poços de petróleo. Fonte: (SANTOS, 2010)

O fluido é armazenado no tanque (3) e, após ser injetado por bombas (4) pelo interior da coluna de perfuração (2), é utilizado para remover os fragmentos de rocha, gerados a partir do atrito entre a broca (1) e o fundo do poço. O fluido retorna pelo espaço anular formado pela parede do poço e pela coluna de perfuração e em seguida, é separado dos fragmentos de rocha e outras impurezas (5), podendo então ser reutilizado (SANTOS, 2010).

Os fluidos tixotrópicos possuem aplicação em diversos setores industriais, além do setor petrolífero. Pode-se citar os setores de alimentos, de tinta, de revestimento entre outros (MEWIS; WAGNER, 2009; BARNES, 1997). Devido à larga aplicabilidade e ao comportamento característico de materiais tixotrópicos, muitas pesquisas estão sendo feitas para descrevê-lo de maneira consistente. Em geral, busca-se :

- Sua descrição qualitativa, com o intuito de compreender os fenômenos associados;
- A descrição formal de experimentos, afim de quantificar e classificar os parâmetros para a obtenção de informações relevantes e;
- A modelagem consistente das equações que regem o fenômeno, para a previsão do comportamento do fluido.

Várias modelos foram propostos (DULLAERT; MEWIS, 2006; MENDES, 2009; MENDES, 2011; MENDES; THOMPSON, 2013; DEUS; DUPIM, 2013; DEUS; DUPIM, 2012) para suprir a demanda teórica atual. Entretanto, há ainda questionamentos a serem respondidos, referente à modelagem de materiais tixotrópicos.

Analisa-se, neste trabalho, o modelo apresentado por Silva et al. (2014). A maneira na qual será feita esta análise, ser apresentada na seção (1.3).

Uma discussão relacionada ao conceito de tixotropia é feita na seção a seguir, com o intuito de aproximar o leitor ao tema a ser abordado.

1.2 O conceito de tixotropia

Foram utilizados como embasamento teórico, para a construção desta seção, o conteúdo dos artigos de revisão apresentado por Mewis(1979) e Barnes (1997). A escolha foi feita tendo em vista que os artigos possuem grande influência em vários trabalhos associados à tixotropia e devido ao elevado número de citações em periódicos (citações do artigo de Barnes: 466 na web of Science, 734 e google scholar; citações do artigo de Mewis: 228 na web of Science e 386 google scholar).

A palavra tixotropia, foi inserida por Peterfi em 1927 a partir da combinação das palavras gregas “Thixis” e “Trepo”, que significam, respectivamente, agitar (ou tocar) e mudança. Esta definição evidencia as primeiras observações do fenômeno: notou-se que alguns materiais, mudavam da fase gel ¹, isotermicamente, para a fase sol ² devido a vibrações mecânicas e que, após algum tempo sem vibrações (em repouso), a fase gel era novamente obtida. Este processo poderia ser feito repetidamente. À luz desta definição, alguns autores propuseram que uma nova mudança de fase havia sido descoberta.

Outras definições de tixotropia surgiram, conforme mais materiais apresentavam caráter tixotrópico e mais dúvidas foram surgindo em torno dos conceitos associados. Pryce-Jones

¹ Fase na qual a substância possui uma cadeia contínua sólida englobando uma fase contínua líquida. Especificadamente, se alguma molécula de uma substância atinge dimensões macroscópicas, de maneira que esta se expanda pela solução, então a substância é um gel

² Suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido. Em uma suspensão coloidal, a força gravitacional é desprezível devido ao pequeno tamanho relativo da fase dispersa.

em 1934 estabeleceu que a tixotropia é caracterizada pelo crescimento da viscosidade de um material quando se encontra em repouso e o decréscimo quando se encontra sobre tensão. Recentemente, uma definição mais geral (MENDES, 2011), explicita que materiais tixotrópicos possuem um comportamento dependente do tempo, em que a viscosidade, em regime permanente, decai com a taxa de deformação e que estas mudanças são reversíveis. Embora várias outras propostas para um conceito único e global de tixotropia tenham sido feitas, nota-se, que o emprego do conceito é relativo: dependendo do contexto (industrial, entre pesquisadores na área de reologia, entre outros) no qual é inserido, uma interpretação é dada, seja utilizando a definição de Peterfi, de Pryce-Jones, a utilizada por Mendes ou outra (BARNES, 1997).

As dificuldades experimentais surgem no estabelecimento de um conjunto de parâmetros que, ao serem medidos, determinam quantitativamente o comportamento do material sob escoamento. Muitos trabalhos relatam a investigação de tais parâmetros (ANDRADE et al., 2015; CHENG; EVANS, 1965; SOLOMON et al., 2001). Alguns podem estar associados ao resfriamento feito antes dos testes reológicos³: a taxa de temperatura de resfriamento ou a temperatura na qual o material está antes de resfriar. De maneira geral, o material possui uma forte dependência do histórico de algumas variáveis. Há, também, uma grande dúvida quanto ao teste que melhor evidencia as respostas com informações relevantes de um material tixotrópico. Como será discutido posteriormente, cada teste pode demonstrar vários aspectos, no entanto, não há uma metodologia estabelecida para avaliar o material.

Sob o ponto de vista teórico, existem inúmeras discussões quanto ao tipo de modelo que deve ser utilizado e como são quantificados os mecanismos que caracterizam a reconstrução e destruição⁴ da microestrutura dos fluidos dependentes do tempo. Embora, sob o ponto de vista da mecânica do contínuo, modelos de vários fluidos são bem estabelecidos (TRUEDELL; NOLL, 2004), a forte dependência do histórico e da mudança estrutural na resposta dinâmica dos fluidos tixotrópicos os diferenciam de outros materiais.

São notáveis as dificuldades e o número de questionamentos associados a tixotropia. De fato, segundo Barnes (1997), a descrição de fluidos tixotrópicos e o conceito de tensão de escoamento de fluidos constituem os maiores problemas da reologia.

O contexto no qual este trabalho se insere é teórico: o modelo proposto por Silva et al. (2014) será analisado.

1.3 Objetivo

O modelo proposto por Silva et al. (2014) é analisado, afim de verificar se representa os principais comportamentos característicos de um fluido tixotrópico. Alguns objetivos

³ Testes na qual uma carga de cisalhamento de tensão/taxa de deformação é feito, obtendo a resposta em taxa de deformação/tensão.

⁴ Essas palavras são utilizadas para nomear os fenômenos que caracterizam a variação estrutural de um fluido. Será descrito posteriormente qual é a definição de estrutura utilizada no trabalho e quais implicações elas possuem na resposta do material sob testes reológicos.

específicos são mencionados:

- Analisar, sob o ponto de vista numérico-computacional, que o modelo consegue reproduzir resultados semelhantes àqueles apresentados na literatura para alguns testes clássicos (a serem descritos na próxima seção) e se a solução obtida é estável;

- Verificar que o modelo pode representar, analiticamente e computacionalmente, comportamentos de diferentes materiais tixotrópicos.

- Analisar os parâmetros do modelo.

Alguns aspectos teóricos associados à tixotropia serão descritos no capítulo que segue, para embasar a discussão que será apresentada nos resultados e definir os principais termos e fenômenos mencionados na literatura.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A tixotropia está associada com alguns fenômenos conhecidos na reologia. As variáveis envolvidas e os modelos associados são fundamentais para diferenciar um material tixotrópico de outros materiais. Fenômenos associados à tixotropia são descritos neste capítulo e aspectos experimentais e relacionados aos modelos associados são levantados. A estratégia adotada é de primeiramente averiguar os principais fenômenos associados a tixotropia e posteriormente definir seu conceito a partir de restrições matemáticas.

Os materiais tixotrópicos viscoelásticos se diferem de materiais puramente viscoelásticos, devido a sua estruturação e/ou desestruturação, mas . De fato, a viscoelasticidade é frequentemente confundido com tixotropia (MEWIS; WAGNER, 2009). Neste sentido, define-se a viscoelasticidade na primeira seção, para que na segunda seção, seja comparada com a tixotropia. Explica-se qualitativamente, na terceira seção, os processos responsáveis pela distinção entre materiais tixotrópicos (viscoelásticos ou não) e outros materiais.

A tensão limite de escoamento é descrita na quarta seção. O termo remete a uma discussão constante na literatura relacionada a modelagem de fluidos tixotrópicos (MENDES; THOMPSON, 2013; DULLAERT; MEWIS, 2006; BARNES, 1997) e por isto, uma seção é inserida levantando informações relevantes associadas. Ao final do capítulo, um breve resumo é feito, evidenciando os principais assuntos abordados.

2.1 Viscoelasticidade linear e não linear

Materiais viscoelásticos possuem um comportamento dependente do tempo que consiste em (MACOSKO; LARSON, 1994):

- um decaimento da tensão após aplicada e mantida uma deformação e;
- sob carregamento de tensão constante, o material continua a se deformar¹.

Compara-se um material viscoelástico, um fluido newtoniano e um sólido elástico, na figura 2.1, a partir da aplicação de uma deformação contante ao longo do tempo.

A tensão do sólido elástico (Figura 2.1b) e do fluido newtoniano (Figura 2.1c), são constantes após um curto intervalo posterior a aplicação da carga de deformação. Nota-se, no entanto, um comportamento variado da tensão do material viscoelástico ao longo do tempo 2.1d. A tensão decresce monotonicamente até que um estado de tensões estável é alcançado. Para a caracterização destes materiais, deve-se conhecer seu histórico de tensão, pois pode estar em um estado intermediário, i.e., um estado de tensões estável ainda não foi alcançado.

¹ Comportamento que pode ser denominado como *Creep*. Um teste com aplicação de tensão constante ao longo do tempo (*creeping test* (MENDES, 2011)) é feito, a fim de observar este comportamento. Posteriormente, serão comentados alguns aspectos sobre outros testes.

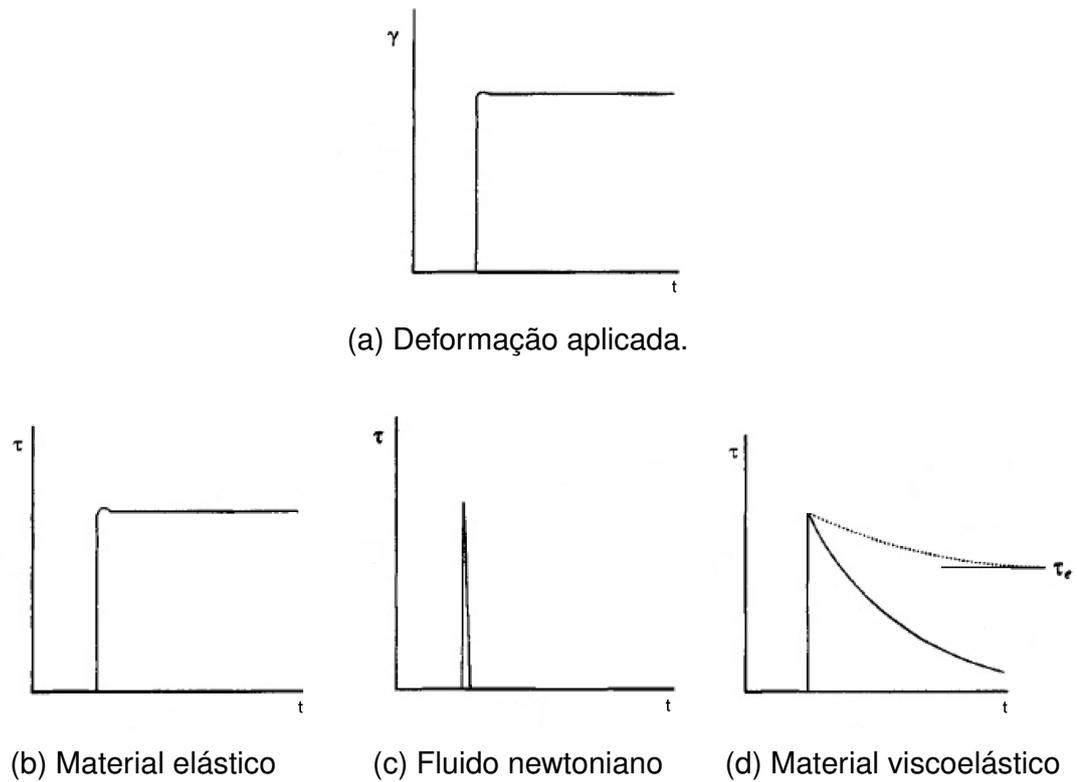


Figura 2.1 – Comparação do comportamento para alguns materiais em tensão, sob a aplicação de uma deformação constante. Fonte: (MACOSKO; LARSON, 1994)

A viscoelasticidade linear é caracterizada pela equação (MACOSKO; LARSON, 1994)

$$G_r(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma} \quad [Pa] \quad (2.1)$$

onde $G_r(t)$ é o módulo de relaxação, τ e γ são a tensão e deformação de cisalhamento ². Nota-se que a tensão é independente da deformação, i.e., a relaxação da tensão é dependente apenas do tempo, o que ocorre, geralmente, para materiais sob cargas pequenas de deformação (MACOSKO; LARSON, 1994).

O módulo de relaxação de materiais viscoelásticos não lineares, representada por (MACOSKO; LARSON, 1994)

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

onde a tensão e, conseqüentemente, o módulo de relaxação, são dependentes da deformação imposta. Esta sutil diferença no comportamento de materiais viscoelásticos lineares e não lineares, resulta em uma diferença significativa no equacionamentos.

² Considerando σ como o tensor de tensão de Cauchy e D como o tensor de taxa de deformação (TRUESDELL; NOLL, 2004), $\tau \equiv \sigma_{1,2}$, $\dot{\gamma} \equiv D_{1,2}$, respectivamente. A direção 1 é a direção do escoamento, 2 é normal a superfície no qual este ocorre e 3 é o produto vetorial do vetor diretor de 1 pelo vetor diretor de 2. Esta notação será adotada no restante do trabalho

Modelos estabelecidos são utilizados, sob o ponto de vista da mecânica do contínuo (TRUESDELL; NOLL, 2004), para descrever materiais viscoelásticos linear. Alguns modelos são formulados a partir de analogias entre as relações constitutivas³ do material, com as equações dinâmicas de elementos constituídos de amortecedores (elementos viscosos) e molas (elemento elásticos), sob carregamentos de força. Considera-se, por exemplo, o modelo de Maxwell representado esquematicamente na figura 2.2. Neste modelo, a

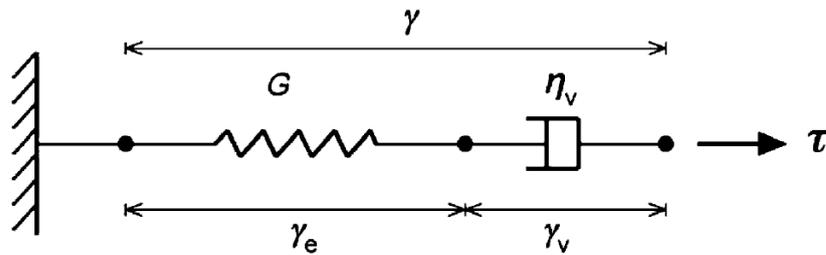


Figura 2.2 – Modelo de Maxwell. Fonte: Adaptado de (DEUS; DUPIM, 2013)

deformação e a tensão são particionadas em uma parcela elástica $(\cdot)_e$ e outra viscosa $(\cdot)_v$ (ver figura 2.2).

A resposta para o elemento elástico é descrita através da lei de Hooke (DEUS; DUPIM, 2013; MENDES, 2009)

$$\tau_e = G\gamma_e, \quad (2.3)$$

onde G é o módulo de cisalhamento do elemento elástico. Considerando G constante, a taxa de deformação neste elemento é descrita por

$$\dot{\gamma}_e = \frac{\dot{\tau}_e}{G}. \quad (2.4)$$

A tensão no elemento viscoso, é modelada de maneira semelhante a de um fluido newtoniano

$$\tau_v = 2\eta_v\dot{\gamma}_v, \quad (2.5)$$

onde $2\eta_v$ é o coeficiente de viscosidade do elemento viscoso. As tensões em cada elementos são iguais $\tau = \tau_e = \tau_v$ e a deformação total é a soma das deformações de cada constituinte, i.e., $\gamma = \gamma_e + \gamma_v$. A partir destas restrições e das equações (2.4) e (2.5), a relação constitutiva é deduzida

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_v + \dot{\gamma}_e = \frac{\tau_v}{2\eta_v} + \frac{\dot{\tau}_e}{G} = \frac{\tau}{2\eta_v} + \frac{\dot{\tau}}{G}. \quad (2.6)$$

Expressões relacionando explicitamente a tensão e a taxa de deformação (relações constitutivas) podem ser obtidas, de maneira semelhante, para outros modelos viscoelásticos lineares apresentados na literatura como os modelos de Jeffreys ou Kelvin-Voigt, por exemplo (BIRD et al., 1977; MACOSKO; LARSON, 1994). Entretanto, estes estão sendo

³ Relações que acoplam as respostas cinemáticas de um determinado material, com as cargas de força às quais é solicitado ou exerce (TRUESDELL; NOLL, 2004).

atualmente adaptados para materiais com comportamento não linear e/ou tixotrópicos (MENDES, 2011; MENDES; THOMPSON, 2013; DEUS; DUPIM, 2013; SILVA; DEUS; NEGRÃO, 2014). É fundamental que se defina quais variáveis são constantes e quais variam no tempo. Para um material viscoelástico linear, como o caso apresentado, $2\eta_\nu$ e G são independentes do tempo. Porém, para casos onde esta modelagem é adaptada para materiais tixotrópicos, estas considerações não são sempre verdadeiras. De fato, equívocos são apresentados na literatura na distinção entre um material viscoelástico e um tixotrópico, devido a este aspecto na modelagem de ambos (MEWIS; WAGNER, 2009). A discussão quanto a variação temporal das variáveis associadas é necessária, pois o modelo a ser analisado neste trabalho apresenta novas ideias neste sentido, como será visto posteriormente.

Um fenômeno associado a materiais viscoelásticos e a fluidos tixotrópicos é descrito na subseção a seguir: *Shear-thinning*. É um fenômeno constantemente mencionado na literatura referente à tixotropia (BARNES, 1997; MEWIS; WAGNER, 2009; DIMITRIOU, 2013).

2.1.1 *Shear-thinning*

Um fluido escoando entre duas placas planas possui em alguns casos, além da tensão de cisalhamento na placa, diferenças entre cargas de tensão axiais, contabilizadas por $N_1 = \sigma_{1,1} - \sigma_{2,2}$ e $N_2 = \sigma_{2,2} - \sigma_{3,3}$ (MACOSKO; LARSON, 1994), onde σ é o tensor tensão de Cauchy e $\sigma_{i,j}$ é a componente representada pela linha i e coluna j do tensor. Quando pequenas taxas de deformação são consideradas, a viscosidade tende a ser constante e N_1, N_2 são proporcionais a $\dot{\gamma}^2$. Portanto, os coeficientes de tensão normal ψ_1 e ψ_2 , definidos por

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} \\ \psi_2 &= \frac{N_2}{\dot{\gamma}^2},\end{aligned}\tag{2.7}$$

tendem a ser constantes quando o material está sob pequenas taxas de deformação. No entanto, os valores de η , ψ_1 e ψ_2 tendem a diminuir para alguns materiais, quando submetidos a maiores taxas de deformações. Estes decaimentos caracterizam o fenômeno denominado como *shear-thinning*, característico de alguns fluidos tixotrópicos (MENDES; THOMPSON, 2013). Na figura 2.3, são apresentados alguns dados da viscosidade absoluta $\eta \equiv \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ e do primeiro coeficiente de tensão normal em regime permanente, obtidos para um polímero fundido. Evidencia-se o decaimento de ambos, caracterizando o fenômeno *shear thinning*.

Outra maneira de verificar a ocorrência do fenômeno é observando a viscosidade ao longo do tempo, representada na Figura 2.4.

Nota-se um sobressalto (*overshoot*) da viscosidade para altas taxas de deformação evidenciando um comportamento dependente da deformação aplicada.

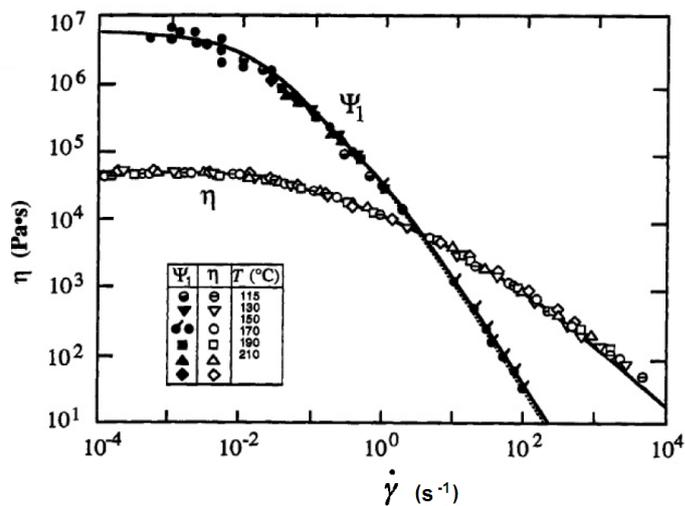


Figura 2.3 – Mudança da viscosidade e do coeficiente de tensão normal de uma amostra de polietileno fundido em função da taxa de deformação. Fonte: Adaptado de (MACOSKO; LARSON, 1994)

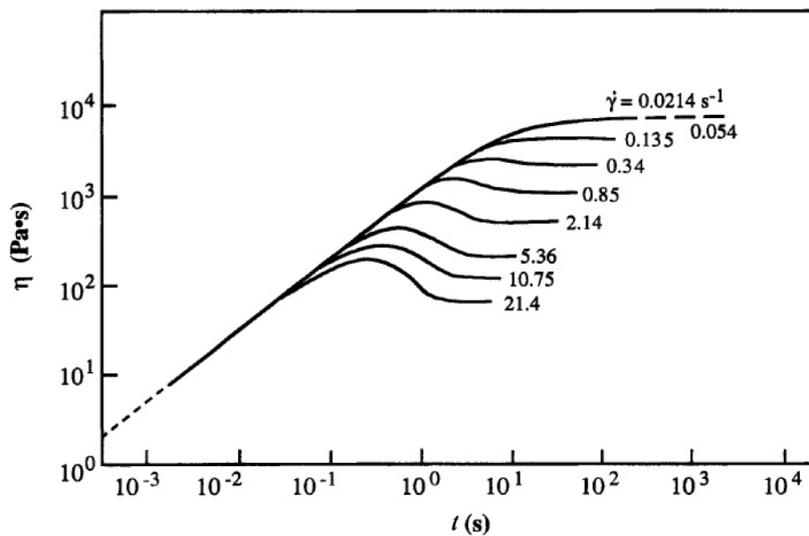


Figura 2.4 – Mudança da viscosidade de uma solução de polibutadieno, em função do tempo. Fonte: (MACOSKO; LARSON, 1994)

Como foi descrito nesta seção, materiais viscoelásticos e tixotrópicos podem apresentar o comportamento *shear-thinning*. As principais semelhanças e diferenças entre estes materiais são descritas na subseção seguinte.

2.2 Relação entre tixotropia e viscoelasticidade

Materiais tixotrópicos e viscoelásticos apresentam “overshoots” de tensão em ensaio de degrau de taxa de deformação (“start-up tests”) e de histerese. O ensaio de histerese

de taxa de deformação consiste no aumento da taxa até um valor máximo e um posterior decréscimo. A resposta para alguns materiais tixotrópicos são representados na figura 2.5. Nota-se um comportamento semelhante ao da figura 2.5 para fluidos viscoelásticos.

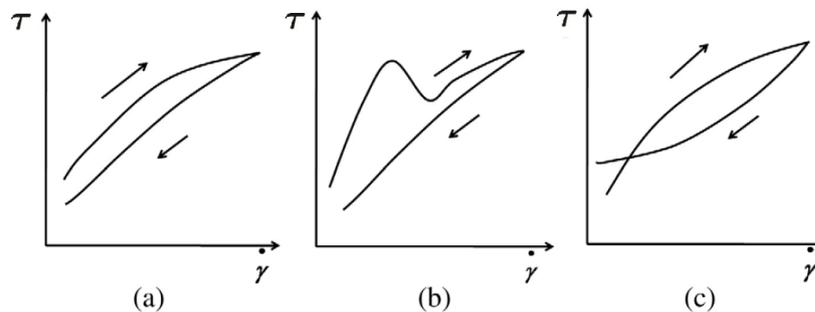


Figura 2.5 – Representação de um ensaio de histerese, com a tensão em função da taxa de deformação. Fonte: (MEWIS; WAGNER, 2009)

Conclui-se que as diferenças entre um material tixotrópico e viscoelástico não podem ser evidenciadas a partir deste teste ou no teste de patamar.

Como já mencionado, modelos de viscoelasticidade linear (Maxwell por exemplo), tanto são utilizados para fluidos tixotrópicos quanto de materiais viscoelásticos (MEWIS; WAGNER, 2009): outra semelhança observada.

As diferenças observáveis entre a tixotropia e a viscoelasticidade estão vinculadas com a reversibilidade associada a materiais tixotrópicos, evidenciada em um teste de patamar de taxa de cisalhamento, seguido por um patamar com taxa menor. O teste evidencia as diferenças características de um material viscoelástico puro, tixotrópico viscoelástico e tixotrópico não viscoelástico, da maneira explicitada na Figura 2.6.

A resposta é descrita qualitativamente para cada tipo de material. Após a redução da taxa, o material viscoelástico (Figura 2.6b), linear ou não, terá sua tensão monotonicamente reduzida, até atingir o regime permanente. Um efeito diferenciado é observado em materiais tixotrópicos. Quando não viscoelásticos (Figura 2.6c), a tensão destes cai instantaneamente, com um posterior crescimento devido a estruturação. Entretanto, quando tixotrópicos viscoelásticos, a tensão primeiramente reduz não instantaneamente e devido à reconstrução, o aumento da tensão ocorre em seguida (Figura 2.6d).

As diferenças, evidenciadas pelo teste apresentado na Figura 2.6, se devem aos mecanismos de reestruturação e destruição estrutural, característicos de fluidos tixotrópicos. Tais mecanismos são apresentados na seção seguinte.

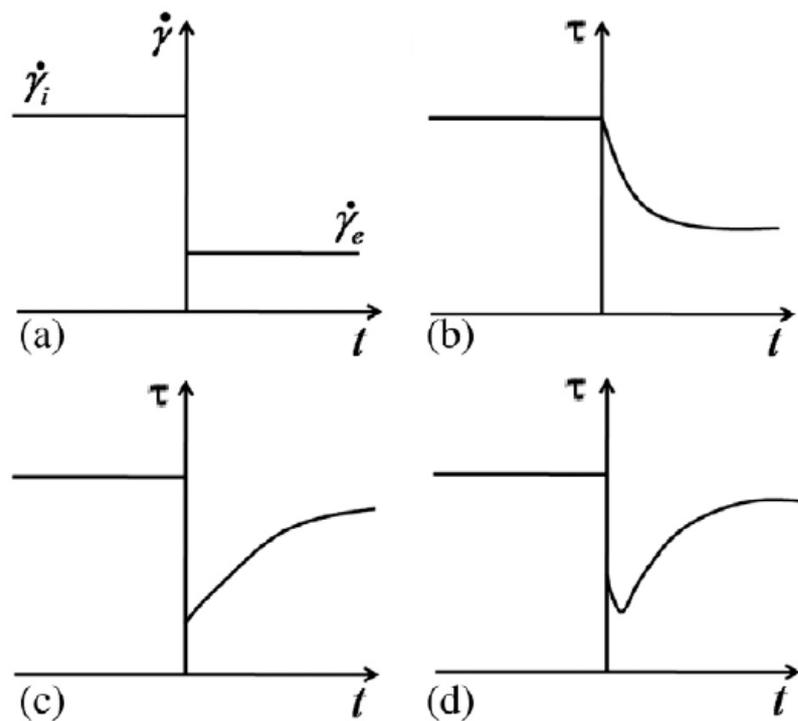


Figura 2.6 – Carregamento de patamar de taxa de deformação (a) e a resposta em tensão para um material viscoelástico (b), tixotrópico não viscoelástico (c) e tixotrópico viscoelástico (d). Fonte: (MEWIS; WAGNER, 2009)

2.3 Reestruturação, destruição e bifurcação da viscosidade

Uma das maneiras mais utilizadas na literatura de descrever e modelar alguns fenômenos associados à tixotropia ou de examiná-los a partir de dados obtidos, é através dos processos chamados de reestruturação (*Aging*) e destruição (*Rejuvenation*) do material (COUSSOT et al., 2002; MENDES, 2011; MENDES; THOMPSON, 2013).

A reestruturação do material é geralmente contabilizada a partir de um parâmetro escalar, comumente representado pela letra grega λ (MEWIS; WAGNER, 2009). É comum na literatura admitir que o fenômeno ocorra devido ao movimento browniano dos constituintes da microestrutura do material e/ou devido às colisões geradas a partir do escoamento (BARNES, 1997; DEUS; DUPIM, 2013; DEUS; DUPIM, 2012). Com as colisões, alguns constituintes (partículas ou cadeias de partículas) irão se acoplar a outros, estruturando o material.

O conceito de “flocos” é também comumente adotado na literatura (BARNES, 1997). O floco é resultado da aglomeração de cadeias poliméricas formadas em um material estruturado, que pode se coalescer a outros ou se desintegrar, a depender dos esforços aos quais o material está submetido (DEUS; DUPIM, 2013; DEUS; DUPIM, 2012). Em alguns

casos, considera-se sua deformação (MUJUMDAR; BERIS; METZNER, 2002).

Assim como o que foi discutido em relação à construção de fluidos, não há um consenso quanto ao mecanismo do processo de quebra ou destruição da microestrutura (EL-GENDY et al., 2012; MENDES, 2009; MEWIS, 1979; BARNES, 1997; TOORMAN, 1997; RITTER; BATYCKY et al., 1967). No entanto, é aceito que pode ocorrer após o repouso do material, ou concomitantemente com o processo de estruturação. Esta ação conjunta dos dois processos pode ser averiguada através do fenômeno conhecido como a bifurcação da viscosidade ou efeito avalanche (COUSSOT et al., 2002).

Um teste de patamar de tensão (ou “Aging test”) (SOARES; THOMPSON; MACHADO, 2013) consiste em submeter um determinado material a vários valores de tensão, e obter a resposta em taxa de deformação ou deformação. A partir da taxa de deformação, determina-se a viscosidade do material. Este teste é representado na Figura 2.7, onde é explicitada a viscosidade absoluta em função do tempo para várias cargas de tensão.

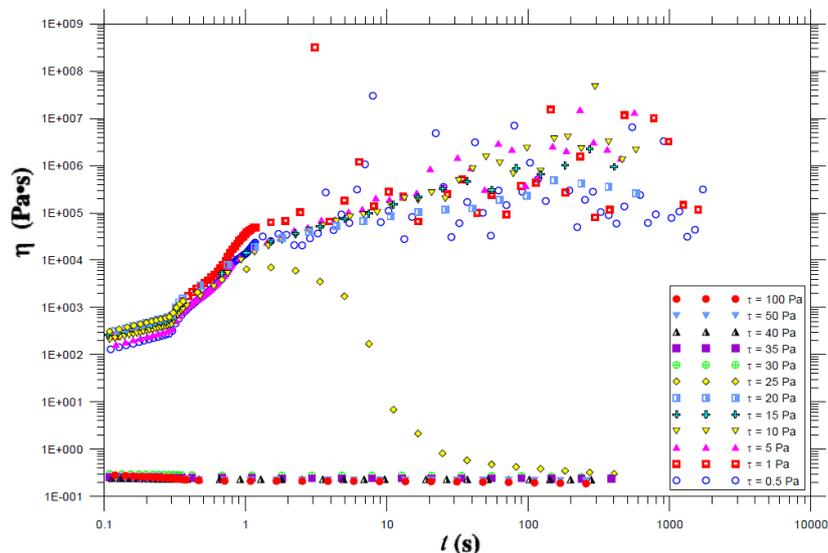


Figura 2.7 – Viscosidade de uma amostra de óleo cru, sob diversas condições experimentais, em função do tempo. Fonte: (SOARES; THOMPSON; MACHADO, 2013)

Nota-se que a viscosidade ao longo do tempo possui comportamentos distintos. Para tensões aplicadas acima de 25 Pa, a viscosidade se mantém aproximadamente constante, enquanto tensões abaixo, a viscosidade tende a aumentar com o tempo. Entretanto, para 25 Pa, a viscosidade possui um comportamento semelhante a tensões menores, até um determinado momento, e então esta decresce de maneira abrupta. Após a queda, a viscosidade possui um comportamento semelhante a às curvas com tensões maiores que 25 Pa. Tal dependência da tensão aplicada, caracteriza o fenômeno denominado bifurcação da viscosidade, ou efeito avalanche. Pode-se explicá-lo a partir da descrição qualitativa exposta anteriormente para o processo de estruturação e de destruição da microestrutura.

Segundo alguns autores (COUSSOT et al., 2002; MENDES, 2011; SOARES; THOMPSON; MACHADO, 2013), abaixo da tensão que delimita a bifurcação da viscosidade (no

caso da Figura, 25 Pa) a estruturação possui grande influência no material, embora a destruição também ocorra. No caso de tensões com maiores valores, a taxa de construção não se sobressai a ponto de reduzir a taxa de deformação do escoamento, pois a destruição da microestrutura apresenta grande influência no escoamento, dada a elevada tensão.

O teste de patamar de tensão, pode ser utilizado para determinar a tensão limite de escoamento do material, segundo alguns autores (SOARES; THOMPSON; MACHADO, 2013; MENDES; THOMPSON, 2013). Porém, a definição de tensão ou deformação de escoamento para fluidos ainda não foi feita de maneira inequívoca. Uma discussão é feita na subseção que segue.

2.4 O problema da tensão limite de escoamento

Sob o escopo da teoria de fluidos estruturados, existem muitas discussões referentes ao conceito de tensão limite de escoamento (BARNES; WALTERS, 1985; BARNES, 1999; DIMITRIOU, 2013). Como mencionado por Barnes (1999), os problemas relacionando a imprecisão experimental e a definição de tensão limite de escoamento, já havia sido investigada por outros autores. O autor evidencia que as visões de vários autores referente ao assunto foram levantadas e discussões relativamente atuais foram feitas, principalmente após a exposição do problema feita por Barnes em parceria com Walters em 1985. Essencialmente, Barnes defende que a tensão limite de escoamento é um conceito fictício, porém é sensato incorporá-lo para fins práticos (de engenharia), devido à simplicidade de ajustar parâmetros dos modelos ou na caracterização superficial de um determinado material.

Uma definição de tensão limite de escoamento adotada durante muito tempo no século passado e que ainda exprime a visão atual do conceito é a de que a tensão limite de escoamento é aquela na qual o material irá começar seu escoamento. Para tensões menores ou iguais a tensão limite de escoamento, não haverá escoamento e, portanto, a viscosidade absoluta tende a ser infinita (Ver definição apresentada na primeira seção deste capítulo). Esta definição pôde ser considerada contraditória (BARNES; WALTERS, 1985), tendo em vista que em reômetros ou outros instrumentos de medição onde a resolução de taxas de deformação era baixa, não foi detectado escoamento para taxas abaixo desses valores, por limitação do próprio aparelho. A baixo de uma determinada tensão ("limite de escoamento"), o aparelho não iria conseguir medir precisamente a taxa de deformação, resultando em uma viscosidade absoluta virtualmente infinita. Entretanto, foi provado (BARNES; WALTERS, 1985) que, com reômetros de maior qualidade, encontrou-se valores de tensão limite de escoamento menores. O formato da curva de viscosidade obtida também não era um formato assintótico (com a viscosidade tendendo a infinito), como esperado para materiais com tensão limite de escoamento. A Figura 2.8 exprime qualitativamente o argumento. Para pequenas taxas de deformação, o material apresenta um plateau newtoniano e, após um decaimento, frequentemente mencionado na literatura como a zona onde ocorre a lei de potência (BIRD et al., 1977), um outro plateau newtoniano é obtido.

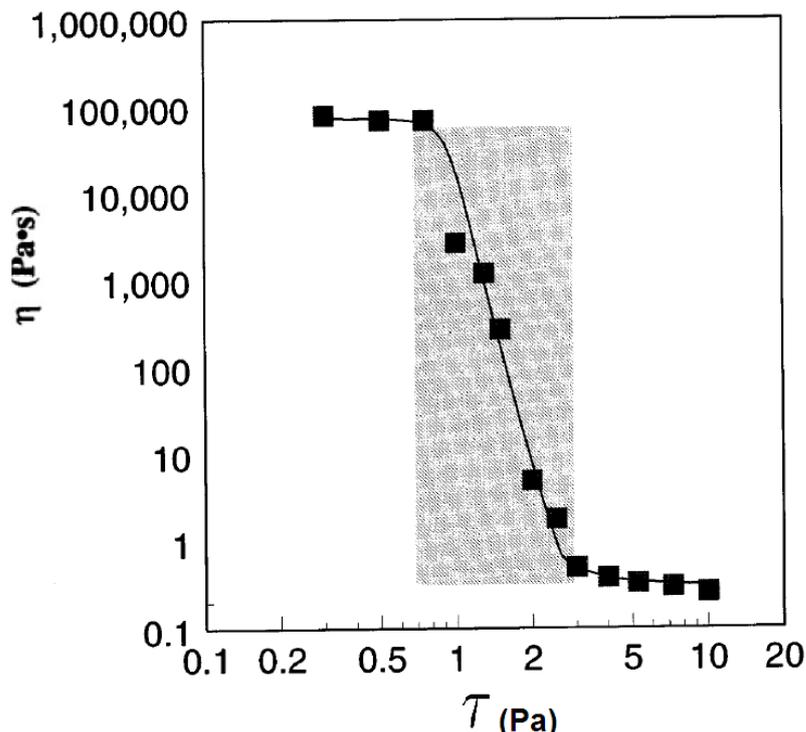


Figura 2.8 – Curva da viscosidade em função da tensão para uma solução de óxido de ferro disperso em óleo mineral: dois patamares de viscosidade. Fonte: (BARNES, 1999)

Concluiu-se que o conceito de tensão limite de escoamento era dependente da qualidade dos instrumentos de medição.

Alguns autores afirmam que talvez a discussão em relação ao conceito de tensão limite de escoamento, não seja necessária para fins práticos. Outros defendem que a tensão limite de escoamento pode ser medida, por imposição, como a tensão obtida para uma taxa de deformação de $10^{-3} s^{-1}$ (BARNES, 1999): modelos podem ser facilmente ajustáveis e podem prever, aproximadamente, qual será a tensão na qual o escoamento se inicia. Em alguns modelos, a tensão limite de escoamento aparente é inserida como parâmetro do modelo, a ser ajustado com dados experimentais, atribuindo uma abordagem mais prática (MENDES; THOMPSON, 2013; DULLAERT; MEWIS, 2006; MENDES, 2011). Entretanto, esta maneira prática de definir a tensão limite de escoamento pode depender de qual aplicação prática deseja-se aplicar o conceito, conforme mencionado por Barnes (1999).

Tendo em vista que para a dedução do modelo a ser analisado, não há menção explícita do conceito de tensão limite de escoamento, opta-se, a priori, em considerar a visão de Barnes (1999) e Dimitrou (2013) quanto ao conceito de tensão limite de escoamento: é um conceito fictício porém, com propósitos práticos bem fundamentados.

2.5 Resumo do capítulo

Neste capítulo foram descritos os principais fenômenos associados à tixotropia. Esta descrição é fundamental para a análise do modelo e foi feita seguindo os seguintes passos:

- Definiu-se viscoelasticidade, diferenciando o fenômeno linear do não linear. Um tratamento quanto a modelagem foi feita;
- O comportamento *shear-thinning*, comum à tixotropia e à viscoelasticidade, foi apresentado;
- As principais semelhanças e diferenças entre materiais viscoelásticos e tixotrópicos foram formalizadas;
- O fluido tixotrópico foi diferenciado de outros materiais, qualitativamente, a partir da descrição dos processos de estruturação e desestruturação da microestrutura;
- O conceito de tensão limite de escoamento foi discutido.

No capítulo que segue, uma revisão bibliográfica descrevendo os principais modelos apresentados na literatura e os aspectos referentes a modelagem de fluidos tixotrópicos são descritos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Modelos para materiais tixotrópicos: uma visão geral

Atualmente, a comunidade científica tem se empenhado para que a tixotropia seja descrita por modelos reológicos robustos e fundamentados em teorias já estabelecidas (MEWIS; WAGNER, 2009). Para que isto ocorra, são necessárias uma compreensão fenomenológica, sob o ponto de vista prático, e uma compreensão microestrutural, sob um ponto de vista científico. Vários modelos foram propostos e trabalhos de revisão foram feitos avaliando-os (MEWIS, 1979; BARNES, 1997).

Sob o ponto de vista fenomenológico ¹, modelos obtidos a luz da mecânica racional do contínuo foram propostos. Os modelos podem ser categorizados em duas classes de modelos: aqueles baseados no histórico do material, prática comum no escopo da teoria viscoelástica, e aqueles que relacionam a resposta reológica ao nível de estruturação do material, utilizando equações cinemáticas para contabilizar a variação da estrutura no tempo. Um terceiro grupo de modelos é classificado como microestrutural. Modelos contidos neste grupo buscam descrever completamente a evolução da estrutura a partir dos fenômenos físicos associados na estruturação do material. No entanto, devido a complexidade das mudanças resultantes do escoamento dos fluidos, muitas simplificações são necessárias.

Modelos das três classes foram discutidos em (MEWIS; WAGNER, 2009). Neste trabalho, optou-se pela análise de um modelo fenomenológico que utiliza um parâmetro estrutural para contabilizar o nível de estrutura. Esta escolha foi feita, tendo em vista dois aspectos importantes:

- de acordo com Mewis e Wagner (2009), esta abordagem pode ser considerada como extremamente simples, portanto sendo frequentemente utilizada e;

- os efeitos do histórico no comportamento dos materiais tixotrópicos ainda não foram bem estabelecidos (ANDRADE et al., 2015) e podem ser contabilizados por outras variáveis, não previstas por modelos apresentados. Um parâmetro englobando estes efeitos, definindo o grau de estruturação atual, é uma estratégia pertinente na abordagem do problema. Tal estratégia é utilizada nesta classe de modelos.

Tendo em vista a escolha apresentada e embasada, são levantados os principais aspectos dos modelos contidos nesta classe na seção a seguir.

¹ O termo "fenomenológico", adotado no contexto deste trabalho, está de acordo com a classificação feita em (MEWIS; WAGNER, 2009). É válido enfatizar, que este nome também é utilizado para outras classificações de modelo, porém com um contexto diferente (BARNES, 1997)

3.2 Modelos cinemáticos estruturais

Os modelos utilizando equações cinemáticas para a evolução do parâmetro estrutural são, geralmente, constituídos de uma equação constitutiva e outra que contabiliza a evolução microestrutural: a equação de taxa (*rate equation*).

A equação constitutiva relaciona a tensão τ com a taxa de deformação $\dot{\gamma}$ e o parâmetro estrutural λ e tem a forma generalizada

$$\tau = \tau(\lambda, \dot{\gamma}) \quad (3.1)$$

Modelos viscoelásticos clássicos, como o modelo de Maxwell apresentado na seção anterior, são utilizados (BARNES, 1997; DEUS; DUPIM, 2013) para a formulação desta equação. Em alguns casos, incorpora-se efeitos devido a anisotropia (JOU; CASAS-VÁZQUEZ; CRIADO-SANCHO, 2010).

A equação de taxa

$$\frac{d\lambda}{dt} = \dot{\lambda}(\lambda, \dot{\gamma}) \quad (3.2)$$

contabiliza os efeitos relacionados com a evolução estrutural $\dot{\lambda}$ de materiais tixotrópicos. Considera-se, de maneira geral (MEWIS, 1979), apenas um tipo de estrutura incorporado pelo parâmetro estrutural (BARNES, 1997; MEWIS, 1979; MENDES; THOMPSON, 2013)). No entanto, enfatiza-se que em alguns trabalhos (ARDAKANI; MITSOULIS; HATZIKIRIAKOS, 2011; BARNES, 1999), a possibilidade de mais de um tipo de estrutura é considerada.

Vários modelos desta classe foram propostos no século passado e influenciaram a fundamentação teórica utilizada nos modelos apresentados atualmente (MEWIS; WAGNER, 2009). Entretanto, um modelo englobando as várias características associadas à tixotropia, de maneira precisa e robusta, ainda não foi apresentado: os modelos propostos preveem o comportamento de materiais em aplicações específicas e não generalizadas (MEWIS; WAGNER, 2009). Após alguns artigos de revisão feitos em relação a tixotropia (MEWIS, 1979; BARNES, 1997), alguns modelos atuais foram propostos, com o intuito de preencher esta vacância teórica e generalizar o fenômeno de tixotropia. Descreve-se alguns modelos recentes apresentados após as revisões feitas, na subseção a seguir.

3.3 Alguns modelos recentes

Mujumdar et al. (2002) propuseram um modelo com o intuito de prever os fenômenos de elasticidade, viscosidade e tensão limite de escoamento, possuindo dependência temporal. A equação de taxa é formulada de maneira que a parcela de destruição depende da taxa de cisalhamento: se a taxa de cisalhamento e a deformação elástica estiverem no mesmo sentido, a parcela é considerada; caso contrário, é desprezada. A equação constitutiva é definida utilizando uma parcela elástica e outra viscosa, ambas dependentes da estrutura. Quanto maior a estruturação do material, mais dominante será a parcela elástica na

resposta em tensão do material. Conforme o material se desestrutura, a parcela viscosa se sobressai. Embora o modelo possui simplicidade na abordagem e sua descrição qualitativa é consistente com o esperado para fluidos tixotrópicos, uma definição formal do significado físico do parâmetro estrutural não é feito. Entretanto, a partir de simulações computacionais, o modelo apresentou resultados consistentes para negro de fumo. É válido enfatizar que também evidenciou uma característica comprovada experimentalmente: a mudança do comportamento elástico do material para um comportamento viscoso ocorre gradualmente e não abruptamente, como estipulado pelos autores em um trabalho anterior (DORAISWAMY et al., 1991).

Coussot et al. (2002) evidenciaram a bifurcação da viscosidade (fenômeno descrito anteriormente) através de testes feitos com uma suspensão de bentonita sob tensão controlada. A partir deste comportamento, não esperado para fluidos ideais com tensão de limite de escoamento, os autores concluem que a viscosidade deve ser função do parâmetro estrutural. Foi proposto um modelo, contido de poucos parâmetros, descrevendo os processos de estruturação e desestruturação (*Aging e Rejuvenation*). A equação de taxa é formulada incorporando o efeito de gelificação da estrutura. Este feito é obtido considerando que a taxa de evolução da gelificação no tempo é inversamente proporcional ao tempo característico.

Dullaert e Mewis (2006) têm como intuito descrever um modelo que apresente resultados consistentes com o esperado para fluidos reais. Os autores afirmam que os modelos contidos na literatura apresentam resultados exclusivamente qualitativos, em sua maioria. Para avaliar os aspectos quantitativos do modelo, a estratégia definida no trabalho é a simulação de sistemas baseados em suspensões de baixa elasticidade e a posterior comparação com resultados obtidos experimentalmente. A equação constitutiva é obtida através da sobreposição da parcela elástica (de maneira similar a Mujundar et al., 2002) e viscosa da tensão. Ambas dependem da estrutura. A relaxação e deformação dos flocos também são incluídas, caracterizando a viscoelasticidade: são obtidas através de uma equação definindo a taxa de variação da deformação elástica do material. A equação de taxa é formulada incorporando os efeitos de quebra e recuperação da estrutura, além do efeito do movimento browniano na recuperação. É necessário enfatizar que, embora os autores tenha considerado o efeito do movimento browniano em sua formulação, os mecanismos que descrevem a influência do fenômeno na construção da microestrutura não são formalmente descritos. Ao final, o modelo é ajustado para dois tipos de materiais e os resultados obtidos são coerentes com as curvas obtidas experimentalmente.

Ardakani et al. (2011) apresentaram alguns resultados experimentais obtidos para pasta de dentes, explicitando que um comportamento de fluido com tensão limite de escoamento é evidenciado. A equação constitutiva foi definida a partir da sobreposição de uma parcela de tensão viscosa, dependente do parâmetro estrutural, e uma parcela dependente da tensão limite de escoamento. Embora o modelo possa apresentar resultados consistentes para fluidos com tensão limite de escoamento, a consideração de um modelo viscoelástico não incorporando tensões elásticas não é consistente (MACOSKO; LARSON, 1994). A

equação de evolução do parâmetro estrutural é similar a outras apresentadas na literatura (MUJUMDAR; BERIS; METZNER, 2002).

Mendes (2011) apresentou um modelo para fluidos estruturados modificando o modelo de Jeffreys ² para a dedução da equação constitutiva (3.1). Nesta dedução, a viscosidade e o módulo elástico são consideradas funções do parâmetro estrutural e, conseqüentemente, os tempos de relaxação e retardo. Porém, a variação temporal do módulo de cisalhamento e do coeficiente de viscosidade, não foram considerados explicitamente na dedução da equação constitutiva, o que não é consistente. Na equação de taxa (3.2), a parcela de quebra é considerada dependente do valor de regime permanente do parâmetro estrutural bem como da tensão e taxa de cisalhamento aplicadas ao fluido. O intuito do autor era prever os comportamentos tixotrópico e viscoelástico e determinar a tensão limite de escoamento. Foram obtidos alguns resultados consistentes, a partir de simulações computacionais de testes de taxa de cisalhamento constante, de tensão de cisalhamento constante e de oscilação.

De Deus e Dupim (2012) estabeleceram as restrições dos funcionais associados à tixotropia (tensão, taxa de deformação e parâmetro estrutural, por exemplo) e introduziram uma interpretação física do parâmetro estrutural. Os autores propõem que o parâmetro estrutural é a razão entre o número de ligações nas cadeias poliméricas instantâneo e o número de ligações inicial, também nestas cadeias: se um fluido encontra-se completamente estruturado, seu número de ligações é igual ao número de ligações iniciais e o parâmetro estrutural assume o valor unitário; se este está completamente desestruturado, suas ligações foram todas quebradas e o parâmetro estrutural é nulo. Utilizando tal abordagem, a equação de taxa pode ser deduzida utilizando a equação de Smoluchowski (MAZO, 2008) para um material em escoamento isotérmico. Sua formulação incorporou, porém, apenas efeitos dos movimentos brownianos e o acoplamento de cadeias devido às colisões resultantes do escoamento do material não foram incorporadas. A equação constitutiva foi obtida utilizando o modelo de Maxwell.

Mendes e Thompson (2013) propuseram um modelo mantendo o mesmo formato da equação constitutiva (3.1) proposta por Mendes (2011). A equação de taxa (3.2) passa a depender apenas do parâmetro estrutural referente ao material no equilíbrio e a um estado completamente estruturado. Outra modificação foi feita referente ao parâmetro estrutural, o qual varia de zero a um número positivo, não necessariamente igual a um: se o parâmetro estrutural tender a infinito, o comportamento de um material com tensão limite de escoamento verdadeira é alcançado; se não, os fenômenos *shear thinning* e tixotropia com tensão limite de escoamento aparente são observados. Neste sentido, a formulação das equações de evolução da viscosidade estrutural e do módulo elástico estrutural também foram modificadas. Algumas simulações foram apresentadas para os testes de tensão controlada, taxa de cisalhamento controlado e LAOS (Large Amplitude Oscillatory Shear) e obteve uma grande concordância com o esperado por resultados experimentais.

² Modelo fazendo uma analogia do fluido com um sistema com um amortecedor em paralelo a um conjunto mola-amortecedor em série

Os modelos descritos anteriormente, demonstraram novos aspectos importantes em relação à tixotropia. Entretanto, não foram consideradas, na formulação dinâmica, as taxas de evolução do módulo de cisalhamento e do coeficiente de viscosidade, o que não é consistente com o comportamento esperado: associada a mudança estrutural do material, espera-se que haja uma mudança nas propriedades dependentes da estrutura. O modelo a ser analisado (SILVA; DEUS; NEGRÃO, 2014) expõe uma maneira de incorporar estas variáveis na formulação, o que pode levantar novas questões referentes à tixotropia.

Embora em vários trabalhos, a equação de taxa (Eq. 3.2) é utilizada para descrever a estruturação do material, poucos trabalhos propuseram um significado físico para o parâmetro estrutural (DEUS; DUPIM, 2013; DEUS; DUPIM, 2012). Portanto, outro aspecto fundamental é observado no modelo a ser analisado: é estabelecido o significado físico do parâmetro estrutural e utiliza, para equacioná-lo, as teorias de coagulação de Smoluchowski, a equação generalizada de Gibbs e o modelo de reptação, teorias bem estabelecidas na literatura (GENNES et al., 1971; ELLIOTT; LIRA, 1999; MAZO, 2008).

No capítulo a seguir, uma descrição formal do modelo explicitado por Silva et al. (2014) é feita.

3.4 Síntese do Capítulo

Alguns aspectos gerais em relação à modelagem são apresentados na primeira seção. As classes dos modelos são definidas e a classe de modelos cinemáticos estruturais foi escolhida, justificadamente;

As principais características da classe escolhida na primeira seção são descritas na segunda seção de maneira geral. Nesta seção, alguns modelos atuais, feitos após artigos de revisão, são apresentados, onde suas características fundamentais e limitações são levantadas. Ao final, os aspectos inovadores do modelo de Silva et al. (2014) são descritos em comparação com os modelos anteriores. Neste sentido, o modelo foi escolhido para ser analisado neste trabalho, pois

- é consistente com a termodinâmica dos meios contínuos;
- a equação de taxa é formulada a partir de teorias estabelecidas na literatura;
- O modelo considera a taxa de variação do módulo de cisalhamento e dos coeficientes de viscosidade em sua formulação dinâmica, trazendo uma nova abordagem ao escopo da tixotropia.

No capítulo que segue, o modelo é explicitado e alguns aspectos associados são evidenciados.

4 DESCRIÇÃO DO MODELO

Uma descrição geral do modelo é feita na primeira seção. As propriedades e hipóteses centrais associadas são discutidas e o escopo no qual o modelo se insere é estabelecido. Na segunda e terceiras seções, a forma proposta para a equação constitutiva e de taxa são deduzidas, respectivamente. Finalmente, o módulo de cisalhamento e os coeficientes de viscosidade são especificados, com o intuito de apresentar uma descrição completa do modelo.

4.1 Considerações gerais

Considere um fluido tixotrópico isotrópico em um processo isotérmico. Como visto nos capítulos anteriores, uma característica fundamental sua é o decréscimo reversível da viscosidade, a partir da aplicação de uma carga de cisalhamento. No entanto, de um ponto de vista macroscópico, estes materiais não podem ser completamente descritos a partir, apenas, desta característica. Portanto, outras restrições sobre seu comportamento materiais devem ser impostas.

A partir de um ponto de vista microscópico, o material, em repouso, é considerado um sistema composto por um elemento contínuo constituído de longas cadeias de partículas, com apenas um tipo de microestrutura, contabilizada pelo parâmetro estrutural λ . No início de um carregamento, o material se encontra totalmente estruturado ($\lambda = 1$). Durante a aplicação de uma carga de cisalhamento, o elemento pode ser decomposto em estruturas constituídas de cadeias menores, denominadas "flocos" e, conforme a carga é mantida, os flocos podem se decompor em partículas isoladas (fluido completamente desestruturado, $\lambda = 0$). Esta descrição sobre a destruição do material, corresponde ao processo de desestruturação (*rejuvenation*), descrito anteriormente de maneira qualitativa. Este processo também pode ser denominado como processo de destruição ou degeneração. Em contrapartida, as colisões entre partículas podem resultar na coalescência dos flocos devido ao movimento browniano e/ou ao escoamento, considerado neste trabalho, como laminar. Tal fenômeno corresponde ao processo de envelhecimento da estrutura (*aging*), também mencionado anteriormente. Este pode ser denominado como estruturação ou construção da microestrutura (DEUS; DUPIM, 2013; DEUS; DUPIM, 2012; SILVA; DEUS; NEGRÃO, 2014).

A partir do que foi estabelecido no parágrafo anterior, as formas específicas das equações constitutiva e de taxa são descritas nas subseções seguintes. No entanto, é necessário estabelecer, matematicamente, alguns aspectos do comportamento esperado para fluidos tixotrópicos, de modo a evidenciar suas principais características. Com este intuito, foram propostas algumas restrições matemáticas para os funcionais associados na

modelagem de fluidos tixotrópicos (DEUS; DUPIM, 2013; DEUS; DUPIM, 2012), a serem descritas primeiramente. A equação constitutiva e a equação de taxa são então abordadas posteriormente.

4.1.1 Restrições aos funcionais associados

Como mencionado, um modelo tixotrópico deve atender algumas restrições aos funcionais associados ao modelo. Considerando $\dot{\lambda}$ como a taxa de evolução temporal do parâmetro estrutural, tais restrições são descritas a seguir.

É estabelecido, primeiramente, que

$$\eta(\lambda, \dot{\gamma}) > 0, \quad (4.1)$$

restrição necessária, à luz da inequação de Clausius-Duhem (DEUS; DUPIM, 2013; TRUESDELL; NOLL, 2004).

Considera-se a Figura 4.1: a resposta de um material tixotrópico, em termos da tensão *versus* taxa de deformação, é ilustrada, considerando a estruturação do material. Ao lado esquerdo da figura, considera-se os tamanhos dos flocos presentes na microestrutura e as curvas em tensão e taxa de deformação são representadas para cada tamanho de floco. A curva de equilíbrio é representada pela linha mais espessa.

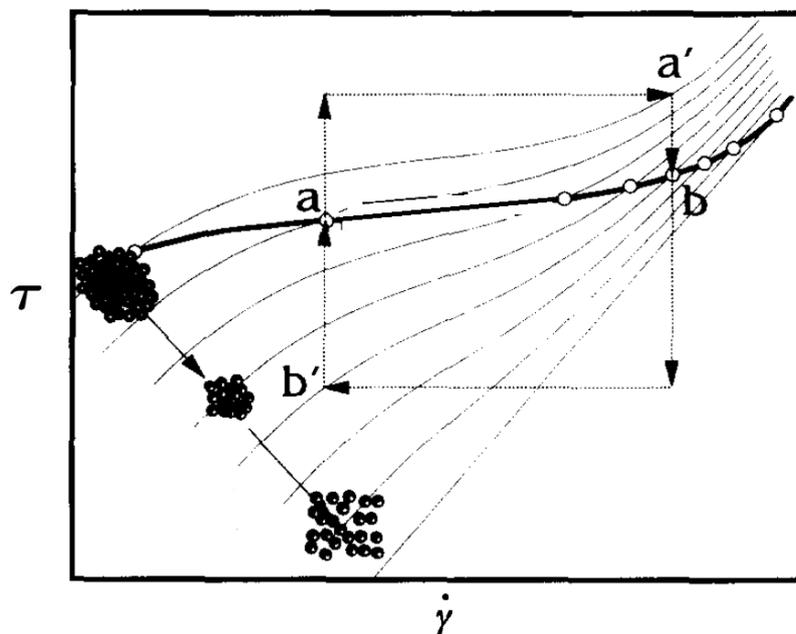


Figura 4.1 – Microestrutura e curvas de equilíbrio para um material tixotrópico. Fonte: (BARNES, 1997)

Nota-se, que para uma estrutura fixa (com tamanho de floco constante), a tensão aumenta monotonicamente com a taxa de deformação. Portanto,

$$\left. \frac{\partial \tau}{\partial \dot{\gamma}} \right|_{\lambda} > 0. \quad (4.2)$$

A curva de equilíbrio, evidenciada na Figura 4.1, é definida através da equação

$$\lambda = \lambda_{eq} \rightarrow \dot{\lambda}(\lambda, \dot{\gamma}) = 0 \quad (4.3)$$

O tamanho do floco não deve ser o mesmo ao longo do processo. Supõe-se, por exemplo, que o material, estável no ponto **a**, é submetido, instantaneamente, a maiores taxas de deformações, incrementadas gradualmente. Conforme o material experimenta maiores taxas, sua microestrutura, representada no ponto **a'** tende a se deteriorar, de modo que o estado de equilíbrio é alcançado a um tamanho de floco menor, no ponto **b**. De maneira análoga, o processo reverso é perceptível. Após o decaimento incremental da taxa de deformação, no ponto **b'**, as cadeias de partículas tendem a se colidir, formando flocos maiores e a microestrutura é reconstruída, até que o estado de equilíbrio (**a**) seja alcançado (para mais detalhes, ver Barnes, 1997). As restrições que asseguram que a curva de equilíbrio representa um estado estável, podem ser representadas por

$$\dot{\lambda}(\lambda, \dot{\gamma}) > 0, \quad \lambda < \lambda_{eq} \quad (4.4)$$

e

$$\dot{\lambda}(\lambda, \dot{\gamma}) < 0, \quad \lambda > \lambda_{eq}. \quad (4.5)$$

A definição formal de tixotropia, estabelecendo que um aumento da taxa de deformação gera a destruição da microestrutura, é evidenciada pela inequação (CHENG; EVANS, 1965; CHENG, 1974)

$$\left. \frac{\partial \dot{\lambda}}{\partial \dot{\gamma}} \right|_{\lambda} < 0. \quad (4.6)$$

As restrições são então, sumariamente,

$$\eta(\lambda, \dot{\gamma}) > 0 \quad (4.7)$$

$$\left. \frac{\partial \tau}{\partial \dot{\gamma}} \right|_{\lambda} > 0 \quad (4.8)$$

$$\dot{\lambda}(\lambda, \dot{\gamma}) = 0, \quad \lambda = \lambda_{eq}; \quad (4.9)$$

$$\dot{\lambda}(\lambda, \dot{\gamma}) > 0, \quad \lambda < \lambda_{eq}; \quad (4.10)$$

$$\dot{\lambda}(\lambda, \dot{\gamma}) < 0, \quad \lambda > \lambda_{eq}; \quad (4.11)$$

$$\left. \frac{\partial \dot{\lambda}}{\partial \dot{\gamma}} \right|_{\lambda} < 0. \quad (4.12)$$

4.2 Equação constitutiva

A equação constitutiva é obtida através do modelo viscoelástico de Jeffreys (BIRD et al., 1977), modificado, que pode ser descrito como um elemento de Maxwell $(\cdot)_m$ em paralelo a um elemento viscoso $(\cdot)_v$, composto por um amortecedor. Um esquema representando-o é apresentado na Figura (4.2). O modelo é modificado, no sentido de que suas propriedades variam de acordo com o parâmetro estrutural λ , i.e., o módulo de cisalhamento $G = G(\lambda)$ e os coeficientes de viscosidades do elemento de Maxwell $\eta_\nu = \eta_\nu(\lambda)$ e do elemento viscoso $\eta_\mu = \eta_\mu(\lambda)$ variam com a estrutura do material.

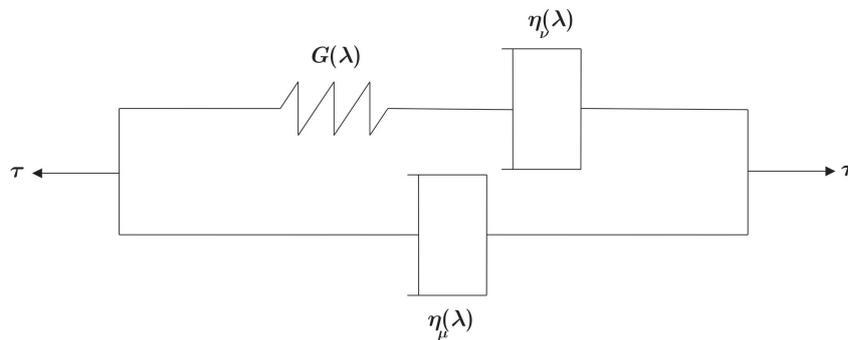


Figura 4.2 – Esboço do modelo de Jeffreys modificado. Fonte: (SILVA; DEUS; NEGRÃO, 2014)

Considerando o elemento de Maxwell (ver capítulo 2), a parcela elástica da tensão, associada à deformação através do módulo de cisalhamento, é relacionada com a parcela viscosa, considerando que a tensão ao longo de todo o elemento é igual, i.e.

$$\tau_m = 2\eta_\nu \dot{\gamma}_\nu = G\dot{\gamma}_e, \quad (4.13)$$

$$\dot{\tau}_m = G\dot{\gamma}_e + \dot{G}\dot{\gamma}_e.$$

Pode-se deduzir, portanto, que

$$G\dot{\gamma}_e = \dot{\tau}_m - \dot{G}\dot{\gamma}_e = \dot{\tau}_m - \dot{G}\frac{\tau_m}{G}, \quad (4.14)$$

$$\dot{\gamma}_e = \frac{\dot{\tau}_m}{G} - \dot{G}\frac{\tau_m}{G^2}. \quad (4.15)$$

Da equação (4.13) deduz-se, também, que

$$\dot{\gamma}_\nu = \frac{\tau_m}{2\eta_\nu}. \quad (4.16)$$

A taxa de deformação total do elemento de Maxwell é a soma das taxas de deformação viscosa e elástica

$$\dot{\gamma}_m = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_\nu, \quad (4.17)$$

i.e., pode-se decompor a deformação verificada em duas parcelas, caracterizando o material com mais de um tipo de comportamento (viscoelástico). Estas duas parcelas são então sobrepostas. Segue, a partir da introdução das equações (4.15) e (4.16) na equação 4.17, que

$$\dot{\gamma}_m = \frac{\dot{\tau}_m}{G} - \dot{G} \frac{\tau_m}{G^2} + \frac{\tau_m}{2\eta_\nu}. \quad (4.18)$$

Manipulando esta equação,

$$2\eta_\nu \dot{\gamma}_m = 2\eta_\nu \frac{\dot{\tau}_m}{G} - 2\eta_\nu \dot{G} \frac{\tau_m}{G^2} + \tau_m, \quad (4.19)$$

$$2\eta_\nu \dot{\gamma}_m = \frac{2\eta_\nu}{G} \dot{\tau}_m + \left(1 - \frac{2\eta_\nu \dot{G}}{G^2}\right) \tau_m, \quad (4.20)$$

uma equação relacionando $\dot{\gamma}_m$ e τ_m é obtida para o elemento de Maxwell.

$$\dot{\tau}_m = G \dot{\gamma}_m - \frac{G}{2\eta_\nu} \left(1 - \frac{2\eta_\nu \dot{G}}{G^2}\right) \tau_m. \quad (4.21)$$

O elemento viscoso no modelo de Jeffreys para materiais viscoelásticos lineares é utilizado de modo a incorporar os efeitos da derivada temporal da taxa de cisalhamento, i.e., os efeitos de $\ddot{\gamma}$ (BIRD et al., 1977). Com o mesmo intuito, pode-se descrever a inserção do elemento viscoso no modelo de Jeffreys modificado, aqui abordado. No entanto, é necessário levar em conta efeitos associados à taxa de estruturação/destruição do material. Estes efeitos são incorporados pelo coeficiente de viscosidade, que varia com a estruturação do material e, conseqüentemente, com o tempo. A partir destas considerações, a tensão do elemento viscoso é relacionada com a taxa de deformação,

$$\tau_v = 2\eta_\mu \dot{\gamma}_v. \quad (4.22)$$

Derivando ambos os lados da equação

$$\dot{\tau}_v = 2\eta_\mu \ddot{\gamma}_v + 2\dot{\eta}_\mu \dot{\gamma}_v \quad (4.23)$$

Algumas considerações devem ser impostas, para que a equação constitutiva do modelo seja obtida:

-a taxa de deformação é igual para o elemento de Maxwell e o elemento viscoso, i.e., $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_m = \dot{\gamma}_v$;

-a tensão total no elemento de Jeffreys é igual a sobreposição das tensões de cada elemento em paralelo, i.e., $\tau = \tau_m + \tau_v$, e portanto, $\dot{\tau} = \dot{\tau}_m + \dot{\tau}_v$.

A partir destas considerações e das deduções anteriores, a equação constitutiva relacionando τ , $\dot{\tau}$, $\dot{\gamma}$ e $\ddot{\gamma}$ é deduzida

$$\dot{\tau} = \dot{\tau}_m + \dot{\tau}_v = 2\eta_\mu \ddot{\gamma}_v + 2\dot{\eta}_\mu \dot{\gamma}_v + G \dot{\gamma}_m - \frac{G}{2\eta_\nu} \left(1 - \frac{2\eta_\nu \dot{G}}{G^2}\right) \tau_m, \quad (4.24)$$

$$\dot{\tau} = 2\eta_\mu \ddot{\gamma} + 2\dot{\eta}_\nu \dot{\gamma} + G\dot{\gamma} - \frac{G}{2\eta_\mu} \left(1 - \frac{2\eta_\nu \dot{G}}{G^2}\right) \tau_m, \quad (4.25)$$

$$\frac{2\eta_\nu}{G} \dot{\tau} = \frac{2\eta_\nu}{G} 2\eta_\mu \ddot{\gamma} + \frac{2\eta_\nu}{G} 2\dot{\eta}_\mu \dot{\gamma} + 2\eta_\nu \dot{\gamma} - \left(1 - \frac{2\eta_\nu \dot{G}}{G^2}\right) \tau_m, \quad (4.26)$$

$$\frac{2\eta_\nu}{G} \dot{\tau} = \frac{2\eta_\nu \eta_\mu \ddot{\gamma}}{G} + \frac{4\eta_\nu \dot{\eta}_\mu \dot{\gamma}}{G} + 2\eta_\nu \dot{\gamma} - \left(1 - \frac{2\eta_\nu \dot{G}}{G^2}\right) (\tau - \tau_v), \quad (4.27)$$

$$\frac{2\eta_\nu}{G} \dot{\tau} = \frac{4\eta_\nu \eta_\mu \ddot{\gamma}}{G} + \frac{4\eta_\nu \dot{\eta}_\mu \dot{\gamma}}{G} + 2\eta_\nu \dot{\gamma} - \left(1 - \frac{2\eta_\nu \dot{G}}{G^2}\right) (\tau - 2\eta_\mu \dot{\gamma}), \quad (4.28)$$

$$\frac{2\eta_\nu}{G} \dot{\tau} + \left(1 - \frac{2\eta_\nu \dot{G}}{G^2}\right) \tau = \left[2\eta_\nu + 2 \left(1 - \frac{2\eta_\nu \dot{G}}{G^2}\right) \eta_\mu + \frac{4\eta_\nu \dot{\eta}_\mu}{G}\right] \dot{\gamma} + \frac{4\eta_\nu \eta_\mu}{G} \ddot{\gamma}. \quad (4.29)$$

É importante notar que as taxas temporais dos coeficientes de viscosidade e do módulo de cisalhamento foram considerados na formulação desta equação. Com o intuito de avaliar melhor os efeitos de cada termo da equação, multiplica-se ambos os lados por $\frac{G}{2\eta_\nu}$, e faz-se algumas manipulações

$$\dot{\tau} + \left(\frac{G}{2\eta_\nu} - \frac{\dot{G}}{G}\right) \tau = \left[G + 2 \left(\frac{G}{2\eta_\nu} - \frac{\dot{G}}{G}\right) \eta_\mu + 2\dot{\eta}_\mu\right] \dot{\gamma} + 2\eta_\mu \ddot{\gamma}, \quad (4.30)$$

$$\dot{\tau} + \frac{G}{2\eta_\nu} \tau - \frac{\dot{G}}{G} \tau = G\dot{\gamma} + \frac{\eta_\mu \dot{\gamma} G}{\eta_\nu} - \frac{2\eta_\mu \dot{\gamma} \dot{G}}{G} + 2\dot{\eta}_\mu \dot{\gamma} + 2\eta_\mu \ddot{\gamma}, \quad (4.31)$$

$$\dot{\tau} = \frac{\dot{G}}{G} \tau - \frac{G}{2\eta_\nu} \tau + G\dot{\gamma} + \frac{\eta_\mu \dot{\gamma} G}{\eta_\nu} - \frac{2\eta_\mu \dot{\gamma} \dot{G}}{G} + 2\dot{\eta}_\mu \dot{\gamma} + 2\eta_\mu \ddot{\gamma}, \quad (4.32)$$

$$\dot{\tau} = G\dot{\gamma} + \frac{2\eta_\mu \dot{\gamma} G}{2\eta_\nu} - \frac{G}{2\eta_\nu} \tau + \frac{\dot{G}}{G} \tau - \frac{2\eta_\mu \dot{\gamma} \dot{G}}{G} + 2\dot{\eta}_\mu \dot{\gamma} + 2\eta_\mu \ddot{\gamma}, \quad (4.33)$$

$$\dot{\tau} = G\dot{\gamma} - (\tau - 2\eta_\mu \dot{\gamma}) \frac{G}{2\eta_\nu} + (\tau - 2\eta_\mu \dot{\gamma}) \frac{\dot{G}}{G} + 2\dot{\eta}_\mu \dot{\gamma} + 2\eta_\mu \ddot{\gamma}, \quad (4.34)$$

$$\dot{\tau} = G \left(\dot{\gamma} - \frac{\tau - 2\eta_\mu \dot{\gamma}}{2\eta_\nu} \right) + (\tau - 2\eta_\mu \dot{\gamma}) \frac{\dot{G}}{G} + 2\dot{\eta}_\mu \dot{\gamma} + 2\eta_\mu \ddot{\gamma}, \quad (4.35)$$

Primeiramente, nota-se na Equação 4.35 que $\tau - 2\eta_\mu \dot{\gamma}$ representa a tensão no elemento de Maxwell e, portanto, $\dot{\gamma}_v = \frac{\tau - 2\eta_\mu \dot{\gamma}}{2\eta_\nu}$ é a parcela viscosa da taxa de deformação neste elemento e $\dot{\gamma}_e = \dot{\gamma} - \frac{\tau - 2\eta_\mu \dot{\gamma}}{2\eta_\nu}$ a parcela elástica. Portanto, o primeiro termo do lado direito da Equação 4.35 contabiliza a evolução da tensão devido à variação da deformação elástica. O segundo termo constitui o efeito da evolução temporal do módulo de cisalhamento na evolução da tensão. Finalmente, os dois últimos termos evidenciam a influência do elemento viscoso na evolução da tensão.

Considerando o contexto de configuração natural, utilizado em alguns trabalhos (RAJAGOPAL; SRINIVASA, 1998b; RAJAGOPAL; SRINIVASA, 1998a; RAJAGOPAL; SRINIVASA, 2000), foi demonstrado por Rajagopal e Srinivasa (2004), que uma classe de funções constitutivas poderiam ser construídas de tal modo que as variáveis de estado evoluíssem maximizando a taxa de produção de entropia. Utilizando alguns resultados obtidos pelos dois autores e considerando que a taxa de produção de entropia é máxima, pode-se demonstrar que a equação constitutiva (Eq. 4.29) é consistente com a primeira e segunda lei da termodinâmica de meios contínuos.

4.3 Equação da evolução estrutural

Como mencionado, a evolução estrutural do material é descrita por dois fenômenos distintos: a destruição e construção estrutural. Neste sentido, supondo que os dois fenômenos podem ser superpostos, estes são descritos individualmente e em seguida, acoplados com o intuito de obter a expressão final para a equação de taxa.

4.3.1 Quebra estrutural

Considera-se uma cadeia única de partículas sob tensão de cisalhamento τ , representada na Figura 4.3

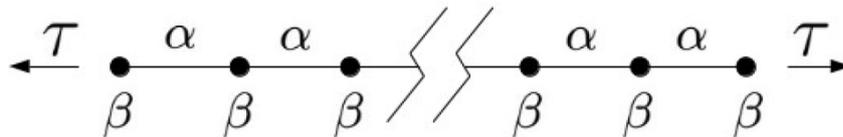


Figura 4.3 – Representação da cadeia de partículas. Fonte: (SILVA; DEUS; NEGRÃO, 2014)

As partículas que compõem o material são representadas pelas unidades β e as ligações são descritas pelas unidades α . Considerando que α e β estão nos estados termodinâmicos $(\cdot)_\alpha$ e $(\cdot)_\beta$, respectivamente, pode-se obter a seguinte forma da equação generalizada de Gibbs (ELLIOTT; LIRA, 1999):

$$du = \theta ds - \tau d\gamma^* + s_\alpha dN_\alpha + s_\beta dN_\beta \quad (4.36)$$

onde u é a energia interna, θ é a temperatura, s é a entropia, γ^* é a deformação da cadeia e s e N são os potenciais químicos e números de partículas das unidades indicadas pelo sub-índice, respectivamente. Tendo em vista que o modelo é formulado considerando processos isotérmicos, $d\theta = 0$.

Considera-se que o número de partículas não irá ser alterado e suas dimensões são desprezíveis quando comparadas com aquelas das cadeias. Neste sentido, segue que N_β

é constante e $d\gamma^* \approx N_\alpha d\gamma_\alpha$. Com o intuito de simplificar a abordagem, o índice α é retirado, i.e. $Nd\gamma \equiv N_\alpha d\gamma_\alpha$ e $\varsigma_\alpha dN_\alpha \equiv \varsigma dN$. A partir destas considerações,

$$du = \theta ds - \tau Nd\gamma + \varsigma dN \quad (4.37)$$

e, diferenciando em relação ao tempo,

$$\frac{du}{dt} = \theta \frac{ds}{dt} - \tau N \frac{d\gamma}{dt} + \varsigma \frac{dN}{dt}, \quad (4.38)$$

$$\dot{u} = \theta \dot{s} - \tau N \dot{\gamma} + \varsigma \dot{N}, \quad (4.39)$$

$$\dot{u} - \theta \dot{s} = -\tau N \dot{\gamma} + \varsigma \dot{N}. \quad (4.40)$$

A partir da definição da taxa de energia livre de Helmholtz $\dot{\psi}$ (ELLIOTT; LIRA, 1999)

$$\dot{\psi} \equiv \dot{u} - \theta \dot{s}, \quad (4.41)$$

a equação ((4.40)), é reescrita como

$$\dot{\psi} = -\tau N \dot{\gamma} + \varsigma \dot{N}. \quad (4.42)$$

Manipulando a equação 4.42, obtém-se

$$\frac{\dot{\psi} + \tau N \dot{\gamma}}{\varsigma} = \dot{N}. \quad (4.43)$$

A partir do *Reptation Model* (GENNES et al., 1971), ψ pode ser descrita, a partir de algumas manipulações algébricas, como

$$\psi = \frac{K_\psi N^7 \theta \dot{\gamma}^2}{2}, \quad (4.44)$$

onde K_ψ é uma constante que incorpora alguns efeitos estruturais generalizados (*bulk effects*). Derivando ambos os lados, em relação ao tempo,

$$\dot{\psi} = K_\psi 7 N^6 \dot{N} \theta \dot{\gamma}^2 + K_\psi N^7 \theta \dot{\gamma} \ddot{\gamma} \quad (4.45)$$

A partir da consideração de que a variação da taxa de cisalhamento é dominante em relação à variação do número de cadeias, segue que $N \ddot{\gamma} \gg \dot{N} \dot{\gamma}$ e, portanto, deduz-se

$$\dot{\psi} = K_\psi N^7 \theta \dot{\gamma} \ddot{\gamma}. \quad (4.46)$$

Inserindo este resultado na equação (4.43), a quebra ou destruição estrutural é descrita como

$$\frac{K_\psi N^7 \theta \dot{\gamma} \ddot{\gamma} + \tau N \dot{\gamma}}{\varsigma} = \dot{N}. \quad (4.47)$$

$$\dot{N} = \frac{(K_\psi N^6 \theta \ddot{\gamma} + \tau) N \dot{\gamma}}{\varsigma}. \quad (4.48)$$

Nota-se que maiores valores da constante K_ψ e da temperatura θ tendem a elevar a taxa de evolução da microestrutura. Para o processo de quebra, isto pode ser esperado, tendo em vista que maiores agitações das cadeias (consequentes do aumento da temperatura) quando o material está submetido a um carregamento de cisalhamento, tendem a aumentar a probabilidade de quebras de cadeias. É perceptível, também, os efeitos diretamente associados que a tensão e taxa aplicadas ao material tem em sua evolução microestrutural: maiores cargas de tensão e taxa de deformação de cisalhamento.

4.3.2 Construção estrutural

Considera-se um fluido estruturado em escoamento. Como mencionado anteriormente, é um consenso na literatura que o acoplamento das cadeias de partículas (neste trabalho, denominado flocos) pode ocorrer devido ao movimento browniano ou ao escoamento laminar. Neste sentido, os flocos, que possuem movimento browniano inerentes, podem colidir e acoplar a outros. No trabalho proposto por Silva et al. (2014), considerou-se que tal acoplamento ocorre apenas entre um floco e outro, sem o acoplamento de um terceiro, uma consideração utilizada frequentemente na literatura específica. O processo descrito é conhecido como coagulação. A formulação do modelo, a ser analisado, é obtida de maneira similar a outros trabalhos elaborados por de Deus e Dupim (2012,2013). No entanto, incorpora-se os efeitos do movimento browniano e do movimento devido ao escoamento laminar, simultaneamente.

A reação de coagulação pode ser descrita pela notação $x, y \rightarrow x + y$, que representa a coalescência dos flocos de tamanho (comprimento, área ou volume) x e y formando um floco maior, de tamanho $x + y$. A taxa na qual os flocos x e y irão se acoplar será determinada através do fator de coagulação da reação $x, y \rightarrow x + y$, denominado por $K(x, y)$. A partir deste conceito, define-se que a reação de coagulação ocorre a uma taxa de $K(x, y)n(x)n(y)dy$, onde $n(x, t)$ e $n(y, t)$ são as funções contínuas de densidade de probabilidade no instante t de ocorrer um floco de tamanho x e y , respectivamente. A influência que cada movimento (browniano ou devido ao escoamento) terá na coalescência dos flocos, será determinada a partir da expressão de $K(x, y)$.

Considere uma análise da probabilidade de se obter um floco de tamanho x . O número de flocos de tamanho x aumenta através de reações do tipo $x - y, y \rightarrow x$ e reduz devido a reações do tipo $x, y \rightarrow x + y$. A teoria de coagulação de Smoluchowski assegura que

$$\frac{n(x,t)}{dt} = \frac{1}{2} \int_0^\infty K(x-y, y)n(x-y, t)n(y, t)dy - n(x, t) \int_0^\infty K(x, y)n(y, t)dy, \quad (4.49)$$

$$n(x, 0) = n_0(x)$$

No trabalho de de Deus e Dupim (2012), o fator de coagulação incorporou efeitos das colisões de flocos devido ao movimento browniano. No entanto, colisões devido ao escoamento laminar não foram incorporadas. Com o intuito de ampliar a abordagem

deste autores, no trabalho de Silva et al. (2014), uma expressão do fator de coagulação incorporando o dois tipos de movimento simultaneamente foi adotada, definida por

$$K(x, y) = k_0^* \left(e^{-px(\frac{\beta}{2}-1)} n(x, t)^{(\frac{\beta}{2}-1)} \right) \left(e^{-py(\frac{\beta}{2}-1)} n(y, t)^{(\frac{\beta}{2}-1)} \right), \quad (4.50)$$

onde k_0^* e β são constantes reais positivas. Independente do tamanho dos flocos que irão se colidir, algumas variáveis associadas ao sistema irão aumentar ou diminuir a taxa na qual dois flocos, ao se colidirem, irão se acoplar. Os efeitos de tais variáveis irão ser incorporadas por k_0^* . No entanto, os tamanhos dos flocos irão influenciar também no acoplamento destas partículas. Portanto, a constante β contabiliza os efeitos devido ao tamanho dos flocos. Nota-se que para maiores valores de β , menor a taxa de coalescimento de flocos de tamanho x com aqueles de tamanho y .

Estabelece-se, com o intuito de embasar a obtenção da parcela de construção, duas definições. Primeiramente, define-se que $n(x, 0)$, $x \geq 0$ é uma função contínua, não negativa e limitada, tal que

$$\Delta N(t) = \int_0^\infty n(x, t) dx, \quad (4.51)$$

onde ΔN pode ser definido como a variação dos números de cadeias no início do processo (instante de tempo 0) ao qual o material está submetido, menos o número de cadeias atual (instante de tempo t), i.e., $\Delta N = N_0 - N(t)$. Portanto, pode-se concluir, que $\Delta N(0) = 0$. Em seguida, considera-se que

$$\left(\int_0^\infty (n(x, t)^{\frac{\beta}{2}}) dx \right)^2 \approx (\Delta N(t))^\beta. \quad (4.52)$$

A partir destas considerações, da definição do fator de coagulação evidenciado na equação (4.50), do sistema de equações estabelecido na equação (4.49) e de manipulações semelhantes às feitas no trabalho de Deus e Dupim (2012), obtém-se que

$$\frac{d}{dt} \Delta N(t) = -\frac{1}{2} k_0^* (\Delta N(t))^\beta, \quad (4.53)$$

Visto que N_0 é constante,

$$\frac{d}{dt} N(t) = \frac{1}{2} k_0^* (N_0 - N(t))^\beta. \quad (4.54)$$

Uma maior quebra da ligação irá elevar o valor da diferença de $N_0 - N(t)$ e consequentemente, aumentar a coalescência de flocos devido as suas colisões.

Sobrepondo os efeitos de estruturação, descritos nesta subseção e os efeitos de destruição, descritos anteriormente, obtém-se a seguinte expressão

$$\frac{d}{dt} N(t) = \frac{1}{2} k_0^* (N_0 - N(t))^\beta - \frac{(K_\psi N^6 \theta \dot{\gamma} + \tau) N \dot{\gamma}}{\varsigma}. \quad (4.55)$$

Considerando a interpretação física do parâmetro estrutural como sendo a razão do número de cadeias atual em relação ao número de cadeias no início do processo, i.e., $\lambda \equiv \frac{N(t)}{N_0}$, deduz-se a forma final da equação de taxa

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_0^{**} (1 - \lambda)^\beta - \frac{(K_\psi^* \lambda \dot{\gamma} + \tau) \lambda \dot{\gamma}}{\varsigma}. \quad (4.56)$$

onde, com o intuito de simplificar a abordagem, definiu-se que $k_0^{**} \equiv \frac{k_0^* N_0^{\beta-1}}{2}$ e $K_\psi^* \equiv K_\psi \theta N_0$.

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_0^{**} (1 - \lambda)^\beta - \frac{(K_\psi^* \lambda^6 \dot{\gamma} + \tau) \lambda \dot{\gamma}}{\varsigma}, \quad (4.57)$$

4.4 Módulo de cisalhamento e coeficientes de viscosidade

Diferentemente do modelo de Jeffreys padrão, o modelo descrito neste trabalho considera a variação temporal do módulo de cisalhamento na equação constitutiva, assim como do coeficiente de viscosidade, conforme visto na equação (4.29).

A escolha de uma função para consistente representação de $G(\lambda)$ deve satisfazer algumas restrições. Um valor muito elevado para $G(\lambda)$ e um valor finito para o coeficiente de viscosidade do elemento de Maxwell $\eta_\nu(\lambda)$, implicam em um comportamento viscoso do material. Em contrapartida, um módulo de cisalhamento e um coeficiente de viscosidade com valores finitos, implicam em um comportamento viscoelástico. Os efeitos de elasticidade são contabilizados quando o valor de $G(\lambda)$ é finito e desprezíveis quando seu valor tende a valores muito grandes, i.e., $\lim_{\lambda \rightarrow 0} G(\lambda) = \infty$ (MENDES, 2011; MENDES; THOMPSON, 2013). Neste sentido, considera-se que $G(\lambda)$ atinge seu menor valor quando o material está totalmente estruturado ($\lambda = 1$, onde os efeitos elásticos possuem forte influência no comportamento do material) e cresce, monotonicamente, com a redução de λ . Uma função que atende a estas restrições é

$$G = G_0 \exp(m\lambda^{-1}), \quad (4.58)$$

onde o módulo de cisalhamento terá um valor finito quando $\lambda = 1$, $G(1) = G_0 \exp(m)$, e tenderá a infinito quando $\lambda = 0$. Os dois parâmetros determinam a influência da destruição da microestrutura no módulo de cisalhamento. Por exemplo, se o valor de m for extremamente pequeno e o valor de G_0 for proporcionalmente pequeno, uma destruição significativa da microestrutura deverá ocorrer para que $G(\lambda)$ e, conseqüentemente, a resposta elástica do material modifique. Se, no entanto, o valor de m for relativamente grande, variações pequenas na microestrutura terão como consequência efeitos significativos na resposta elástica do material.

Considera-se que os materiais tixotrópicos terão sua viscosidade reduzida conforme seu grau de estruturação diminui, como pode ser observado para alguns materiais tixotrópicos com tensão de escoamento aparente (com um comportamento semelhante àquele observado na Figura 2.8). Considerando um material puramente viscoso ($G(\lambda) \rightarrow \infty$), observa-se que sua viscosidade absoluta é determinada como

$$\eta = 2\eta_\mu + 2\eta_\nu. \quad (4.59)$$

A partir da restrição imposta através da inequação (4.1) e das considerações acima, os coeficientes de viscosidade podem ser formulados da seguinte maneira

$$\eta_\mu = \eta_0 \exp(\alpha_2 \lambda), \quad (4.60)$$

$$\eta_\nu = \eta_0 \exp[(\alpha_1 + \alpha_2) \lambda] - \eta_\mu.$$

$2\eta_0 > 0$ é a viscosidade absoluta para um material totalmente desestruturado, e $\alpha_1 \geq 0$ e $\alpha_2 \geq 0$ contabilizam a influência da evolução estrutural na resposta viscosa do material: maiores valores de α_1 e α_2 correspondem a um maior decaimento dos coeficientes de viscosidade com uma maior destruição da microestrutura. Note que um material puramente viscoso sempre terá sua viscosidade absoluta positiva, visto que

$$\eta = 2\eta_\mu + 2\eta_\nu = 2(\eta_0 \exp[(\alpha_1 + \alpha_2) \lambda] - \eta_\mu + \eta_\mu) = 2\eta_0 \exp[(\alpha_1 + \alpha_2) \lambda] > 0, \quad (4.61)$$

em conformidade com a inequação (4.1). A seguir, as equações do modelo são sumariamente estabelecidas

4.5 As equações do modelo

O modelo é descrito, de maneira geral, a partir das seguintes equações

$$\frac{2\eta_\nu}{G} \dot{\tau} + \left(1 - \frac{2\eta_\nu \dot{G}}{G^2}\right) \tau = \left[2\eta_\nu + 2 \left(1 - \frac{2\eta_\nu \dot{G}}{G^2}\right) \eta_\mu + \frac{4\eta_\nu \dot{\eta}_\mu}{G}\right] \dot{\gamma} + \frac{4\eta_\nu \eta_\mu}{G} \ddot{\gamma}; \quad (4.62)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_0^{**} (1 - \lambda)^\beta - \frac{(K_\psi^* \lambda^6 \dot{\gamma} + \tau) \lambda \dot{\gamma}}{\varsigma}; \quad (4.63)$$

$$G = G_0 \exp(m\lambda^{-1}); \quad (4.64)$$

$$\eta_\mu = \eta_0 \exp(\alpha_2 \lambda); \quad (4.65)$$

$$\eta_\nu = \eta_0 \exp[(\alpha_1 + \alpha_2) \lambda] - \eta_\mu, \quad (4.66)$$

Note, que o modelo possui nove parâmetros positivos K_ψ^* , k_0^{**} , ς , G_0 , m , η_0 , α_1 , α_2 e β . Com o intuito de simplificar deduções posteriores, a equação de taxa pode ser reescrita como

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\varsigma} [\kappa (1 - \lambda)^\beta - (K_\psi^* \lambda^6 \dot{\gamma} + \tau) \lambda \dot{\gamma}], \quad (4.67)$$

onde $\kappa \equiv k_0^{**} \varsigma$.

4.6 Resumo do capítulo

O modelo a ser analisado foi descrito e os aspectos fundamentais para o entendimento do modelo foram abordados. As equações que do modelo foram expostas sumariamente ao fim do capítulo. A solução de sistemas de equações diferenciais na forma descrita, é estabelecida na literatura (ZILL; WRIGHT, 2012; KREYSZIG, 1988). Tendo em vista que há casos onde a solução analítica não é possível, o uso de métodos numéricos pode ser necessário. No capítulo seguinte, define-se o método que será utilizado no trabalho e como sua implementação será feita para a simulação de um fluido tixotrópico.

5 METODOLOGIA

Serão estabelecidos, neste capítulo, os aspectos que devem ser considerados para a execução da simulação numérico-computacional dos fluidos tixotrópicos. Em seguida, define-se o método e justifica-se a escolha deste, bem como o software no qual será implementado. Ao final uma síntese com um esquema geral da metodologia é apresentada.

5.1 Condições iniciais

Uma etapa fundamental na obtenção da solução de um sistema de equações diferenciais consiste na determinação das condições iniciais. Nota-se, que as equações de estado e taxa, evoluem conforme apenas uma variável independente, o tempo (embora isto não seja feito explicitamente). No entanto, quando considera-se curvas de escoamento em regime permanente, a variável independente será a taxa de deformação e as variáveis obtidas serão a tensão e o parâmetro estrutural.

As condições de contorno de primeira ordem no regime transiente serão obtidas no instante inicial ou no instante final (a depender da simulação requerida) e as de segunda ordem serão obtidas para os extremos das variáveis dependentes ao longo do tempo (taxa de variação no tempo igual a zero). De maneira análoga, serão obtidas as condições de primeira e segunda ordem para regime transiente, considerando a taxa de deformação, de maneira análoga ao tempo para regime transiente.

Determinadas as condições de contorno, as curvas em regime permanente e transiente podem ser levantadas. Nas seções a seguir, alguns aspectos sobre estas curvas são levantados.

5.2 Curva de escoamento (*Flowcurve*)

As curvas de escoamento são frequentemente utilizadas para uma primeira caracterização do comportamento do material e é fundamental para validar a consistência de um modelo para fluidos tixotrópicos. Para a simulação desta curva, a taxa de deformação é imposta e obtém-se, através da solução do sistema de equação do modelo descrito, com todos os termos envolvendo taxas no tempo (\dot{G} , $\ddot{\gamma}$, $\dot{\tau}$, $\dot{\eta}_v$, $\dot{\lambda}$) assumindo valor nulo.

5.3 Testes em regime transiente

Os testes clássicos utilizados na simulação do comportamento de fluidos tixotrópicos em regime transiente são: patamar de taxa de deformação ou tensão e oscilatório de tensão

ou taxa de deformação. A descrição da implementação destes testes em um código de programação serão feitos a seguir.

5.3.1 Teste de patamar

O teste de patamar consiste na aplicação de uma carga de cisalhamento constante em um material que esteve em repouso e que os efeitos de seu histórico não sejam mais perceptíveis (ANDRADE et al., 2015). O teste pode ser feito até que se atinja o regime permanente, ou pode-se impor um decréscimo para um patamar inferior, após um determinado instante de tempo. Matematicamente, o teste é representado por uma função degrau unitário $H(\cdot)$ com domínio nos instantes de tempo, multiplicando o valor da carga requerida no patamar. Especificadamente, para o ensaio de patamar de deformação aplicada $\dot{\gamma}_{ap}$, com decréscimo para um segundo patamar $\dot{\gamma}_{ap2}$ no instante de tempo t_2 ¹,

$$\dot{\gamma} = H(t)\dot{\gamma}_{ap} + H(t - t_2)(\dot{\gamma}_{ap2} - \dot{\gamma}_{ap}), \quad (5.1)$$

e, analogamente, para o caso de patamares de tensão τ_{ap} e τ_{ap2}

$$\tau = H(t)\tau_{ap} + H(t - t_2)(\tau_{ap2} - \tau_{ap}), \quad (5.2)$$

É necessário enfatizar que, como $H(t)$ é uma função não contínua no instante onde o degrau é imposto, a derivada neste instante necessita ser analisada com cautela (SHIN; HAMMOND, 2008).

5.3.2 Testes oscilatórios

Os testes oscilatórios estão sendo utilizados com maior frequência atualmente (EWOLDT; HOSOI; MCKINLEY, 2008; EWOLDT, 2009; KLEIN et al., 2008). Em alguns casos, podem caracterizar, individualmente, o comportamento elástico e/ou viscoso de um determinado material e em alguns trabalhos foram utilizados para avaliar a tixotropia (MENDES, 2011; MENDES; THOMPSON, 2013). O teste oscilatório de pequenas amplitudes de cargas de cisalhamento (Small Amplitude Oscillatory Shear – SAOS), que consiste na aplicação de forma senoidal de pequenas deformações γ_{ap} ou tensões τ_{ap} máximas, é frequentemente utilizado na literatura. As expressões que caracterizam este teste são, respectivamente, para tensão e deformação como;

$$\gamma = \gamma_{ap} \text{sen}(\omega t), \quad (5.3)$$

e

$$\tau = \tau_{ap} \text{sen}(\omega t), \quad (5.4)$$

¹ Para o caso em que o teste é feito até que o regime permanente seja alcançado

No caso da aplicação de carga de deformação, a resposta em tensão será aproximadamente (para pequenas taxas)

$$\tau = G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t) \quad (5.5)$$

onde G' e G'' são os módulos de armazenamento (*storage*) e de perda (*loss*): a parcela elástica e viscosa da tensão no material, respectivamente (EWOLDT; HOSOI; MCKINLEY, 2008). Tendo em vista que a função seno e cosseno são linearmente independentes, esta descrição da resposta em tensão é consistente, pois a resposta elástica está em fase com a deformação e a resposta viscosa, totalmente defasada (ROGERS; KOHLBRECHER; LETTINGA, 2012).

É necessário enfatizar que, embora o teste oscilatório para pequenas cargas de cisalhamento, esteja bem estabelecido para materiais viscoelásticos, para avaliar de maneira descritiva a tixotropia, objetiva-se uma mudança estrutural significativa, passível de mensuração. Alguns trabalhos recentes utilizam o LAOS (Large Amplitude Oscillatory Shear), isto é, a aplicação de cargas oscilatórias com grande amplitude ((EWOLDT; HOSOI; MCKINLEY, 2008; EWOLDT, 2009). A resposta do material sob a aplicação do LAOS foi descrita em trabalhos recentes (MENDES; THOMPSON, 2013). No entanto, ainda existem muitas dúvidas em relação às informações relevantes que podem ser extraídas.

5.4 Métodos de solução

A plataforma Matlab possui larga aplicabilidade (TOOLBOX, 5) e sua linguagem (LAPACK) é conhecida pelas facilidades no tratamento de matrizes e vetores (GOLUB; LOAN, 2012). Portanto, este software será utilizado para a simulação. A seguir, os sistemas a serem resolvidos numericamente serão descritos.

5.4.1 Solução de sistemas no regime permanente

Considerando o sistema apresentado ao final da seção anterior, o regime permanente é obtido quando não há mais variação das propriedades ao longo do tempo. O sistema é, portanto, reduzido a ²

$$\begin{aligned} \tau_{eq} &= 2\eta_o \exp [(\alpha_1 + \alpha_2)\lambda_{eq}] \dot{\gamma}_{eq}; \\ 0 &= \kappa(1 - \lambda_{eq})^\beta - \tau_{eq}\lambda_{eq}\dot{\gamma}_{eq}, \end{aligned} \quad (5.6)$$

onde as variáveis τ e λ são obtidas no equilíbrio $(\cdot)_{eq}$. Tendo em vista que este sistema é não linear, vários métodos incorporados pela *toolbox optimtool* do MATLAB (TOOLBOX, 5) podem ser utilizadas para a obtenção da solução. Este conjunto de ferramentas será utilizado e a escolha da ferramenta irá depender do custo computacional e da qualidade da solução obtida.

² Este conjunto de equações obtido será discutido com mais detalhes posteriormente

5.4.2 Diferenças finitas (Método de Euler)-regime transiente

O método das diferenças finitas é comumente utilizado para a solução de equações no escopo das ciências térmicas (INCROPERA; DEWITT, 1999; KREYSZIG, 1988). Considere-se, por exemplo, uma função escalar $f = f(x)$, discretizada em relação a variável x , i.e., $f^i = f(x_i)$. Após a obtenção a discretização do domínio da solução, o método consiste em obter o valor da função f para os pontos discretos (nós) que compõem o domínio. A partir da definição das condições na fronteira (condições de contorno) obtém-se, iterativamente, o valor de f nos outros nós. Resumidamente, objetiva-se determinar f^{i+1} a partir de f^i . Para o caso do método explícito, a equação a ser resolvida iterativamente é

$$f^{i+1} = f^i + \Delta x \left(\frac{df}{dx} \right)^i, \quad (5.7)$$

onde Δx representa a distância entre os nós e $\left(\frac{df}{dx} \right)^i$ é uma expressão representando a taxa de variação de f em relação a x , no nó i .

Tal equação é resolvida até que o valor da função em todo o domínio de solução seja determinado. Utilizando o método implícito, a equação resolvida iterativamente é

$$f^{i+1} = f^i + \Delta x \left(\frac{df}{dx} \right)^{i+1}. \quad (5.8)$$

Em alguns casos, a expressão que representa $\left(\frac{df}{dx} \right)^{i+1}$ contém f^{i+1} , isto é, $\left(\frac{df}{dx} \right)^{i+1} \equiv \left(\frac{df}{dx} \right)^{i+1} (f^{i+1})$, o que pode resultar em soluções de equações não lineares para a obtenção de f^{i+1} . Optou-se neste trabalho, pelo método explícito.

O método é aplicado conforme a variável de resposta desejada. Por exemplo, para um teste no qual a taxa de deformação é imposta, objetiva-se o perfil da tensão e do parâmetro estrutural (e as propriedades dependentes) ao longo do tempo. O domínio de solução é o intervalo de tempo do ensaio e determina-se as expressões de $\dot{\tau}^i \equiv \mathfrak{F}^i$ e $\dot{\lambda}^i \equiv \mathfrak{G}^i$ onde, \mathfrak{F}^i e \mathfrak{G}^i são respectivamente, a expressão da taxa de tensão e taxa de variação do parâmetro estrutural para o instante de tempo de índice i . É válido enfatizar que estas podem variar de acordo com outras variáveis com índice i , como τ^i, γ^i , entre outros. Portanto, as expressões iterativas para a solução do problema são

$$\tau^{i+1} = \tau^i + \Delta t \mathfrak{F}^i \quad (5.9)$$

e

$$\lambda^{i+1} = \lambda^i + \Delta t \mathfrak{G}^i. \quad (5.10)$$

5.4.3 Outros métodos de solução

Algumas ferramentas do Matlab, incorporadas pela *toolbox optimtool*, podem ser utilizadas, em conjunto com as funções ODE (SHAMPINE; REICHEL, 1997). Embora tais funções apresentem grande aplicabilidade, sua rastreabilidade é pequena, comparada com

funções programadas pelo próprio usuário do software. Enfatiza-se que, recorrentemente, o tempo de processamento pode aumentar ao utilizar funções da *optimtool*. Portanto, o método das diferenças finitas será utilizado e, caso não apresente resultados consistentes, as ferramentas da *optimtool* serão utilizadas.

5.5 Algoritmos

Considerando os métodos descritos anteriormente no presente capítulo, dois algoritmos serão implementados: um algoritmo para o regime permanente e outro para o regime transiente.

O primeiro, para o caso do regime permanente, é esquematizado na figura 5.1 a seguir.

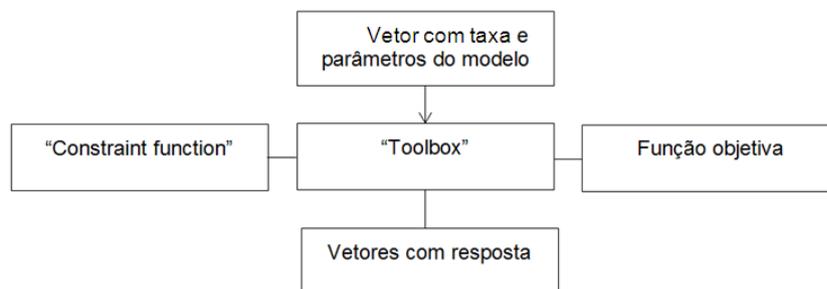


Figura 5.1 – Esquema representando o algoritmo a ser implementado pelo autor, para o regime permanente

O usuário irá introduzir o domínio de solução em taxa de deformação e os parâmetros do modelo. A resposta, em tensão e parâmetro estrutural, são obtidas através da solução de uma função objetivo (TOOLBOX, 5), obtida a partir do sistema de equações do problema (Equação 5.6). Uma função paralela (*constraint function*), para restringir as possíveis soluções em uma faixa de valores fisicamente consistentes (como $0 \leq \lambda \leq 1$), é implementada utilizando as ferramentas do software.

A forma na qual os dados de entradas são inseridos no regime transiente são essencialmente diferente daqueles para o regime permanente, devido a variedade de testes para aquele regime. O algoritmo a ser desenvolvido deve fornecer ao usuário, a opção de definir a variável de entrada e o tipo de carregamento. O algoritmo é esquematizado na figura 5.2.

O usuário introduz o tipo de teste, a variável de entrada e parâmetros inerentes aos métodos de solução (instante de tempo final, tamanho do passo de tempo, instante inicial e final do teste, entre outros). Os parâmetros do modelo para o material a ser simulado também são introduzidos pelo usuário. O algoritmo, a partir da escolha do usuário, irá selecionar a função específica para o tipo de carregamento e a variável de entrada. Nestas funções específicas, o método de diferenças finitas é implementado e a resposta das propriedades do sistema (módulo de elasticidade, coeficientes de viscosidades, entre outros) são armazenadas em uma matriz. Esta matriz será processada em uma função

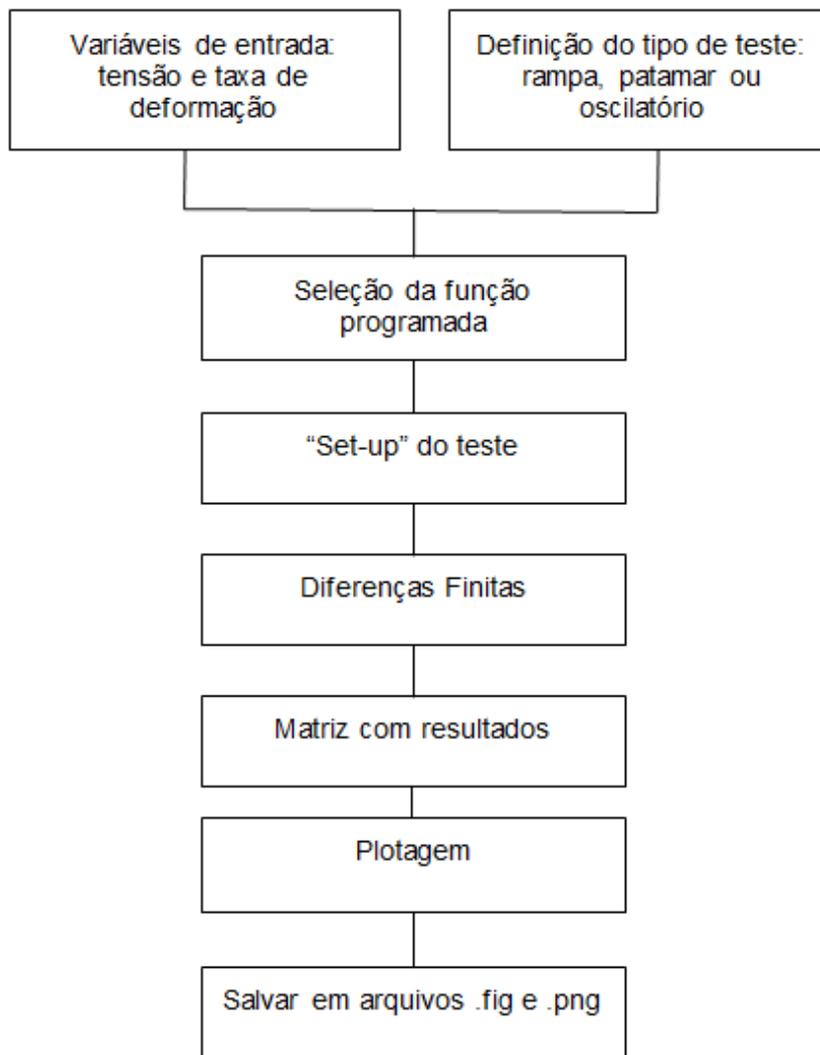


Figura 5.2 – Esquema representando o algoritmo a ser implementado, para o regime transiente.

desenvolvida para a execução de gráficos e o armazenamento destes. Ao final, os arquivos ".fig", ".png"³ são armazenados em uma pasta, definida pelo usuário.

5.5.1 Síntese da metodologia

Tendo em vista o que foi discutido anteriormente, um breve resumo será feito, conectando as diferentes etapas descritas.

Os dados de entrada, as condições de contorno e os testes clássicos para simular o material foram avaliados.

³ Arquivos com a terminação .fig são obtidos a partir do Matlab e armazenam as informações do gráfico que este representa, como os valores das variáveis, a escala do gráfico entre outros. São arquivos fundamentais para rastrear os resultados obtidos. O arquivo do tipo .png apenas armazenam o gráfico como uma imagem e são utilizados para a posterior exposição dos resultados

Os métodos/ferramentas necessários para obter a solução do sistema de equações apresentado na primeira seção deste capítulo foram especificados, em regime permanente e transiente.

Os algoritmos utilizados foram descritos e esquematizados ao final.

Os resultados das simulações de testes e da análise dos parâmetros constituintes do modelo são apresentados no capítulo seguinte.

6 ANÁLISE E RESULTADOS: REGIME PERMANENTE

O regime permanente é avaliado no presente capítulo, de modo a averiguar/evidenciar algumas propriedades e expor formas de obtenção dos parâmetros a partir de supostos dados experimentais. Tal análise será feita utilizando como ferramentas principais a simulação numérica e deduções analíticas.

As equações em regime permanente, como mencionado no capítulo anterior, são obtidas quando as propriedades do modelo não variam mais com o tempo. Portanto, $\dot{\gamma} = 0$, $\dot{\tau} = 0$ e $\dot{\lambda} = 0$. Como $\dot{\lambda} = 0$, então, a partir da regra da cadeia, $\dot{G} = \frac{\partial G}{\partial \lambda} \dot{\lambda} = 0$ e analogamente, $\dot{\eta}_\nu = \dot{\eta}_\mu = 0$. A equação constitutiva é reduzida a

$$\tau_{eq} = 2(\eta_{\nu eq} + \eta_{\mu eq}) \dot{\gamma}_{eq} = 2\eta_o \exp[(\alpha_1 + \alpha_2)\lambda_{eq}] \dot{\gamma}_{eq}, \quad (6.1)$$

onde é utilizada a notação mencionada anteriormente para as propriedades (\cdot) no equilíbrio, $(\cdot)_{eq}$. Para simplificar o posterior ajuste e as deduções a seguir, define-se $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ e portanto,

$$\tau_{eq} = 2\eta_o \exp(\alpha\lambda_{eq}) \dot{\gamma}_{eq}. \quad (6.2)$$

A equação de taxa é reduzida a

$$\frac{1}{\varsigma} [\kappa(1 - \lambda_{eq})^\beta - \tau_{eq}\lambda_{eq}\dot{\gamma}_{eq}] = 0. \quad (6.3)$$

Considerando que não é o caso em que $\varsigma \rightarrow \infty$ e $\varsigma \neq 0$,

$$\kappa(1 - \lambda_{eq})^\beta - \tau_{eq}\lambda_{eq}\dot{\gamma}_{eq} = 0. \quad (6.4)$$

Este é o sistema de equações a ser resolvido, considerando como dado de entrada $\dot{\gamma}_{eq}$.

6.1 Formato em "S" da curva de escoamento

Considera-se um material que possui uma curva de escoamento (τ_{eq} por $\dot{\gamma}_{eq}$) com formato em "S", como a curva explicitada na Figura 6.1. Supõe-se que dois pontos da curva puderam ser obtidos com uma precisão considerável: os pontos de mudança da inclinação da curva com maior tensão ($\dot{\gamma}_1, \tau_1$) (ponto A) e menor tensão ($\dot{\gamma}_2, \tau_2$) (ponto B). Como é provado no apêndice A, pode-se determinar os valores de todos os parâmetros de regime permanente, i.e., α , β , κ e η_0 , a partir das equações 6.2 e 6.4 e dos pontos A e B. Com o intuito de reduzir os problemas numéricos associados à solução de sistemas não lineares,

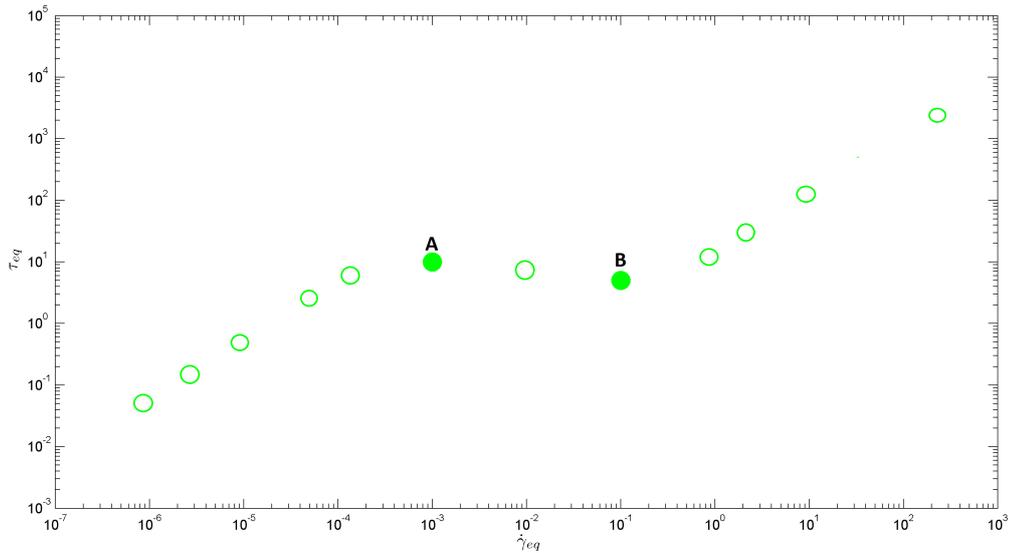


Figura 6.1 – Pontos de inclinação nula de uma curva de escoamento.

uma equação escalar em função apenas de α e dos supostos dados experimentais, $f(\alpha)$, foi obtida,

$$f = (1 + \alpha - (4\alpha + C_{rp1})^{\frac{1}{2}}) (\ln(1 - \lambda_1) - \ln(1 - \lambda_2)) - \ln \left(C_2 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right), \quad (6.5)$$

onde,

$$\lambda_1 = \frac{(4\alpha + C_{rp1})^{\frac{1}{2}} + C_{rp1}^{\frac{1}{2}}}{2\alpha}, \quad (6.6)$$

$$\lambda_2 = \frac{(4\alpha + C_{rp1})^{\frac{1}{2}} - C_{rp1}^{\frac{1}{2}}}{2\alpha}, \quad (6.7)$$

$$C_{rp1} \equiv \left(\ln \left(\frac{\tau_1 \dot{\gamma}_2}{\tau_2 \dot{\gamma}_1} \right) \right)^2 \quad (6.8)$$

e

$$C_{rp2} \equiv \frac{\tau_1 \dot{\gamma}_1}{\tau_2 \dot{\gamma}_2}. \quad (6.9)$$

O valor de α , para o material cujos pontos A e B satisfazem as propriedades que os definem, será a solução de $f(\alpha)$, isto é, α_s em que $f(\alpha_s) = 0$.

Toma-se, como exemplo, um material cujos pontos A e B são determinados por $\tau_1 = 10Pa$ e $\dot{\gamma}_1 = 0,001s^{-1}$ e $\tau_2 = 5Pa$ e $\dot{\gamma}_2 = 0,1s^{-1}$, respectivamente. A função $f(\alpha)$ é plotada na Figura 6.2, em que α varia de 0 a 20.

Nota-se que há algumas raízes possíveis para α , $\alpha_{s1} = 2,9190$, $\alpha_{s2} = 4,1690$, $\alpha_{s3} = 5,6280$ e $\alpha_{s4} = 8,8810$. O problema portanto é mais simples que a solução de sistemas não lineares: pode-se determinar os valores de α apenas pela inspeção da figura.

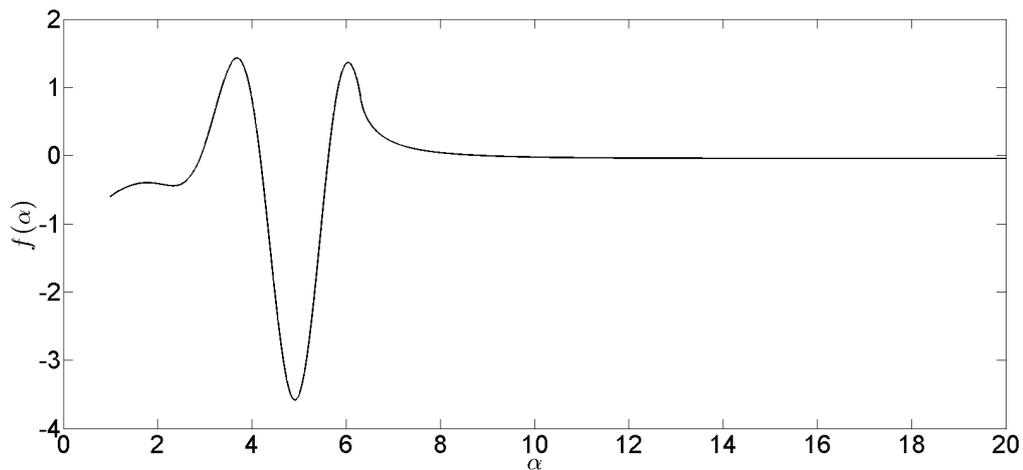


Figura 6.2 – Valor da função a ser otimizada $f(\alpha)$ para alguns valores de α

A partir do valor de α , os outros parâmetros são obtidos a partir das equações, deduzidas no Apêndice A,

$$\beta = 1 + \alpha - (4\alpha + C)^{\frac{1}{2}}, \quad (6.10)$$

$$\tau_1 = 2\eta_0 \exp(\alpha\lambda_1) \dot{\gamma}_1 \quad (6.11)$$

ou

$$\tau_2 = 2\eta_0 \exp(\alpha\lambda_2) \dot{\gamma}_2, \quad (6.12)$$

e

$$\kappa = \frac{\tau_1 \lambda_1 \dot{\gamma}_1}{(1 - \lambda_1)^\beta} \quad (6.13)$$

ou

$$\kappa = \frac{\tau_2 \lambda_2 \dot{\gamma}_2}{(1 - \lambda_2)^\beta}. \quad (6.14)$$

onde as propriedades calculadas para o ponto $(\dot{\gamma}_1, \tau_1)$ (equações 6.11 e 6.13), devem ter os mesmos valores para o ponto $(\dot{\gamma}_2, \tau_2)$ (equações 6.12 e 6.14). Para todos os valores das raízes de $f(\alpha)$, exceto α_{s4} , os valores de β , calculados a partir da equação 6.10, foram menor que zero. Portanto, com exceção de α_{s4} , as soluções não são válidas do ponto de vista físico, embora sejam matematicamente satisfatórias: a solução esperada deve ser $\alpha_s = \alpha_{s4} = 8,8810$

Os valores obtidos para as constantes a partir da solução α_s inserida nas equações de 6.10 a 6.14 foram: $\beta = 1,9063$, $\eta_0 = 6,5579$ e $\kappa = 0,1028$. A partir destes valores, resolveu-se o sistema das equações 6.2 e 6.4, para taxas de deformações com valores entre $10^{-7} s^{-1}$ e $10^3 s^{-1}$. O resultado é explicitado expondo a tensão, viscosidade e o parâmetro estrutural em função da taxa de deformação, como visto nas Figuras 6.3, 6.4 e 6.5, respectivamente.

Os valores de mudança no sinal da inclinação da tensão estão conforme os esperados e que o valor do parâmetro estrutural é menor que um e maior que zero, mostrando que a solução é consistente. É perceptível que a viscosidade possui dois patamares,

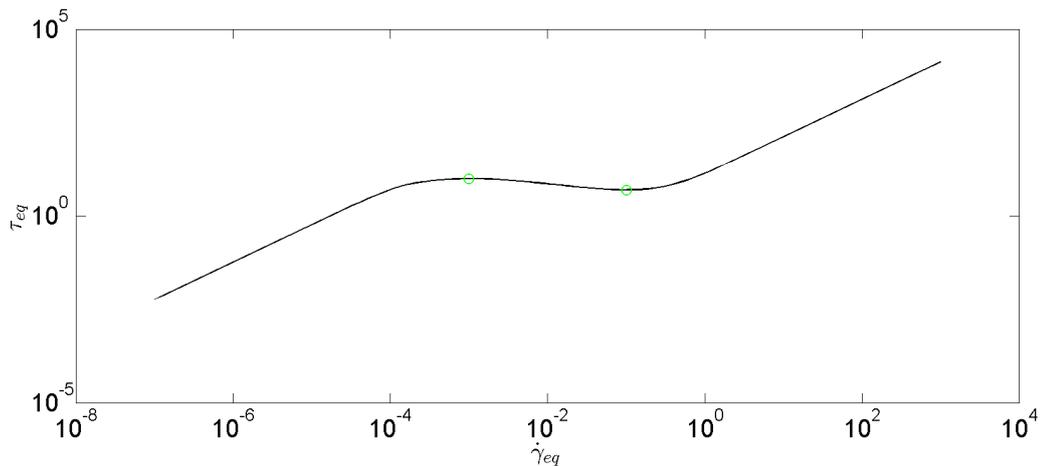


Figura 6.3 – Tensão em função da taxa de deformação: resultado do sistema de equações 6.2 e 6.4

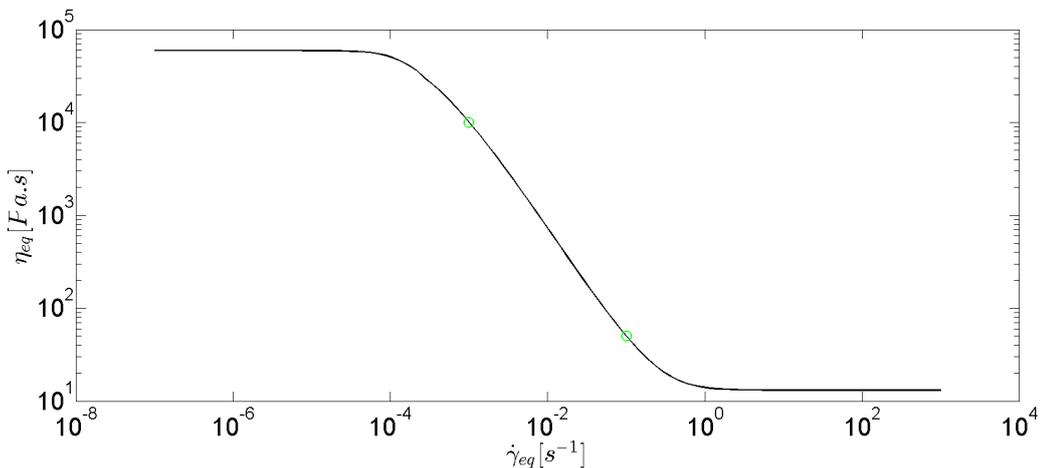


Figura 6.4 – Viscosidade absoluta em função da taxa de deformação: resultado do sistema de equações 6.2 e 6.4

conforme ressaltado na discussão quanto ao conceito de tensão de limite de escoamento, no capítulo 2. A transição de um patamar para o outro, segue um formato semelhante à lei de potência mencionada naquela seção e explicitada na Figura 2.8. O resultado, conclui-se, é semelhante aos dados obtidos experimentalmente.

Embora resultados possam ser obtidos a partir de apenas dois pontos da curva de escoamento, sua determinação pode ser difícil obtenção e a exatidão do valor obtido, questionável. Entretanto, para a metodologia descrita anteriormente, um valor com pequenas incertezas deve ser encontrado para apenas dois pontos, com o intuito de que os parâmetros encontrados sejam precisos, não desviando significativamente o resultado teórico do experimental. Considerando estas limitações, uma avaliação mais detalhada dos parâmetros do modelo se faz necessária, o que será feito na seção a seguir.

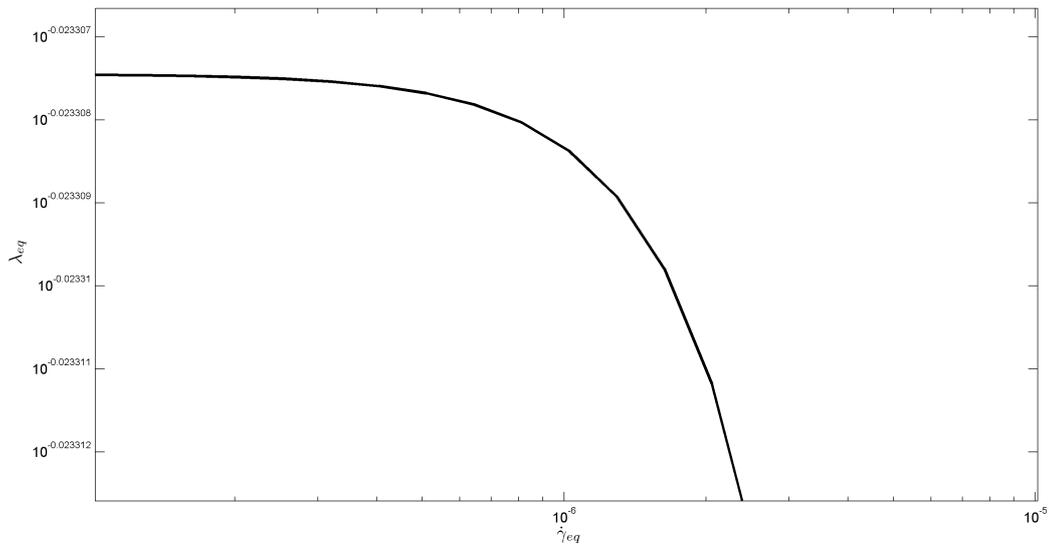


Figura 6.5 – Parâmetro estrutural em função da taxa de deformação: resultado do sistema de equações 6.2 e 6.4

6.2 Avaliação dos parâmetros do material em regime permanente: α e η_0

A avaliação do significado físico dos parâmetros em regime permanente e a obtenção a partir de resultados experimentais é feita a partir dos casos onde ocorrem extremos do valor do parâmetro estrutural.

Considera-se, primeiramente, que $\lambda_{eq} \rightarrow 0$. A partir da equação 6.2, $\frac{\tau_{eq}}{\dot{\gamma}_{eq}} \rightarrow 2\eta_0$ e da equação 6.4, $\tau_{eq}\dot{\gamma}_{eq} \rightarrow \infty$. Portanto, para elevados valores de tensão e taxa, quando o material está extremamente desestruturado ($\lambda_{eq} \rightarrow 0$ e $\tau_{eq}\dot{\gamma}_{eq} \rightarrow \infty$), a viscosidade absoluta, que é a medida da inclinação da curva de escoamento, tem o valor de $2\eta_0$. Se $\lambda_{eq} \rightarrow 1$, então, das equações (6.4) e 6.2, conclui-se que $\tau_{eq}\dot{\gamma}_{eq} \rightarrow 0$ e a partir da equação 6.2, $\frac{\tau_{eq}}{\dot{\gamma}_{eq}} = 2\eta_0 \exp \alpha$. Conclui-se que é possível a determinação dos parâmetros do modelo a partir dos valores de tensão e taxa de deformação nos limites $\tau_{eq}\dot{\gamma}_{eq} \rightarrow \infty$ e $\tau_{eq}\dot{\gamma}_{eq} \rightarrow 0$. Para estes limites, a viscosidade assume dois plateaus newtonianos, como mencionado na subseção 2.4, plateau para pequenas $\eta_{p1} \equiv 2\eta_0 \exp \alpha$ e grandes taxas deformação $\eta_{p2} \equiv 2\eta_0$.

Considera-se os resultados apresentados na última seção. Para os parâmetros deduzidos, $\eta_{p1} = 188710,4 Pa.s$ e $\eta_{p2} = 13 Pa.s$. Na Figura 6.6 são comparados os valores da viscosidade absoluta em função da taxa de deformação (obtidos anteriormente), com os valores de η_{p1} e η_{p2} . O valor η_{p2} concorda com os valores da viscosidade absoluta para taxas maiores que aproximadamente $2s^{-1}$, valores passíveis de mensuração com relativo alto grau de precisão embora o patamar de baixas taxas de deformação não coincide com η_{p1} . Da Figura 6.7, uma ampliação da Figura 6.7, nota-se que a viscosidade, possui

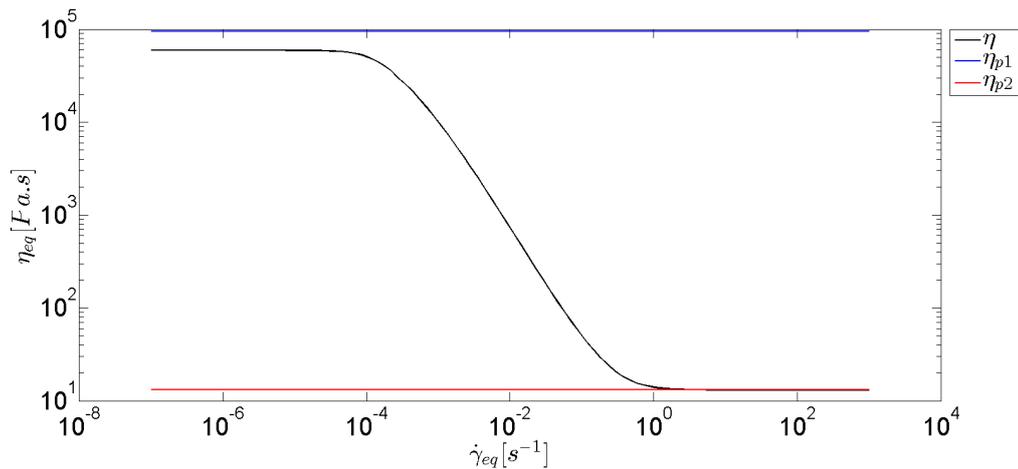


Figura 6.6 – Comparação entre as duas formas de obtenção dos parâmetros em regime permanente

uma pequena inclinação negativa para pequenas taxas, o que indica que para menores taxas ($\dot{\gamma}_{eq} \rightarrow 0$ e $\lambda_{eq} \rightarrow 1$), a viscosidade terá maiores valores. Isto pode ser averiguado observando o parâmetro estrutural nesta região, o que é explicitado na Figura 6.8. O valor de λ , embora muito próximo de um, não atinge este valor, justificando a não concordância das curvas apresentadas na Figura 6.6.

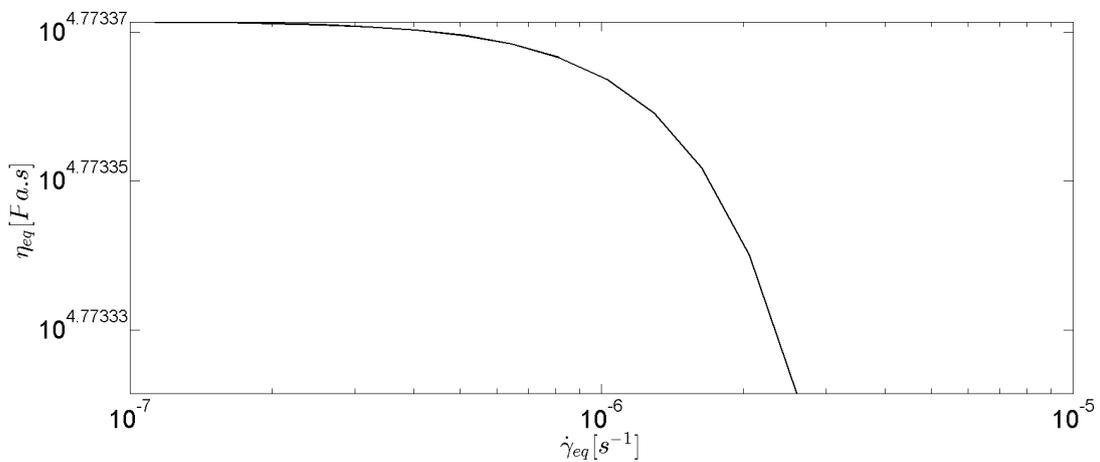


Figura 6.7 – Ampliação para comparação entre as duas formas de determinação dos parâmetros em regime permanente: viscosidade absoluta.

Supondo agora, que uma curva semelhante à da Figura 6.4 foi obtida experimentalmente. Procura-se determinar os valores de η_0 e α considerando que $\lambda \rightarrow 0$, conforme $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ e $\lambda \rightarrow 1$, quando $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. A partir da figura, $\eta_{p1} \approx 119000$ e $\eta_{p2} \approx 13$. Portanto, $\eta_0 \approx \frac{13}{2} = 6.5$ e $\alpha = \ln \frac{\eta_{p1}}{2\eta_0} = \ln \frac{\eta_{p1}}{\eta_{p2}} \approx 8,4$. O valor de α obtido na seção anterior é aproximadamente 5% maior do que o valor obtido aqui e, analogamente, o valor de η_0 é aproximadamente 1 % maior. Considerando que κ e β assumem valores iguais aos obtidos na seção anterior, calcula-se novamente os valores da tensão a partir dos novos

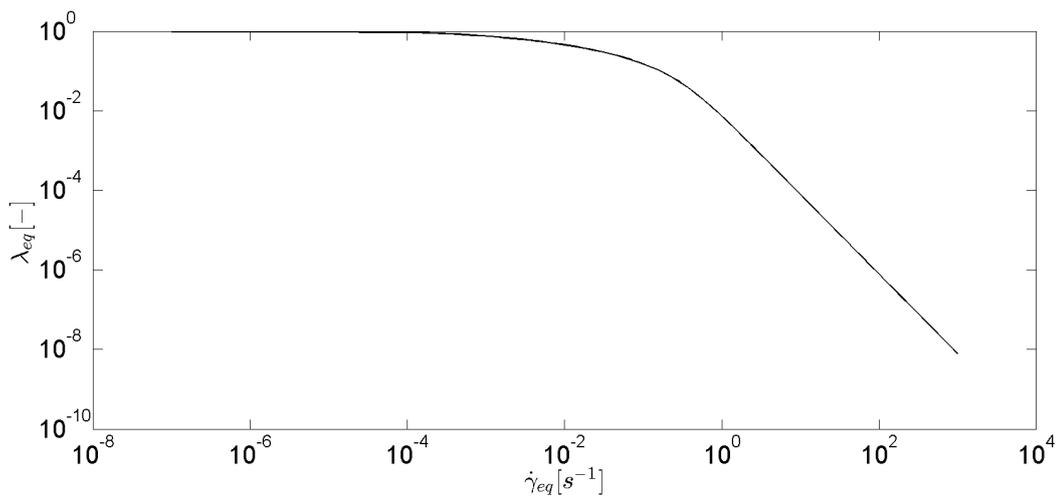


Figura 6.8 – Ampliação para comparação entre as duas formas de determinação dos parâmetros em regime permanente: parâmetro estrutural.

parâmetros e das equações 6.2 e 6.4. Os resultados são explicitados nas Figuras 6.9 a 6.11, comparando os resultados obtidos a partir da metodologia descrita na seção anterior $(\cdot)_1$ e a partir da metodologia descrita na seção atual $(\cdot)_2$.

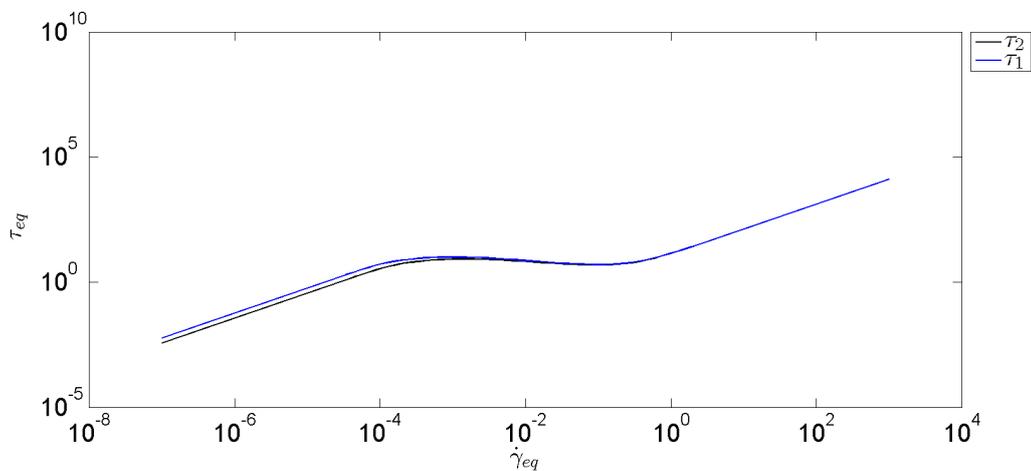


Figura 6.9 – Tensão em função da taxa de deformação, para os dois conjuntos de parâmetros: resultado do sistema de equações 6.2 e 6.4

Como esperado, para pequenas taxas de deformação, as discrepâncias entre os valores obtidos são mais significativas. De fato, na Figura 6.12, explicita-se o módulo do erro percentual da tensão obtida utilizando as equações descritas na seção anterior τ_{an} em comparação com as aproximações feitas na atual seção τ_{at} , em função da taxa de deformação, $\epsilon = \frac{|\tau_2 - \tau_1|}{\tau_2}$. Para taxas menores, o erro chega aproximadamente a 37 %, em comparação, para maiores taxas, valores menores que 1% são obtidos. Conclui-se que ambas as metodologias adotadas (da seção anterior e a presente), apresentam

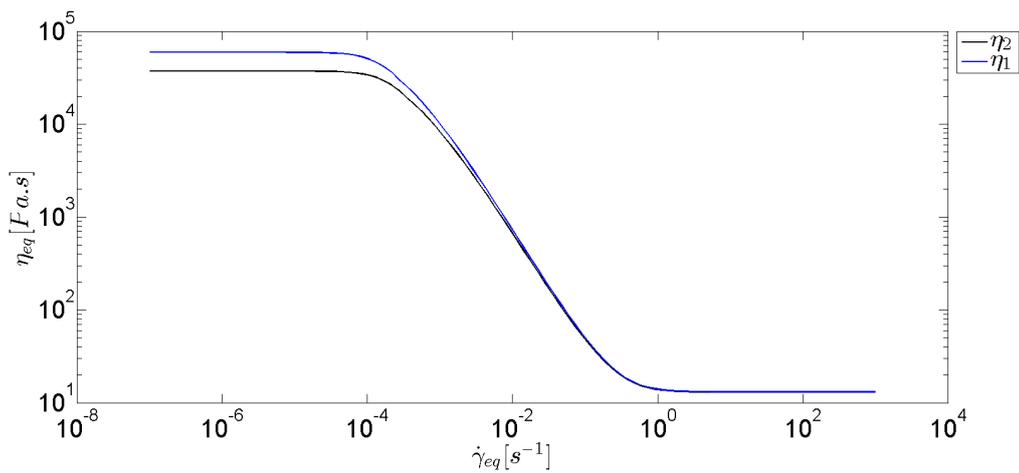


Figura 6.10 – Viscosidade absoluta em função da taxa de deformação, para os dois conjuntos de parâmetros: resultado do sistema de equações 6.2 e 6.4

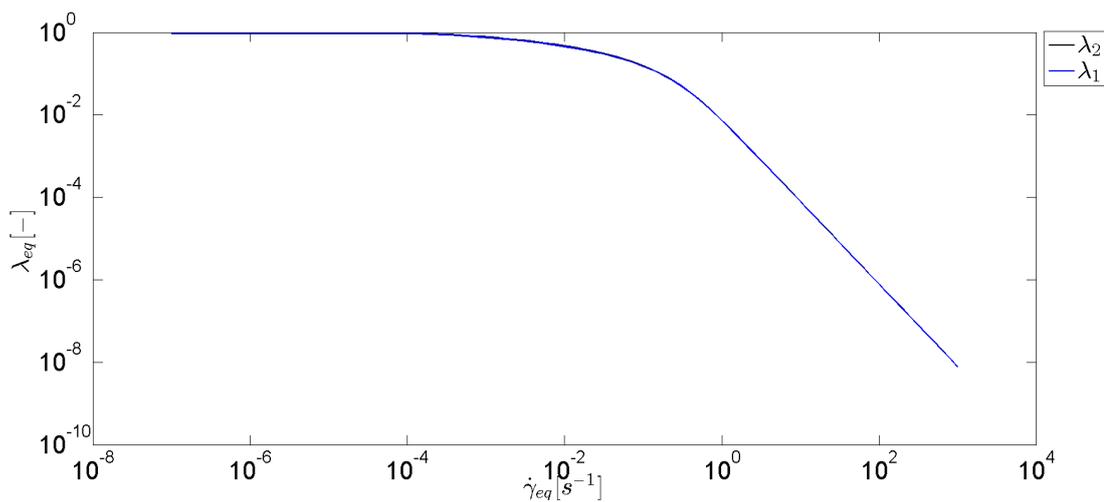


Figura 6.11 – Parâmetro estrutural em função da taxa de deformação, para os dois conjuntos de parâmetros: resultado do sistema de equações 6.2 e 6.4

resultados de acordo com o esperado para fluidos estruturados, como revisado na seção 2.4. No entanto, os parâmetros podem variar de valores ligeiramente, gerando perturbações significativas na obtenção da curva de escoamento.

6.3 Avaliação dos parâmetros do material em regime permanente: κ e β

κ e β possuíam os mesmos valores para ambas as metodologias, na comparação anterior. No entanto, tal comparação não é sempre possível: uma metodologia para defini-los

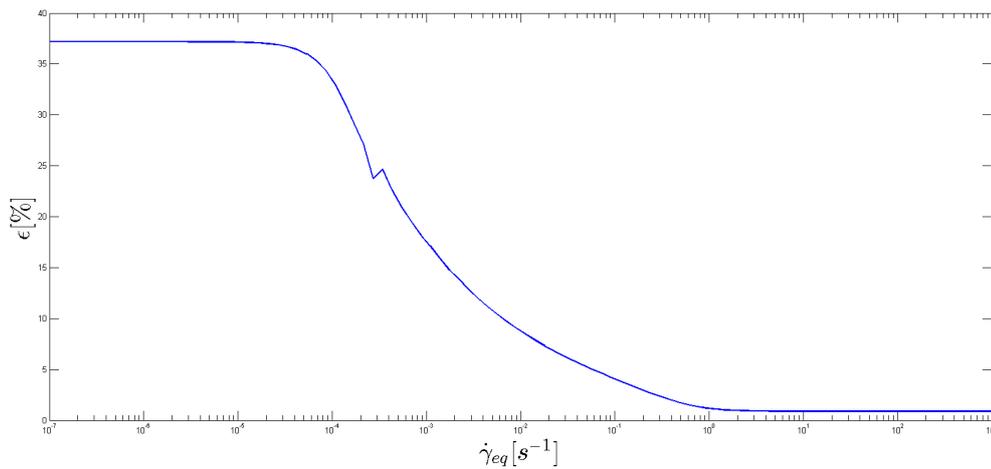


Figura 6.12 – Erro percentual entre as soluções dos diferentes conjuntos de parâmetros

se faz necessária.

Considera-se que foram obtidos dados de tensão e taxa de deformação e α e η_0 puderam ser determinados. Utilizando a equação 6.2, têm-se que

$$\lambda_{eq} = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{\tau_{eq}}{2\eta_0 \dot{\gamma}_{eq}} \right). \quad (6.15)$$

e, portanto, λ_{eq} pode ser obtido. Denominando $x = 1 - \lambda_{eq}$ e $y = \tau_{eq} \lambda_{eq} \dot{\gamma}_{eq}$, a equação 6.4 pode ser reescrita como:

$$\kappa x^\beta = y, \quad (6.16)$$

função relativamente simples de ser ajustada, i.e., através de métodos de regressão e de dados experimentais, os valores de κ e β podem ser obtidos de maneira relativamente simples. A ferramenta do software Matlab *curvefit*, possui um algoritmo específico para a regressão desta classe de funções.

Utilizando os parâmetros obtidos na seção anterior e considerando novamente a curva da Figura 6.3 como uma curva hipoteticamente experimental, obtém-se os valores de λ_{eq} a partir da equação 6.15. x e y são então obtidos utilizando os valores de λ_{eq} , τ_{eq} e $\dot{\gamma}_{eq}$. Os valores obtidos para x e y são plotados na Figura 6.13, em função da taxa de deformação.

Embora a maior variação no comportamento da curva de x ocorre para taxas de deformação próximas àquelas em que ocorre a maior variação de y , a variação em x é mais significativa que y . Este efeito deverá ser contabilizado pelo parâmetro κ . Para averiguar como y varia em função de x , é reproduzida a Figura 6.14. Utilizando a ferramenta *curvefit*, e foram obtidos os valores $\kappa = 0,1106$ e $\beta = 1,779$. O erro percentual entre tais valores e os obtidos na seção 6.1 foi de aproximadamente 7% para κ e 6% para β , mostrando concordância entre a metodologia apresentada na seção anterior e a presente.

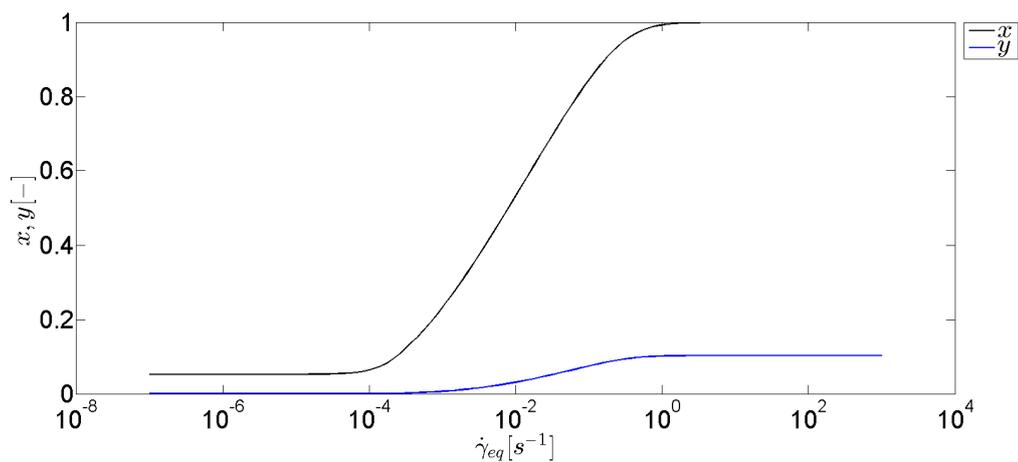


Figura 6.13 – Termos relacionados na Equação 6.16, em função da taxa de deformação

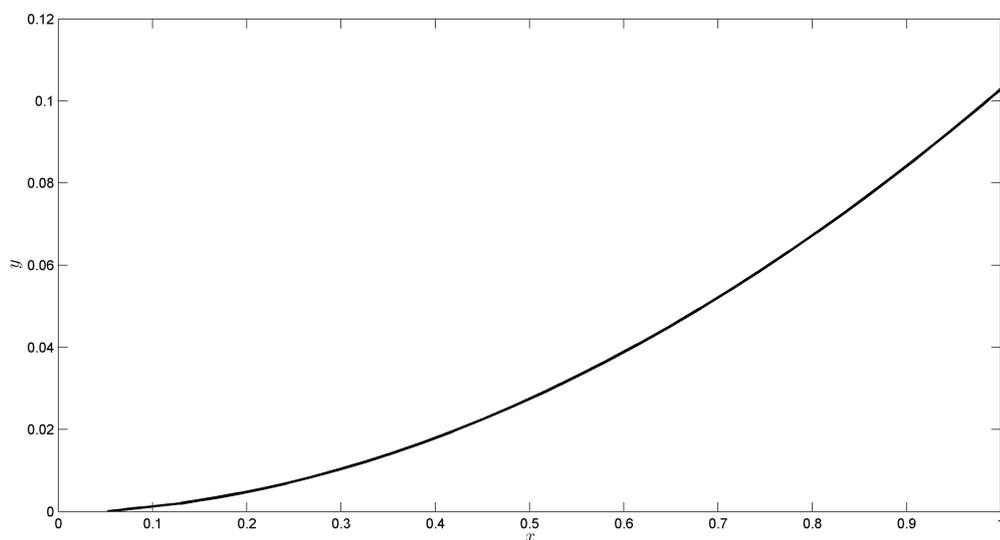


Figura 6.14 – Termos associados à equação de taxa

6.4 Resumo do capítulo

A forma na qual os parâmetros para regime permanente podem ser obtidos é resumida na seguinte forma:

-Na primeira metodologia, definida na seção 6.1, os parâmetros do regime permanente podem ser deduzidos a partir dos pontos de inclinação nula da curva de escoamento. As equações para tal obtenção são relativamente simples, considerando apenas equações de uma variável. A grande limitação nesta metodologia é a obtenção experimental de pontos onde a inclinação é nula, contendo considerável precisão, pois pequenas variações no valor dos parâmetros podem implicar em significativas mudanças na curva de escoamento teórica, afastando-a da curva experimental;

-com o intuito de contornar a limitação da primeira metodologia descrita, nas subseções 6.2 e 6.3, metodologias para a obtenção dos parâmetros foram especificadas, baseadas no que se espera experimentalmente de fluidos estruturados (dois patamares de viscosidade) e em considerações numéricas.

As curvas apresentadas neste capítulo são consistentes com o comportamento esperado apresentado na literatura e as restrições mencionadas no capítulo 4 foram todas satisfeitas, demonstrando consistência física dos resultados.

No capítulo a seguir o regime transiente é considerado.

7 ANÁLISE E RESULTADOS: REGIME TRANSIENTE

Serão avaliados os aspectos referentes aos testes associados a taxa de deformação e/ou deformação e de tensão. Primeiramente, as condições iniciais necessárias para a simulação computacional são definidas e em seguida os resultados dos testes são apresentados. Para a simulação, optou-se por utilizar parâmetros que representem de maneira nítida as propriedades a serem discutidas. Portanto, considera-se um material hipotético, ao qual receberá o nome MH (notação para simplificar análises posteriores), cujos parâmetros são: $\eta_0 = 0.1$, $\alpha_1 = 5$, $\alpha_2 = 10$, $\kappa = 0.1$, $\beta = 0.8$, $m = 0.001$, $G_0 = \frac{100}{\exp m}$, $\varsigma = 10$ e $K_\psi^* = 10^6$.

A curva de escoamento, obtida através da solução do sistema de equações em regime permanente, é apresentada na Figura 7.1. O material apresenta uma curva em formato "S", que é observada na resposta de alguns materiais tixotrópicos e portanto a escolha de parâmetros de regime permanente é consistente.

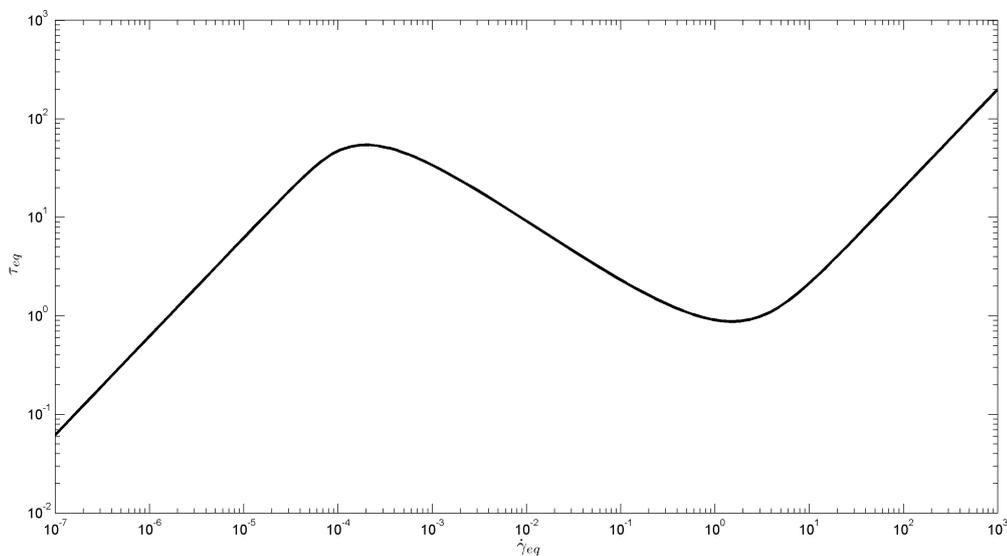


Figura 7.1 – Tensão em função da taxa de deformação para o material MH

7.1 Condições de contorno

Considerando um teste de taxa constante, $\dot{\gamma} = H(t)\dot{\gamma}_{ap}$ ($H(t)$ é uma função degrau unitário no tempo), com a aplicação da carga no instante 0, deduziu-se, como explicitado no Apêndice B, que a tensão no primeiro instante t após a aplicação da carga ($t \rightarrow 0_+$ e

$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_{ap}$ é dada por

$$\tau_0 = 2\eta_{\mu 0} \dot{\gamma}_{ap} = (2\eta_0 \exp \alpha_2 \lambda_0) \dot{\gamma}_{ap}, \quad (7.1)$$

onde as propriedades no instante inicial é representada pelo sub-índice $(\)_0$. Para a dedução da equação 7.1, não foi considerado que $\lambda_0 = 1$ e/ou $\dot{\lambda}_0 = 0$. A partir do significado físico do parâmetro estrutural, quando $t = 0$, $\lambda = 1$, no entanto, se $t \rightarrow 0_+$ ¹, não necessariamente $\lambda = 1$. Isto pode ocorrer devido a uma elevada quebra da microestrutura do instante em que $\dot{\gamma}(0) = 0$ até o instante em que $\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_{ap}$, i.e., entre $t = 0$ e $t \rightarrow 0_+$. O intervalo entre estes instantes tende a ser nulo, no entanto, para fins práticos, apenas assume valores pequenos.

Analogamente ao teste de taxa de deformação constante, em um teste de tensão constante, $\tau(t) = H(t)\tau_{ap}$, a condição inicial é deduzida fazendo as mesmas considerações descritas anteriormente ($\dot{\lambda}$ não é necessariamente zero e λ não é necessariamente um) e o resultado é semelhante, i.e.,

$$\dot{\gamma}_0 = \frac{\tau_0}{2\eta_{\mu 0}} = \frac{\tau_0}{2\eta_0 \exp \alpha_2 \lambda_0}. \quad (7.2)$$

Os resultados obtidos nas Figuras 7.1 e 7.2, permitem a obtenção do parâmetro de regime transiente α_2 ². Utilizando testes experimentais de pequenas taxas de deformação ou tensão, pode-se supor que $\lambda_0 \approx 1$ e para estes testes, determina-se α_2 , i.e., supondo que τ_0 e $\dot{\gamma}_0$ foram obtidos e que $\lambda_0 \approx 1$, α_2 é obtido isolando-o em 7.1 ou 7.2, cujo resultado é

$$\alpha_2 = \ln \left(\frac{\tau_0}{2\eta_0 \dot{\gamma}_0} \right). \quad (7.3)$$

Considera-se o material hipotético definido no início desta seção, em que $\alpha_2 = 10$. Em um teste de patamar de tensão e/ou de taxa de deformação constante, pode-se obter os valores de suas tensões e taxa de deformações iniciais. Considerando $\lambda_0 = 1$, uma reta relacionando a tensão e a taxa de deformação inicial pode ser obtida, explicitada através da linha contínua da Figura 7.2. Os pontos representados por círculos verdes representam o comportamento visto em alguns testes experimentais, como os que serão apresentados no capítulo seguinte. Estes pontos divergem do comportamento linear esperado ao considerar $\lambda_0 = 1$, enfatizando o argumento de que tal consideração não é sempre possível em testes experimentais. Portanto, é necessário aproximar, para pequenas taxas, que $\lambda_0 \approx 1$ e estimar o valor de α_2 por meio destes casos. Para taxas de deformações maiores, considera-se que $\lambda_0 \neq 1$ e o comportamento apresentado na Figura 7.2 pode então ser observado.

¹ No limite em que t tende a zero, assumindo apenas valores positivos.

² Por mais que este parâmetro apareça na equação de regime permanente 6.2, não foi necessário tratar α_1 isoladamente de α_2 : apenas necessitou-se determinar o valor da soma destes dois parâmetros. No entanto, no regime transiente, a soma dos dois parâmetros já não é suficiente para a solução do sistema de equações e portanto, tendo em vista que $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ já foi obtido, ao determinar α_2 , determina-se α_1 .

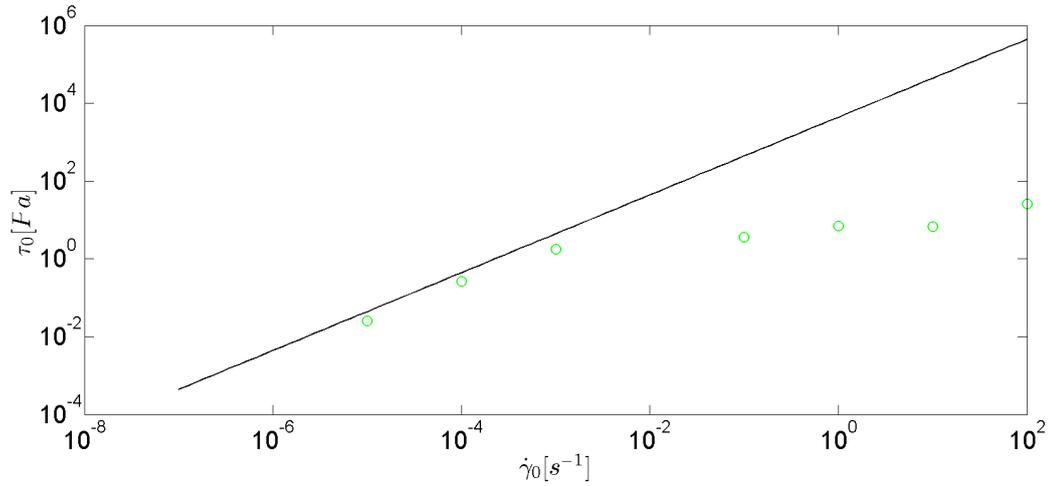


Figura 7.2 – Comparação entre a taxa de deformação e tensão inicial, utilizando diferentes valores de λ_0

7.2 Teste de taxa constante

Considerando o teste de taxa de deformação constante $\dot{\gamma}_{ap}$, definido na seção anterior, i.e., para o instante t ,

$$\dot{\gamma} = H(t)\dot{\gamma}_{ap}. \quad (7.4)$$

A simulação computacional deste teste é feita utilizando o método de diferenças finitas explicitado no capítulo anterior. Especificamente, para o teste de patamar de taxa de deformação, o método das diferenças finitas consiste em determinar os valores de tensão τ^{i+1} , do parâmetro estrutural λ^{i+1} e da taxa de deformação $\dot{\gamma}^{i+1} \equiv \dot{\gamma}_{ap}$, em um determinado instante de tempo t^{i+1} , a partir de τ^i , λ^i e $\dot{\gamma}^i \equiv \dot{\gamma}_{ap}$, obtidos para um instante de tempo t^i , tal que $t^{i+1} = t^i + \Delta t$. Se os valores das propriedades τ^1 , λ^1 e $\dot{\gamma}^1 \equiv \dot{\gamma}_{ap}$ puderam ser determinados, os valores para qualquer instante posterior pode ser determinado a partir das equações iterativas

$$\tau^{i+1} = \tau^i + \Delta t \dot{\tau}^i \quad (7.5)$$

e

$$\lambda^{i+1} = \lambda^i + \Delta t \dot{\lambda}^i. \quad (7.6)$$

Portanto, a solução depende da definição de $\dot{\tau}^i$ e $\dot{\lambda}^i$, em função de τ^i , λ^i e $\dot{\gamma}^i$. A definição de $\dot{\lambda}^i$ é obtida diretamente da equação de taxa definida na seção 4,

$$\dot{\lambda}^i = \frac{1}{\zeta} [\kappa(1 - \lambda^i)^\beta - \tau^i \dot{\gamma}^i \lambda^i]. \quad (7.7)$$

A partir das deduções explicitadas no Apêndice C, a expressão de $\dot{\tau}^i$ pode ser obtida da equação constitutiva,

$$\dot{\tau}^i = \frac{\dot{\gamma}^i}{(2\eta_\mu^i)^2} + G^i \dot{\gamma}^i + \left(\frac{\dot{G}^i}{G^i} - \frac{G^i}{2\eta_\nu^i} \right) (\tau^i - 2\eta_\mu^i \dot{\gamma}^i) \quad (7.8)$$

O resultado da implementação do método das diferenças finitas é exposto na Figura 7.3, para algumas taxas de deformação (em s^{-1}) com seus valores explicitados na legenda à direita. Considerou-se para todos os testes que $\lambda^1 = 1$ e $\Delta_t = 1$ (resultados semelhantes

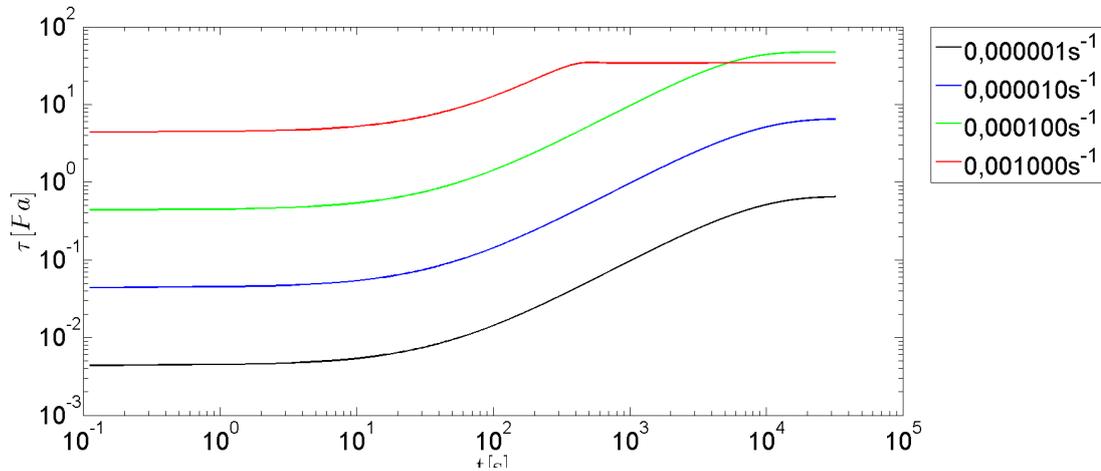


Figura 7.3 – Tensão em função do tempo: teste de taxa de deformação constante.

foram obtidos para $\Delta_t = 0.1s$, demonstrando uma boa estabilidade da solução). Nota-se que, embora a taxa de deformação de $0,001s^{-1}$ seja maior que $0.0001s^{-1}$, o regime permanente é alcançado em um patamar de tensão menor, o que é consistente com o observado na Figura 7.1. Ao examinar a viscosidade absoluta η em função do tempo, apresentada na Figura 7.4, nota-se semelhanças com o resultado exposto na Figura 2.4, comportamento observado em materiais viscoelásticos e tixotrópicos. Uma forte evidência é a presença de *overshoots* de tensão/viscosidade observados para materiais viscoelásticos tixotrópicos, como mencionado na seção 2.1.

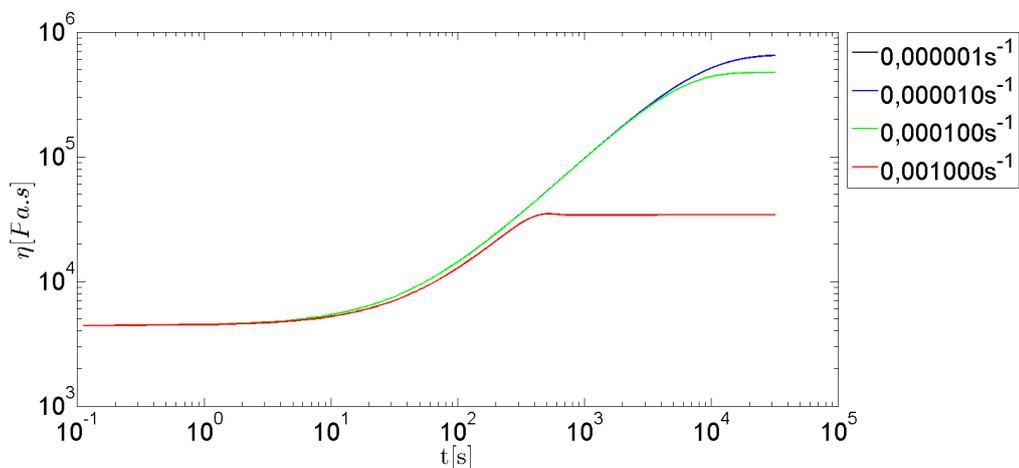


Figura 7.4 – Viscosidade absoluta em função do tempo: teste de taxa de deformação constante.

Os resultados obtidos para tensão/viscosidade absoluta podem ser explicados através

dos mecanismos de construção e destruição da microestrutura. Neste sentido, avalia-se o parâmetro estrutural em função do tempo, como visto na Figura 7.5.

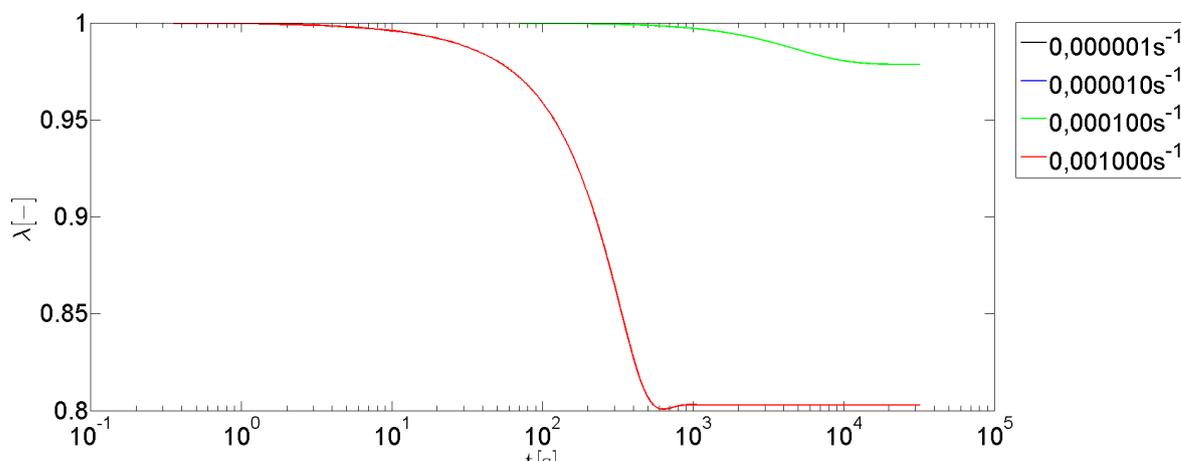


Figura 7.5 – Parâmetro estrutural em função do tempo: teste de taxa de deformação constante.

É perceptível que a microestrutura para a taxa de $0,001s^{-1}$ é mais danificada (destruída) do que para as outras taxas e conseqüentemente a viscosidade, função monotonicamente crescente de λ , será menor, resultando em uma tensão de regime permanente menor. O parâmetro estrutural varia pouco para menores taxas e portanto uma maior estabilidade é observada para a resposta em tensão/viscosidade absoluta. Para elevadas taxas, a mudança estrutural é significativa, mudando sua resposta reológica de maneira evidente ao longo do tempo. O regime permanente, nota-se, é obtido quando a construção do material se equipara a destruição: maiores quebras das cadeias, resultam em mais cadeias por formar. Quando a taxa de acoplamento de cadeias que se quebram se igualam com as que se acoplam formando novas cadeias, o regime permanente é alcançado.

As expressões de viscosidades no elemento viscoso $\eta_{\mu} \equiv \eta_0 \exp(\alpha_2 \lambda)$ e na parcela viscosa do elemento de Maxwell $\eta_{\nu} \equiv \eta_{\mu}(\exp(\alpha_1 \lambda) - 1)$ podem ser obtidas a partir apenas de dados em regime permanente (em que se determina η_0 e α) e de valores iniciais de tensão e taxa de deformação obtidos em teste de patamar de tensão/taxa de deformação constante (em que α_2 é obtido e conseqüentemente α_1), como discutido anteriormente. Para os valores definidos para o material MH,

$$\eta_{\mu}(\lambda) = \eta_0 \exp(\alpha_2 \lambda) = 0,1 \exp(10\lambda) \quad (7.9)$$

e

$$\eta_{\nu}(\lambda) = \eta_{\mu}(\lambda) [\exp(\alpha_1 \lambda) - 1] = 0,1 \exp(10\lambda) [\exp(5\lambda) - 1]. \quad (7.10)$$

A partir das equações 7.9 e 7.10 e dos valores obtidos de λ , mostrados na Figura 7.5, são obtidos os valores de η_{ν} e η_{μ} , explicitados nas Figuras 7.6 e 7.7, respectivamente. Os efeitos estão conforme esperado: a redução do valor do parâmetro estrutural reduz o valor de η_{μ} e η_{ν} . Embora ambos os coeficientes de viscosidades são reduzidos com o tempo, o

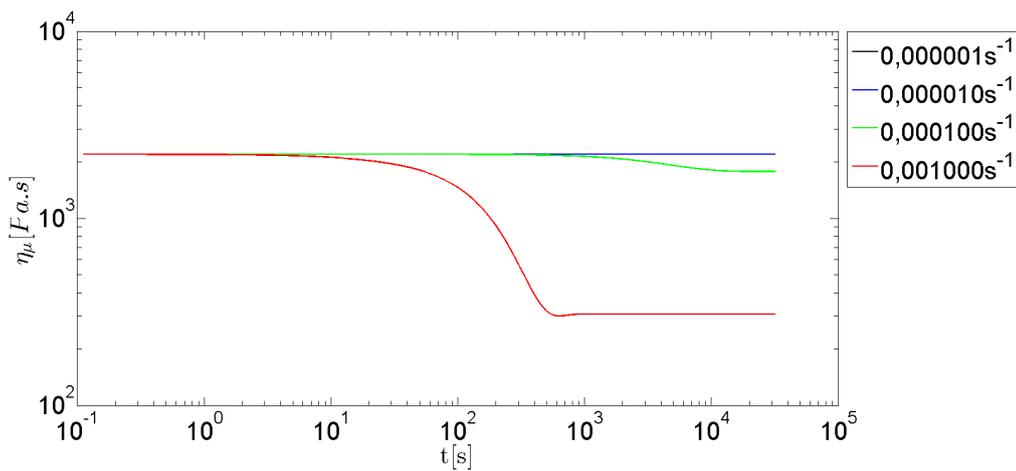


Figura 7.6 – Coeficiente de viscosidade do elemento viscoso em função do tempo: teste de taxa de deformação constante.

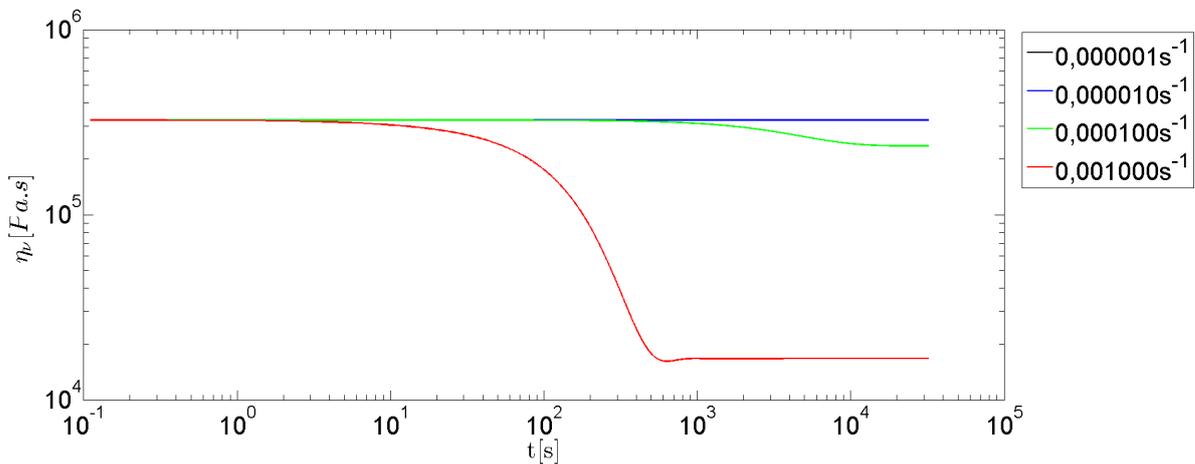


Figura 7.7 – Coeficiente de viscosidade do elemento de Maxwell em função do tempo: teste de taxa de deformação constante.

mesmo não é observado para a viscosidade absoluta: esta não pode ser considerada como a superposição de η_μ e η_ν , e portanto (ver subsecção 4.4) o módulo de cisalhamento deve ter valor finito, caracterizando a viscoelasticidade do material. Para averiguar estas observações, é necessária a obtenção dos valores do módulo de cisalhamento, que podem ser calculados de maneira análoga àquela feita para os coeficientes de viscosidade. Considerando o material MH, em que $m = 0.001$ e $G_0 = \frac{100}{\exp m}$ e equação 4.58, obtém-se o resultado é exposto na Figura 7.8. Como esperado, G assume valores finitos e que aumentam com a quebra estrutural do material.

Para averiguar a relevância da consideração da taxa de variação do módulo de cisalhamento, \dot{G} , na equação constitutiva, determina-se os valores de $f(\dot{G}) \equiv \frac{2\eta_\nu \dot{G}}{G^2}$, termo que constitui o lado direito da equação 4.29. A forma explícita de $\dot{G}(\lambda)$ é

$$\dot{G}(\lambda) = -m \frac{G\dot{\lambda}}{\lambda^2} \tag{7.11}$$

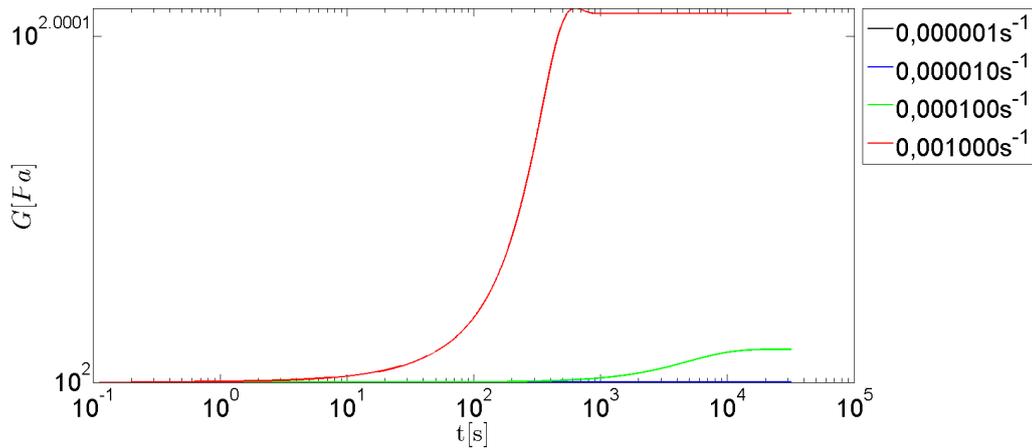


Figura 7.8 – Módulo de cisalhamento em função do tempo: teste de taxa de deformação constante.

e, portanto,

$$f(\dot{G}) = \frac{2\eta_\nu \left(-m \frac{G\dot{\lambda}}{\lambda^2}\right)}{G^2} = -\frac{2\eta_\nu m \frac{\dot{\lambda}}{\lambda^2}}{G} = -\frac{2\eta_\nu m \dot{\lambda}}{G\lambda^2} \quad (7.12)$$

A partir desta equação e dos valores já mencionados dos parâmetros contidos em $f(\dot{G})$, obtém-se os valores deste termo ao longo do tempo, como pode ser visto na Figura 7.9. Nota-se que o valor embora tenha ordem de grandeza menor que um, é perceptível a

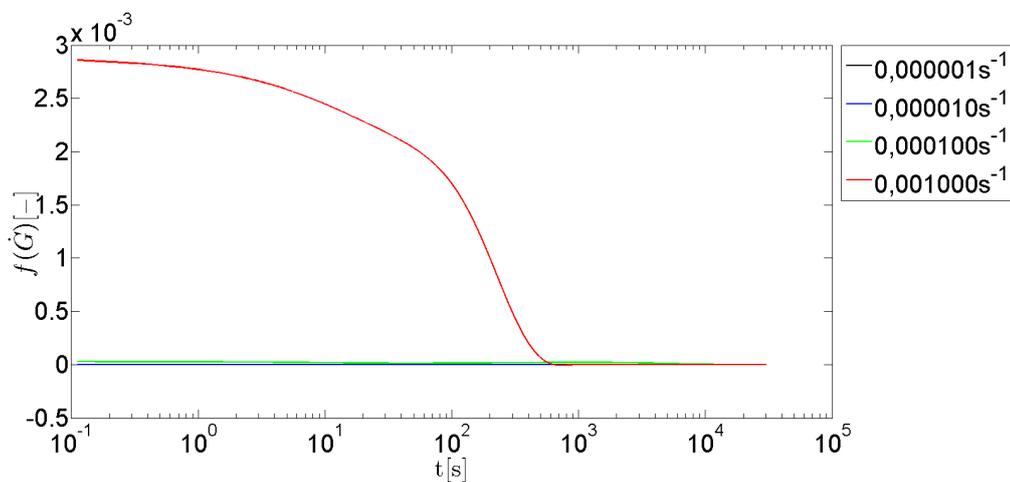


Figura 7.9 – $f(\dot{G})$ (Equação 7.12), em função do tempo: teste de taxa de deformação constante.

influência deste termo na não linearidade no comportamento do material: para pequenas taxas, o comportamento é semelhante e pouca mudança no termo irá acontecer; no entanto, para maiores taxas, o comportamento é significativamente diferente. A partir do mesmo argumento, obtém-se os valores do outro termo da equação constitutiva no qual a taxa temporal é considerada,

$$f(\dot{\eta}_\nu) \equiv \frac{4\eta_\nu \dot{\eta}_\mu}{G} \dot{\gamma} = \frac{4\eta_\nu \alpha_2 \eta_\mu \dot{\lambda}}{G} \dot{\gamma}. \quad (7.13)$$

O resultado é exposto na Figura 7.10. Observa-se que os valores obtidos são próximos

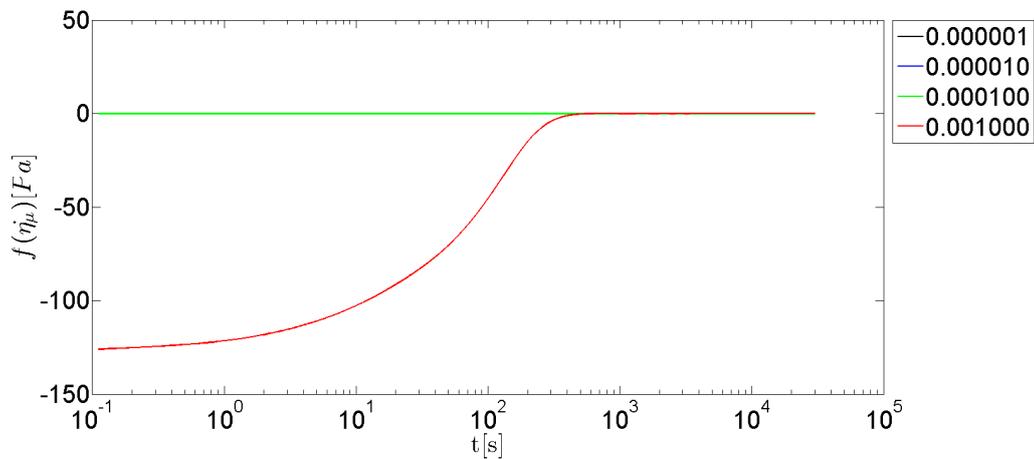


Figura 7.10 – $f(\dot{\eta}_\nu)$ (Equação 7.13), em função do tempo: teste de taxa de deformação constante.

aos valores de $2\eta_\nu\dot{\gamma} \approx 10^5 \cdot 10^{-3} = 10^2$ e $2\eta_\mu\dot{\gamma} \approx 10^3 \cdot 10^{-3} = 1$, evidenciando a importância em considerar este termo na equação constitutiva. É perceptível a discrepância entre o comportamento deste termo quando compara-se os valores das taxas de deformação: novamente, o comportamento varia com a taxa de deformação, enfatizando a não linearidade para maiores taxas de deformação. Pode-se concluir que a consideração, na equação constitutiva, de termos contabilizando a variação da microestrutura no tempo, podem contribuir para a não linearidade do comportamento do material.

Ao observar as Figuras 7.3 e 7.5, questiona-se se é válida a hipótese de que o instante em que ocorre o pico de tensão (observado, por exemplo, para taxa de $0,001s^{-1}$) é o mesmo instante em que ocorre a maior mudança da microestrutura. Para que tal hipótese seja validada, esta deve ser matematicamente qualificada e provada. Na subseção a seguir, tal tarefa é feita.

7.3 Tensão e mudança estrutural máximas

Procura-se analisar o ponto onde ocorre a máxima tensão no tempo, se esta existir, para um teste de taxa de deformação constante, como visto anteriormente. No instante em que este máximo ocorrer, é necessário que a taxa temporal de tensão seja nula, $\dot{\tau} = 0$ (a inclinação da curva é nula). A partir destas considerações, uma hipótese é feita: onde ocorrer a máxima tensão, ocorrerá a maior mudança no tempo da estrutura do material, i.e., a taxa de variação do parâmetro estrutural é máxima ou mínima. Em termos quantitativos, quando $\dot{\tau} = 0$, $\ddot{\lambda} = 0$. Considerou-se a dupla derivação temporal do parâmetro estrutural, visto que objetiva-se o instante no tempo em que a mudança estrutural é máxima ou mínima e não que a estruturação (parâmetro estrutural) é máxima ou mínima. Considerando $\beta \neq 0$, $\varsigma \neq 0$ e $\ddot{\gamma} = 0$, pode-se obter (Apêndice D) derivando ambos os lados da equação de taxa

4.57,

$$\zeta \ddot{\lambda} = -\kappa\beta(1-\lambda)^{\beta-1}\dot{\lambda} - (\dot{\tau}\lambda\dot{\gamma} + \dot{\lambda}\dot{\gamma}\tau). \quad (7.14)$$

Considerando as hipóteses mencionadas $\dot{\tau} = \ddot{\lambda} = 0$,

$$0 = -\kappa\beta(1-\lambda)^{\beta-1}\dot{\lambda} - (\dot{\lambda}\dot{\gamma}\tau) \quad (7.15)$$

No instante analisado, considera-se que o regime permanente não foi alcançado e as restrições impostas 4.4 e 4.5,

$$0 = -\kappa\beta(1-\lambda)^{\beta-1} - \dot{\gamma}\tau. \quad (7.16)$$

Isolando $\tau\dot{\gamma}$,

$$\tau\dot{\gamma} = -\kappa\beta(1-\lambda)^{\beta-1}. \quad (7.17)$$

Percebe-se que a equação 7.17 não é válida: κ , β e $(1-\lambda)^{\beta-1}$ assumem valores positivos e portanto $\tau\dot{\gamma} < 0$, o que não está de acordo com a restrição 4.7, imposta na seção 4. Portanto, a partir de um argumento lógico, a conjunção das duas hipóteses deve ser inválida, i.e., não pode ocorrer simultaneamente, fora do equilíbrio, $\dot{\tau} = 0$ e $\ddot{\lambda} = 0$. Portanto, o instante em que a máxima tensão ocorre não pode ser o mesmo em que a maior/menor taxa de mudança estrutural ocorre.

Considera-se agora que $\ddot{\lambda} = 0$ mas que $\dot{\tau} \neq 0$. A partir da equação 7.14,

$$0 = -\kappa\beta(1-\lambda)^{\beta-1}\dot{\lambda} - (\dot{\tau}\lambda\dot{\gamma} + \dot{\lambda}\dot{\gamma}\tau), \quad (7.18)$$

$$\dot{\tau}\lambda\dot{\gamma} + \dot{\lambda}\dot{\gamma}\tau = -\kappa\beta(1-\lambda)^{\beta-1}\dot{\lambda}, \quad (7.19)$$

$$\dot{\tau}\lambda\dot{\gamma} = -\kappa\beta(1-\lambda)^{\beta-1}\dot{\lambda} - \dot{\lambda}\dot{\gamma}\tau, \quad (7.20)$$

$$\dot{\tau}\lambda\dot{\gamma} = -\dot{\lambda}(\kappa\beta(1-\lambda)^{\beta-1} + \dot{\gamma}\tau). \quad (7.21)$$

Faz-se uma nova hipótese: $\dot{\lambda} < 0$, i.e., a destruição da microestrutura é maior que a construção. Ou seja, este ponto de mudança da inclinação corresponde à um mínimo na taxa de mudança estrutural, num máximo de quebra. Tendo em vista que $\lambda > 0$ e $\dot{\gamma} > 0$,

$$\dot{\tau} = -\frac{\dot{\lambda}}{\lambda\dot{\gamma}}(\kappa\beta(1-\lambda)^{\beta-1} + \dot{\gamma}\tau) > 0 \quad (7.22)$$

Se $\dot{\lambda} > 0$ e portanto a construção estrutural for maior que a quebra estrutural, então,

$$\dot{\tau} = -\frac{\dot{\lambda}}{\lambda\dot{\gamma}}(\kappa\beta(1-\lambda)^{\beta-1} + \dot{\gamma}\tau) < 0 \quad (7.23)$$

Pode-se concluir, a partir dos resultados 7.22 e 7.23, que no instante em que a quebra estrutural é mais severa, a inclinação da tensão é positiva e no instante em que a construção estrutural é mais predominante, a inclinação é negativa. Se for suposto que haja apenas um

ponto, fora do regime permanente, em que a inclinação da tensão é nula e que neste ponto, a tensão é máxima, então a maior taxa de quebra ocorrerá antes do ponto em que a tensão atinge seu valor máximo e a maior taxa de construção ocorrerá depois deste ponto.

Utilizando os parâmetros do material MH, $\dot{\tau}$ e $\dot{\lambda}$ são explicitados em função do tempo, nas Figuras 7.11 e 7.12, respectivamente.

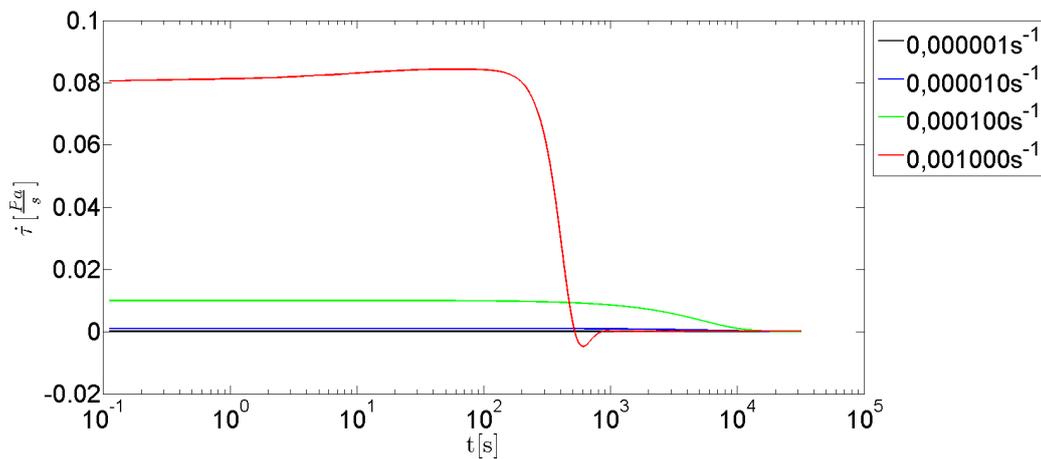


Figura 7.11 – Taxa temporal da tensão, em função do tempo.

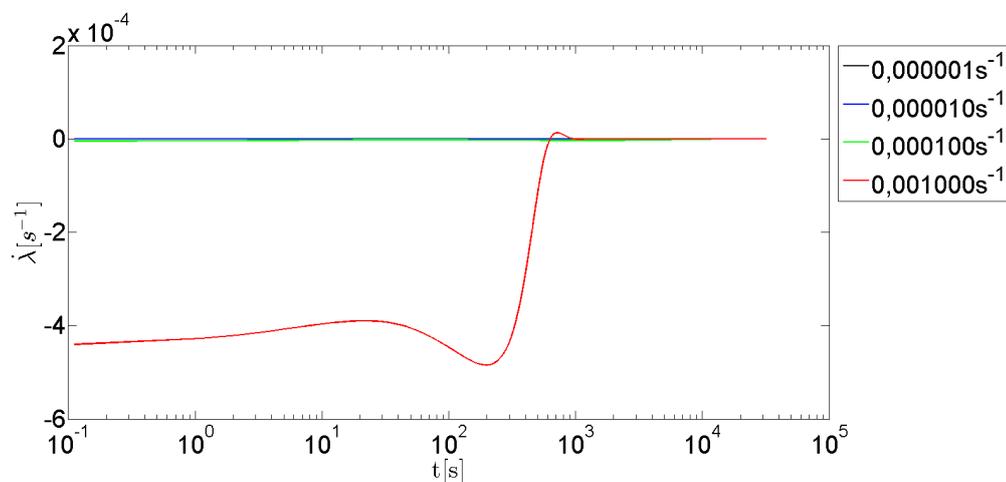


Figura 7.12 – Taxa temporal do parâmetro estrutural, em função do tempo.

Avalia-se a curva referente à taxa $0,001 s^{-1}$. Nota-se que há três instantes em que a inclinação de $\dot{\lambda}$ é nula (desconsiderando os instantes em regime permanente): dois instantes em que a parcela de quebra é predominante ($t_1 \approx 30 s$ e $t_2 \approx 200 s$) e no instante em que a construção sobressai ($t_3 \approx 900 s$). Para os dois primeiros, $\dot{\tau} > 0$ e para o último $\dot{\tau} < 0$, conforme previsto anteriormente. É perceptível que o momento em que a tensão é máxima, ocorre entre t_2 e t_3 ($t \approx 500$), característica também consistente com as deduções anteriores.

7.4 Análise dos parâmetros em regime transiente

Nesta seção, avalia-se os parâmetros do modelo em regime transiente e propõe-se metodologias para determiná-los.

7.4.1 Teste de deformação constante

Um teste de deformação constante γ_{ap} , iniciado no instante de tempo zero, pode ser representado pela função

$$\gamma(t) = \gamma_{ap}H(t). \quad (7.24)$$

Primeiramente, supõe-se que a microestrutura varia muito pouco no intervalo de tempo entre o instante em que o patamar de deformação aplicada γ_{ap} é obtido e o último instante em que o material se encontra em repouso $\gamma = 0$; ou seja, $\lambda(t \rightarrow 0_+) \approx \lambda(t \rightarrow 0_-) = 1$. Para isto, testes de pequenas deformações devem ser feitos. Uma consequência desta suposição é de que, utilizando a definição 7.24, para $t > 0$, $\dot{\gamma} = 0$ e portanto, da equação de taxa,

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\zeta}\kappa(1 - \lambda)^\beta \approx \frac{1}{\zeta}\kappa(1 - 1)^\beta = 0 \quad (7.25)$$

Considerando a equação constitutiva, para $t > 0$, e que $\dot{\lambda} = \dot{\gamma} = \ddot{\gamma} = 0$,

$$\frac{2\eta_\nu}{G}\dot{\tau} + \tau = 0. \quad (7.26)$$

Tendo em vista que $\lambda \approx 1$, $\frac{2\eta_\nu}{G}$ pode ser considerado constante ao longo do teste. Portanto, pode-se calcular a tensão em função do tempo,

$$\frac{2\eta_\nu}{G}\dot{\tau} = -\tau, \quad (7.27)$$

$$\frac{2\eta_\nu}{G} \frac{d\tau}{dt} = -\tau, \quad (7.28)$$

$$\frac{d\tau}{\tau} = -\frac{G}{2\eta_\nu} dt, \quad (7.29)$$

$$\int_{\tau(0)}^{\tau} \frac{d\tau^*}{\tau^*} = -\frac{G}{2\eta_\nu} \int_0^t dt^*, \quad (7.30)$$

$$\tau = \tau(0) \exp \left[-\frac{G}{2\eta_\nu} t \right]. \quad (7.31)$$

A partir da equação 7.31 nota-se que o tempo em que a tensão atingiria valor nulo, após o carregamento, é virtualmente infinito. No entanto, para fins práticos, assume-se que abaixo do valor da incerteza da medida de tensão, a tensão pode ser considerada nula.

Para obter informações referentes aos parâmetros que determinam a função do módulo de cisalhamento, $G(\lambda)$, esta é isolada na equação 7.31,

$$\frac{\tau}{\tau(0)} = \exp \left[-\frac{G}{2\eta_\nu} t \right] \quad (7.32)$$

$$\ln \left(\frac{\tau}{\tau(0)} \right) = -\frac{G}{2\eta_\nu} t \quad (7.33)$$

$$\ln \left(\frac{\tau(0)}{\tau} \right) = \frac{G}{2\eta_\nu} t \quad (7.34)$$

$$G = \frac{2\eta_\nu}{t} \ln \left(\frac{\tau(0)}{\tau} \right) \quad (7.35)$$

Considerando que a tensão no instante inicial $\tau(0)$ e a tensão em um determinado instante t_k , τ_k , puderam ser medidas e que $\tau(0) = K\tau_k$ (onde $K > 1$ é uma constante), pode-se obter o valor de $G(\lambda = 1)$,

$$G(\lambda = 1) = \frac{2\eta_\nu(\lambda = 1)}{t} \ln(K) \quad (7.36)$$

onde

$$\eta_\nu(\lambda = 1) = \eta_0 \exp(\alpha_1 + \alpha_2) - \eta_0 \exp(\alpha_2). \quad (7.37)$$

Enfatiza-se que os valores das constantes α_1 , α_2 e η_0 de um material qualquer podem ser obtidos a partir das análises descritas anteriormente (ver seções 6.1 e 7.1 para mais detalhes). Portanto, não é necessário o conhecimento dos valores de outros parâmetros do material, considerando que as análises consideradas anteriormente foram feitas e os valores de α_1 , α_2 e η_0 puderam ser determinados.

Da definição de $G(\lambda)$ (equação 4.64) e da equação 7.36,

$$G_0 \exp m = \frac{2(\eta_0 \exp(\alpha_1 + \alpha_2) - \eta_0 \exp(\alpha_2))}{t_2} \ln(K) \equiv C, \quad (7.38)$$

onde C é constante, utilizada apenas para a simplificação de deduções posteriores.

Com o intuito de exemplificar, considere o material hipotético MH. Para este material $C = G_0 \exp m = \frac{100}{\exp m} \exp m = 100 Pa$, $2\eta_\nu(1) \approx 324,7 \frac{kPa}{s}$ e portanto $\frac{G(1)}{2\eta_\nu} \equiv \frac{C}{2\eta_\nu} \approx 0,0003 s$. Na Figura 7.13, expõe-se a resposta em tensão, a partir da aplicação de uma carga de deformação constante. Considerou-se que a tensão inicial é de $10 Pa$. Quando $K = 2$, e portanto $\tau_k \equiv \tau_2 = \frac{\tau_0}{2}$, o tempo de teste é $t_2 = 4501,3 s$. Supondo que os valores de α_2 , α_1 e η_0 tivessem sido obtidos utilizando as análises anteriores e substituindo estes valores, juntamente com t_2 , na equação 7.38, seria possível obter o valor de $G_0 \exp m$.

Considera-se agora, o tempo de decaimento da tensão pela metade t_2 , em função de C, mantendo os valores de α_2, α_1 e η_0 fixos. De 7.38,

$$t_2 = \frac{2(\eta_0 \exp(\alpha_1 + \alpha_2) - \eta_0 \exp(\alpha_2))}{C} \ln(2), \quad (7.39)$$

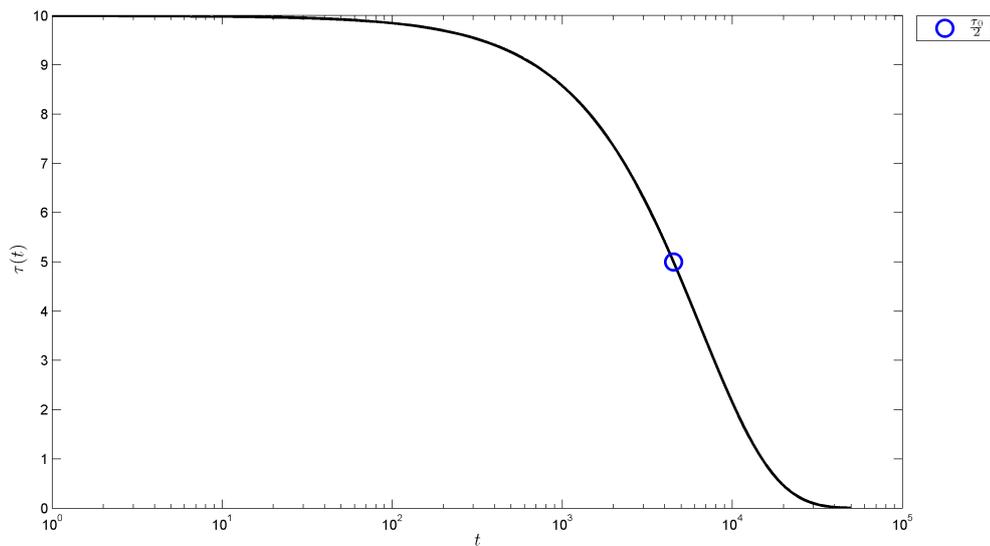


Figura 7.13 – Resposta em tensão para um teste de deformação constante

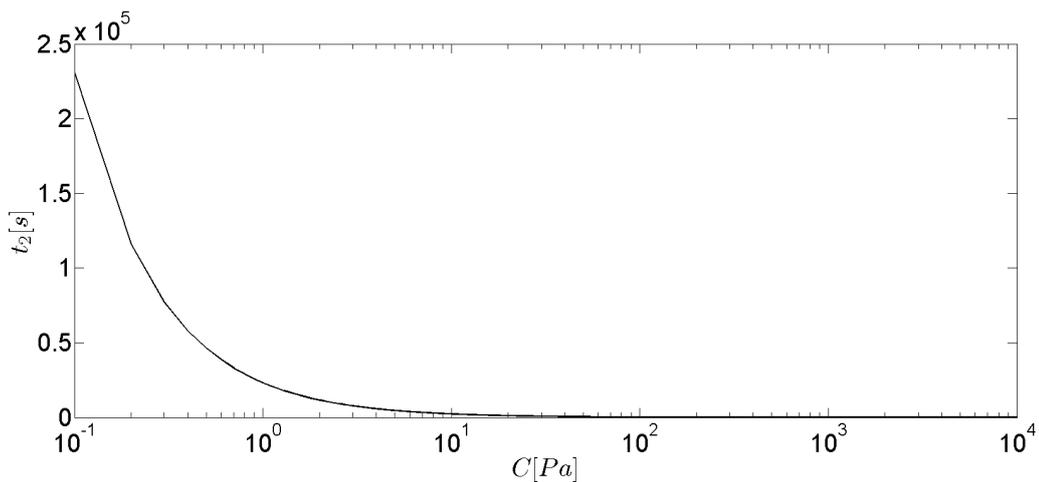


Figura 7.14 – Tempo de reestruturação da microestrutura em função de C (ver definição na Equação 7.38)

e, plotando t_2 em função de C , têm-se o resultado da Figura 7.14.

Conforme o valor de $G(1) = C$ aumenta, o tempo necessário para que a tensão decaia pela metade (para um teste de deformação constante), diminui. Este comportamento é esperado, tendo em vista que, conforme $C \rightarrow \infty$, nota-se que $t_2 \rightarrow 0$, representando o comportamento de um fluido newtoniano, explicitado na Figura 2.1, em conformidade com a discussão da subseção 4.4. Portanto, uma maneira na qual materiais tixotrópicos, que exibem o mesmo comportamento em regime permanente, podem ser comparados com relação ao nível de viscoelasticidade é através da Figura 7.14.

É necessária outra relação entre G_0 e m_s , para que se determine seus valores (individualmente). Tal relação será obtida na subseção 7.4.3. Porém, será analisado primeiramente, na próxima subseção, o teste de patamar de taxa de deformação seguido por um patamar

de taxa constante nula.

7.4.2 Teste de patamar de taxa, seguido por queda

Considera-se um teste de patamar de taxa de deformação, seguido de uma queda brusca para uma taxa de deformação nula. A partir da equação 5.1, tomando $\dot{\gamma}_{ap2} = 0$,

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_{ap}H(t) - \dot{\gamma}_{ap}H(t - t_i), \quad (7.40)$$

onde t_i é o tempo no qual ocorre a queda da taxa de deformação para um valor nulo. Considerando que no instante de tempo $t \rightarrow t_{i-}$ o regime permanente já foi alcançado³,

$$\tau(t \rightarrow t_{i-}) = \tau_{rp} \equiv 2(\eta_\nu + \eta_\mu)\dot{\gamma}; \quad (7.41)$$

$$\dot{\lambda} = 0.$$

Os parâmetros de regime permanente podem ser determinados utilizando os métodos desenvolvidos no capítulo 6 e λ_{eq} pode ser obtido a partir da equação 6.15. A equação da evolução estrutural é, após cessar o patamar de taxa ($t > t_i$), reescrita como

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\varsigma}\kappa(1 - \lambda)^\beta, \quad (7.42)$$

tendo em vista que $\dot{\gamma}(t > t_i) = 0$. Considerando que o decaimento da taxa, embora ocorra em um curto intervalo, com um alto valor para $\ddot{\gamma}$, não possui efeito significativo na mudança estrutural do material durante o intervalo em que este decaimento ocorre. Tal consideração pode ser consistente para pequenos valores de $\dot{\gamma}_{ap}$. Integrando, com os limites superiores para o final do teste $(\cdot)_f$, e com os limites inferiores para $t = t_i$, obtém-se

$$\frac{d\lambda}{(1 - \lambda)^\beta} = \frac{\kappa}{\varsigma}dt, \quad (7.43)$$

$$\int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \frac{d\lambda}{(1 - \lambda)^\beta} = \frac{\kappa}{\varsigma} \int_{t_0}^{t_f} dt. \quad (7.44)$$

Considerando β diferente de um ou zero (posteriormente, o caso em que $\beta = 1$ é tratado),

$$\int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \frac{d\lambda}{(1 - \lambda)^\beta} = - \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \frac{d(1 - \lambda)}{(1 - \lambda)^\beta} = - \int_{1-\lambda_i}^{1-\lambda_f} u^{-\beta} du = - \frac{1}{1 - \beta} [(1 - \lambda_f)^{1-\beta} - (1 - \lambda_i)^{1-\beta}] = \frac{\kappa}{\varsigma}(t_f - t_0) \quad (7.45)$$

Considera-se que ao final do teste a resposta em tensão será nula e o parâmetro estrutural será 1, de acordo com o que foi deduzido na seção 6.2. Nota-se que, a partir das considerações e deduções feitas até o momento, para que o tempo no qual a substância se torne totalmente reestruturada seja finito, é necessário que $\beta < 1$. Caso $\beta > 1$, a dedução prevê que o tempo é infinito e, por questões práticas, seria necessário um grande intervalo

³ Mais detalhes, ver início do capítulo 6

de tempo para o material se reestruturar totalmente. Portanto, uma separação de classes para fluidos tixotrópicos pode ser feita, utilizando o parâmetro β : para fluidos em que $\beta > 1$, o intervalo de tempo para que este se reestruture totalmente tende a infinito e, para fins práticos, é um intervalo muito grande; para fluidos em que $\beta < 1$, se observa uma total reestruturação em um tempo finito e mensurável. O restante da análise desta seção é feito tratando a situação em que $\beta < 1$.

A partir da equação 7.45,

$$\frac{(1 - \lambda_{eq})^{1-\beta}}{1 - \beta} = \frac{\kappa}{\zeta}(t_f - t_0), \quad (7.46)$$

$$\zeta = \frac{\kappa(t_f - t_0)(1 - \beta)}{(1 - \lambda_{eq})^{1-\beta}}. \quad (7.47)$$

A equação 7.47 possibilita a determinação de ζ em função do tempo necessário para a estrutura ser totalmente reestruturada e dos parâmetros de regime permanente, supostamente obtidos através da análise descrita no capítulo anterior. Nota-se, a partir das equações 7.46 que, como $\beta < 1$, quanto maior o parâmetro estrutural em regime permanente, menor será o tempo de reestruturação. De fato, o intervalo de tempo Δ_{tr} , para que a estrutura seja totalmente recuperada, pode ser analisado como uma função do parâmetro estrutural em regime permanente,

$$\Delta_{tr} \equiv t_f - t_0 = \frac{\zeta(1 - \lambda_{eq})^{1-\beta}}{\kappa(1 - \beta)}. \quad (7.48)$$

Materiais com curva de escoamento semelhantes podem ter o intervalo de recuperação da microestrutura diferente: o parâmetro ζ irá contabilizar tal discrepância.

Simula-se o teste de patamar de taxa de deformação, seguido de queda em $t_i = 2000s$, com o intuito de averiguar a capacidade de previsão das equações 7.46 e 7.47. Utiliza-se os parâmetros do material hipotético MH e o método das diferenças finitas definidos para o teste de taxa de deformação constante. A discretização temporal utilizada foi de $\Delta_t = 0,01s$. A tensão e o parâmetro estrutural são evidenciados nas Figuras 7.15 e 7.16. A partir de uma análise superficial das figuras, nota-se que o parâmetro estrutural é totalmente reestruturado em um instante de tempo anterior ao instante em que a tensão se torna nula. Tal fato pode ser explicado a partir da equação constitutiva. Quando $\dot{\gamma}(t) = \ddot{\gamma}(t) = 0$, a equação constitutiva se reduz a

$$\frac{2\eta_\nu}{G}\dot{\tau} + \left(1 - \frac{2\eta_\nu\dot{G}}{G^2}\right)\tau = 0. \quad (7.49)$$

Quando $\lambda = 1$, e conseqüentemente $\dot{\lambda} = 0$, então

$$\frac{2\eta_\nu}{G}\dot{\tau} + \tau = 0, \quad (7.50)$$

não necessariamente implicando que $\tau = 0$. Portanto, quando o parâmetro estrutural estabiliza $\lambda = 1$, o material se comporta como um material viscoelástico, até que sua tensão seja nula. Procura-se, portanto, identificar em que instante de tempo t , $\lambda(t) = 1$ pela

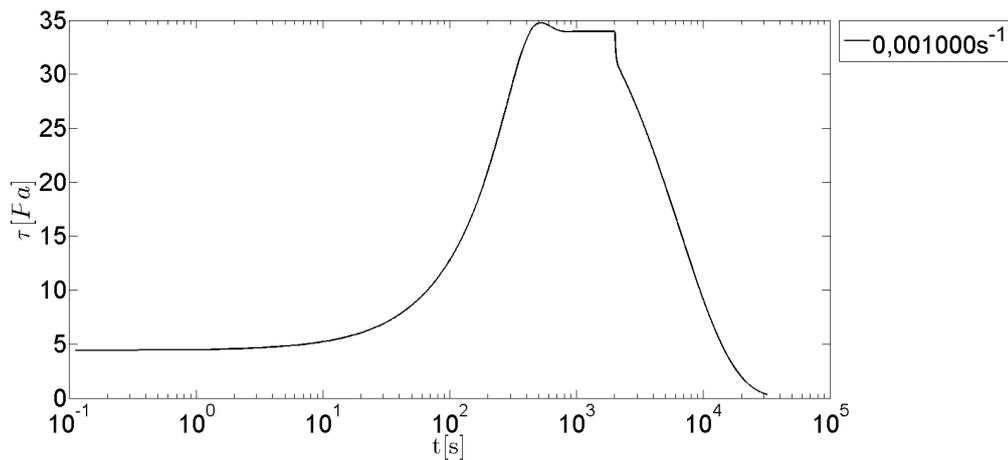


Figura 7.15 – Tensão em função do tempo: teste de taxa de deformação com queda.

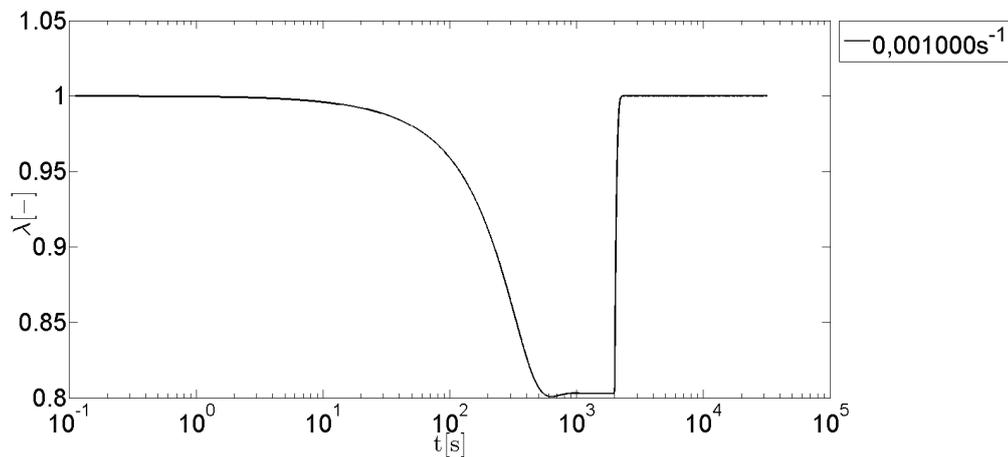


Figura 7.16 – Parâmetro estrutural em função do tempo: teste de taxa de deformação com queda.

primeira vez após a taxa de deformação se tornar nula, observando apenas a resposta em tensão. Para cumprir tal objetivo, plota-se a $D_1 \equiv \frac{2\eta\nu}{G} \dot{\gamma} + \tau$ em função do tempo, como feito nas Figuras 7.17 e 7.18. Na Figura 7.17 a resposta ao longo de todo o ensaio é explicitada. Entretanto, o tempo em que a taxa de deformação se torna nula $t_i = 2000s$ e o tempo em que D_1 se torna nulo é relativamente curto. Neste sentido, a Figura 7.18 mostra uma ampliação na região em que $D_1 = 0$. Para melhores comparações, a Figura 7.16 também ampliada, resultando na Figura 7.19.

Nota-se que intervalo de tempo entre t_i e o instante em que $D_1 \approx 0$, $\Delta_{tr1} \approx 360$, é aproximadamente o mesmo intervalo entre t_i e o primeiro instante em que $\lambda = 1$, $\Delta_{tr2} \approx 362$, como previsto. Este último intervalo pode ser identificado como Δ_{tr} .

Supondo que se tenha feito uma análise em regime permanente com o material MH, obtendo o valor de seus parâmetros neste regime. Em seguida, obteve-se as tensões e taxas de deformação iniciais, para um teste de tensão ou patamar de taxa de deformação

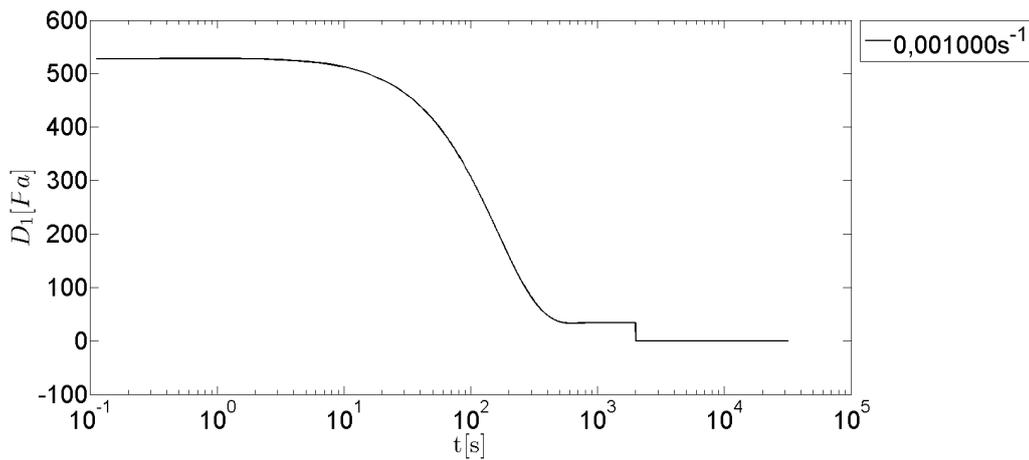


Figura 7.17 – Comparação para averiguar a variação temporal do parâmetro estrutural.

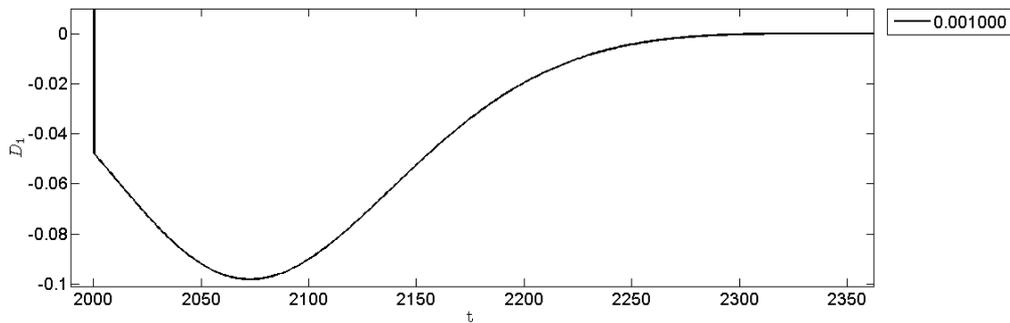


Figura 7.18 – Comparação para averiguar a variação temporal do parâmetro estrutural, em teste de taxa de deformação com queda: ampliação.

constante, obtendo o valor de α_1 e α_2 e, conseqüentemente, $\eta_\mu(\lambda = 1)$ e $\eta_\nu(\lambda = 1)$, para este material. Posteriormente, utilizou-se um teste de deformação constante, para determinar o valor do módulo de cisalhamento quando $\lambda = 1$, i.e., $G(\lambda = 1)$. Considera-se que a taxa temporal da tensão $\dot{\tau}$ e a tensão τ ao longo do tempo puderam ser obtidas para um teste de patamar de taxa de deformação seguido por uma queda. A partir destes dados e considerando a definição de D_1 , pode-se averiguar em que momento D_1 se torna zero, visto que $\frac{2\eta_\nu}{G}$ já foi obtido em testes anteriores. Subtraindo t_i do primeiro instante em que $D_1 = 0$, obtém-se Δ_{tr1} . Portanto, considerando $\Delta_{tr} \approx \Delta_{tr1}$, obtém-se ζ , da equação 7.47, .

Para averiguar a compatibilidade da simulação do teste com a equação 7.47, expõe-se na Figura 7.20, Δ_{tr} em função da taxa de deformação no equilíbrio ⁴ para o material MH.

Considerando $\dot{\gamma}_{eq} = 0.001$, $\Delta_{tr} = 361.35$, intervalo semelhante a Δ_{tr1} e Δ_{tr2} , confir-

⁴ Como λ_{eq} pode ser visto como uma função da taxa de deformação e da tensão no equilíbrio, $\Delta_{tr} \equiv \Delta_{tr}(\lambda_{eq}) \equiv \Delta_{tr}(\dot{\gamma}_{eq}, \tau_{eq})$. Como $\tau_{eq} \equiv \tau_{eq}(\dot{\gamma}_{eq})$, $\Delta_{tr}(\dot{\gamma}_{eq}, \tau_{eq}) \equiv \Delta_{tr}(\dot{\gamma}_{eq})$

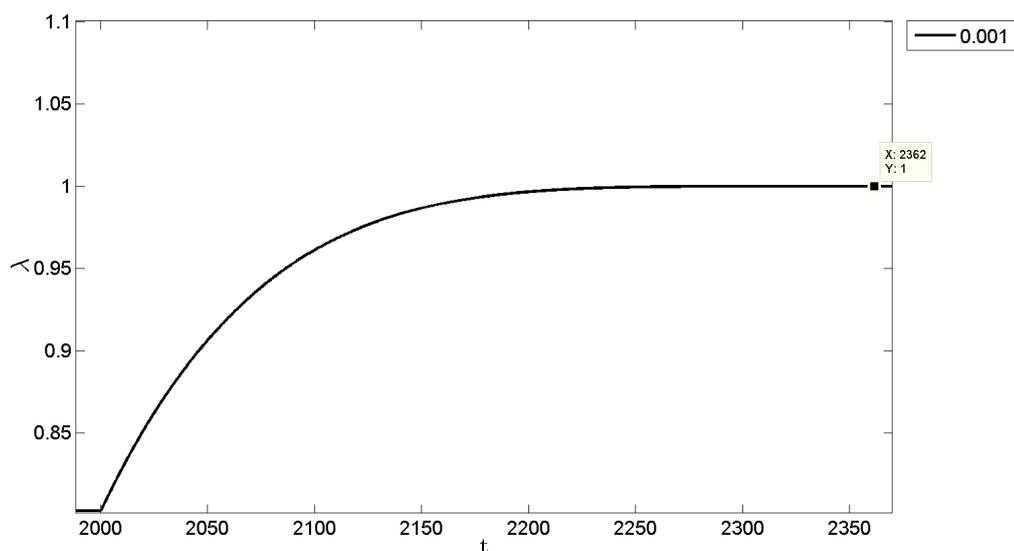


Figura 7.19 – Ampliação do parâmetro estrutural em função do tempo: teste de taxa de deformação com queda.

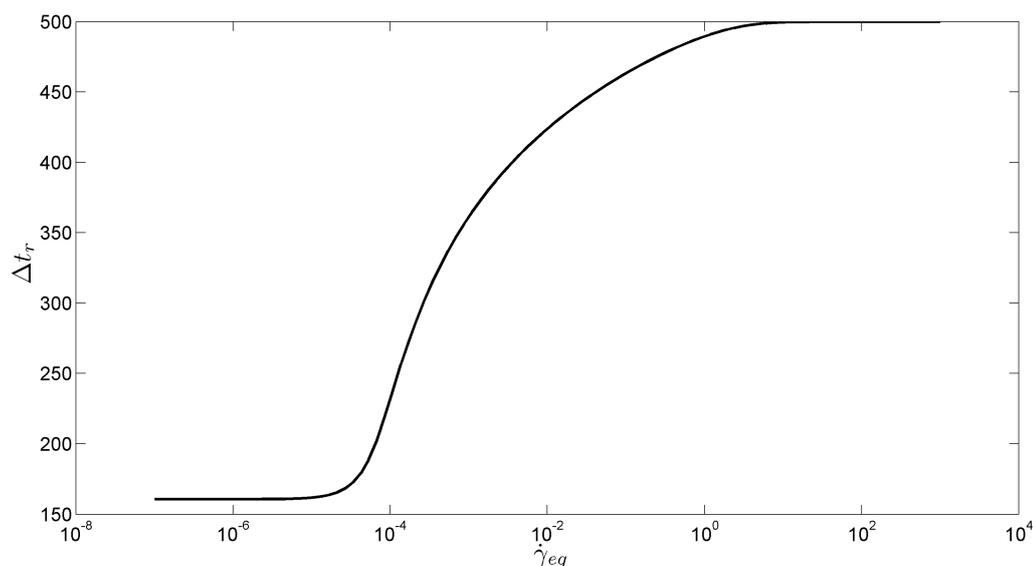


Figura 7.20 – Tempo de recuperação da microestrutura em função da taxa de deformação no equilíbrio

mando a previsão de 7.47.

No apêndice E, considera-se o caso em que $\beta = 1$, explicitando o fato de que para $\beta \geq 1$, o tempo para total recuperação tende a infinito.

7.4.3 Teste de taxa de deformação constante

Analisa-se um teste de patamar de taxa constante, com a aplicação do patamar no instante $t = 0$, como já visto na seção 7.1. Considera-se a seguinte notação: a propriedade (\cdot) possui valor de $(\cdot)^j$ no instante de tempo t^j . Supõe-se que foram obtidos, para o material MH, dados experimentais de tensão τ^j e de taxa de deformação $\dot{\gamma}^j$ e que o intervalo de tempo entre um dado experimental e outro é pequeno, de modo a considerar que a derivada, em relação ao tempo, de qualquer propriedade $(\cdot)^j$, segue a aproximação $(\cdot)^j \approx \frac{(\cdot)^{j+1} - (\cdot)^j}{t^{j+1} - t^j}$. Utilizando as análises descritas anteriormente, pode-se determinar todos os parâmetros, com exceção de G_0 , m e K_ψ^* (considerando apenas materiais em que $\beta < 1$). Portanto, pode-se determinar os valores de λ^j a partir da equação 7.7, inserindo os valores experimentais de tensão e taxa para cada instante t^j . Consequentemente, os coeficientes de viscosidade $\eta_\nu(\lambda^j) \equiv \eta_\nu^j$ e $\eta_\nu(\lambda^j) \equiv \eta_\nu^j$ também podem ser determinados. Tendo em vista que a tensão total τ^j é a superposição da tensão no elemento de Maxwell $\tau_m^j = G^j \gamma_e^j = 2\eta_\nu^j \dot{\gamma}_\nu^j$ e a tensão no elemento viscoso $\tau_v^j = 2\eta_\mu^j \dot{\gamma}^j$ (ver seção 4.2), pode-se obter o valor da taxa de deformação viscosa $\dot{\gamma}_\nu^j$ do elemento de Maxwell

$$\tau^j = \tau_m^j + \tau_v^j = 2\eta_\mu^j \dot{\gamma}^j + 2\eta_\nu^j \dot{\gamma}_\nu^j, \quad (7.51)$$

$$\tau^j - 2\eta_\mu^j \dot{\gamma}^j = 2\eta_\nu^j \dot{\gamma}_\nu^j, \quad (7.52)$$

$$\dot{\gamma}_\nu^j = \frac{\tau^j - 2\eta_\mu^j \dot{\gamma}^j}{2\eta_\nu^j}. \quad (7.53)$$

Utilizando um método de integração numérica, determina-se o valor da deformação viscosa do elemento de Maxwell γ_ν^j em todos os instantes em que a tensão e a taxa foram experimentalmente determinadas. Utiliza-se, por exemplo, o método de integração da regra dos trapézios repetidos,

$$\gamma_\nu^{j+1} = \gamma_\nu^j + \frac{t^{j+1} - t^j}{2} (\dot{\gamma}_\nu^j + \dot{\gamma}_\nu^{j+1}) \quad (7.54)$$

onde $\gamma_\nu^1 = 0$. Pode-se, portanto, determinar os valores de γ_ν^j para todo instante do teste t^j . A deformação elástica é portanto obtida,

$$\gamma_e^j = \gamma^j - \gamma_\nu^j = \dot{\gamma}^j t^j - \gamma_\nu^j. \quad (7.55)$$

Nas condições de regime permanente, o parâmetro estrutural não varia com o tempo e,

$$\tau^j = \tau_{eq} = 2(\eta_\nu^j \dot{\gamma}_\nu^j + \eta_\mu^j \dot{\gamma}^j) = 2(\eta_{\nu eq} \dot{\gamma}_{\nu eq} + \eta_{\mu eq} \dot{\gamma}_{eq}). \quad (7.56)$$

comparando as equações 7.56 e 6.2,

$$\tau^j = \tau_{eq} = 2(\eta_{\nu eq} \dot{\gamma}_{\nu eq} + \eta_{\mu eq} \dot{\gamma}_{eq}) = 2(\eta_{\nu eq} + \eta_{\mu eq}) \dot{\gamma}_{eq}. \quad (7.57)$$

possibilitando concluir que

$$\dot{\gamma}_\nu = \dot{\gamma} \quad (7.58)$$

e

$$\dot{\gamma}_e = \dot{\gamma} - \dot{\gamma}_\nu = 0. \quad (7.59)$$

Portanto, pode-se determinar o valor da deformação elástica em regime permanente $(\gamma_e)_{eq}$ a partir da equação 7.55, para um instante em a microestrutura não varia mais com o tempo. Nestas condições,

$$G_{eq}(\gamma_e)_{eq} = 2\eta_{\nu eq}\dot{\gamma}_{eq}, \quad (7.60)$$

$$G_{eq} = \frac{2\eta_{\nu eq}\dot{\gamma}_{eq}}{(\gamma_e)_{eq}} = G_0 \exp \frac{m}{\lambda_{eq}}. \quad (7.61)$$

Da equação 7.38, $G_0 = C \exp(-m)$ e substituindo este resultado em 7.61,

$$C_2 \equiv \frac{2(\eta_\nu)_{eq}\dot{\gamma}}{(\gamma_e)_{eq}} = C(\exp -m) \left(\exp \frac{m}{\lambda_{eq}} \right) = C \exp m \left(\frac{1}{\lambda_{eq}} - 1 \right). \quad (7.62)$$

onde definiu-se C_2 com o intuito de facilitar a dedução. Da equação 7.62, m pode ser obtido,

$$m = \frac{\ln \frac{C_2}{C}}{\frac{1}{\lambda_{eq}} - 1}. \quad (7.63)$$

C_2 é obtido para o teste de taxa de deformação constante, utilizando a equação 7.62, onde $(\gamma_e)_{eq}$ é determinado a partir das equações 7.53 a 7.55, utilizando vários dados da curva de tensão pelo tempo τ^j , para uma determinada taxa $\dot{\gamma}^j = \dot{\gamma}_{ap}$. C é obtido para um teste de deformação constante, utilizando 7.38. A partir destes valores, m pode ser definido. Com o valor obtido para m , determina-se G_0 , da equação 7.38.

Isolando a deformação elástica em 7.62,

$$(\gamma_e)_{eq} = \frac{2(\eta_\nu)_{eq}\dot{\gamma}}{C \exp m \left(\frac{1}{\lambda_{eq}} - 1 \right)} = \frac{2(\eta_\nu)_{eq}\dot{\gamma}}{G_0 \exp \frac{m}{\lambda_{eq}}}, \quad (7.64)$$

que é função de m e da taxa de deformação⁵. Com o intuito de observar o comportamento apenas de m , desconsiderando G_0 , calcula-se, a partir da equação 7.64, $G_0(\gamma_e)_{eq}$ em função da taxa de deformação e quatro valores de m . O resultado é apresentado na Figura 7.21.

Para pequenas taxas de deformação, a influência de m é pequena e a deformação elástica apresenta valores semelhantes, no regime permanente. No entanto, para maiores taxas, observa-se que, com menores valores de m , maior será a deformação elástica. Tal comportamento é esperado, tendo em vista a discussão contida na subseção 4.4: quanto menor o valor de m , menor deverá ser λ para que $G(\lambda) \rightarrow \infty$ e o material tenha comportamento predominantemente viscoso, fazendo com que a parcela elástica do elemento de Maxwell seja significativa. No entanto, para valores muito altos de taxas, o parâmetro estrutural tende a zero mais rápido e, por menor que seja m , a deformação elástica é pequena. Portanto, m contabiliza a relação entre a desestruturação do material e seu

⁵ Como já comentado anteriormente, $\lambda_{eq} \equiv \lambda_{eq}(\dot{\gamma}_{eq})$ e portanto $\eta_{\nu eq} \equiv \eta_{\nu eq}(\dot{\gamma}_{eq})$

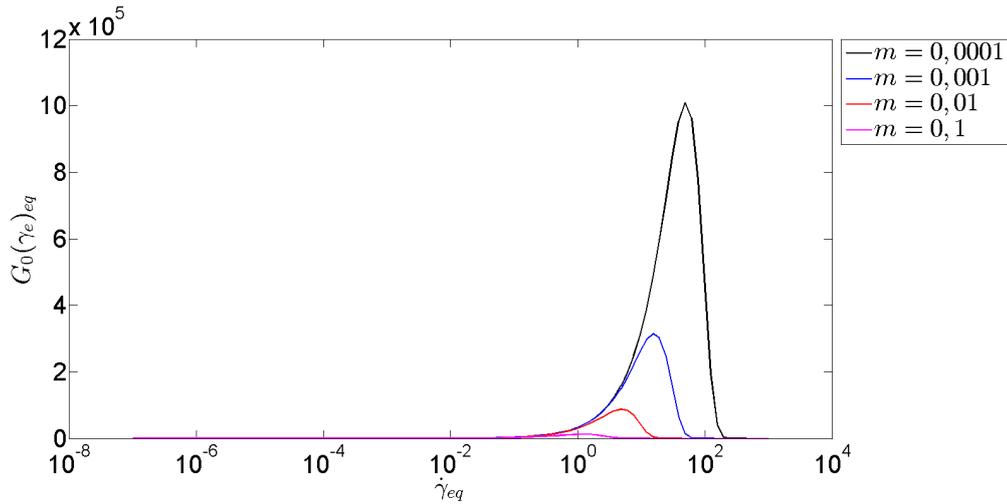


Figura 7.21 – Deformação elástica em função da taxa de deformação no regime permanente, considerando alguns valores de m

comportamento reológico pois para materiais com o mesmo nível de desestruturação (λ_{eq}), pode-se observar respostas reológicas distintas, devido a diferentes valores de m . Esta distinção pôde ser observada na Figura 7.21.

A partir das equações 7.53 a 7.55, utilizando os parâmetros do material MH, obteve-se a deformação elástica em função do tempo, como apresentado na Figura 7.22.

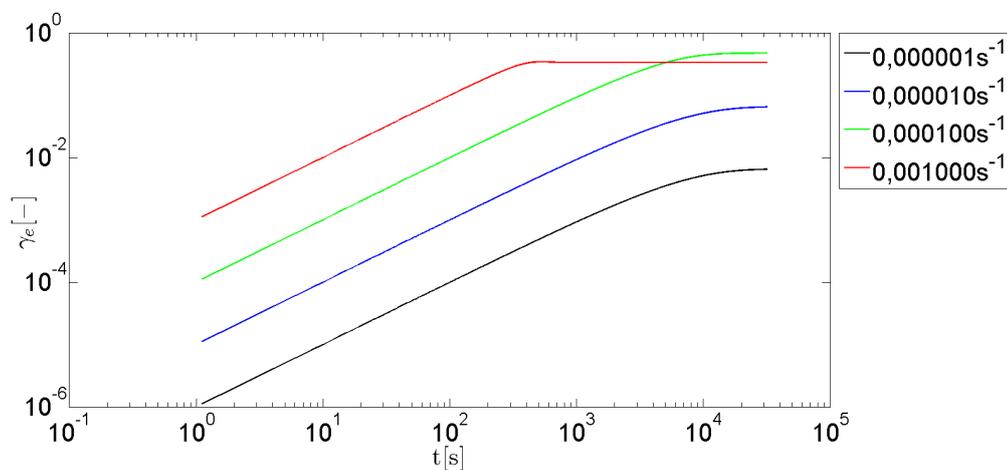


Figura 7.22 – Deformação elástica em função do tempo: teste de patamar de taxa de deformação constante

Considerando a taxa de $0,001s^{-1}$, $\lambda_{eq} = 0,8029$ e $\eta_{veq} = 16681,763$. Utilizando estes valores e considerando $m = 0.001$ e $G_0 = \frac{100}{\exp m}$, a deformação elástica calculada, no regime permanente é, da equação 7.64, $(\gamma_e)_{eq} = \frac{2(\eta_{veq})_{eq}\dot{\gamma}}{G_0 \exp \frac{m}{\lambda_{eq}}} = \frac{2(16681,763)(0,001)}{100,025} \approx 0,33$, valor semelhante àquele visto na Figura 7.22. Conclui-se que há compatibilidade entre o método das diferenças finitas (e a posterior integração pela regra dos trapézios repetidos), com a equação 7.64.

7.4.4 Teste de tensão constante

A determinação do parâmetro K_{ψ}^* pode ser feita ajustando este parâmetro para um teste de tensão constante, com o patamar imposto no instante de tempo $t = 0$, descrito pela equação

$$\tau(t) = H(t)\tau_{ap}. \quad (7.65)$$

Objetiva-se obter o valor da taxa de deformação ao longo do tempo: utiliza-se novamente o método das diferenças finitas. A evolução da taxa de deformação é descrita pela equação,

$$\dot{\gamma}^{i+1} = \dot{\gamma}^i + \Delta t \ddot{\gamma}^i. \quad (7.66)$$

onde a taxa de deformação no instante de tempo $t^{i+1} \equiv t^i + \Delta t$, $\dot{\gamma}^{i+1}$, a partir das propriedades no instante de tempo anterior ($\dot{\gamma}^i$ e $\ddot{\gamma}^i$). A expressão de $\ddot{\gamma}^i$ em função de propriedades no instante de tempo t^i foi deduzida no apêndice F e é reescrita como

$$\ddot{\gamma}^i = \frac{\omega^i - \xi^i \hat{c}p^i(\lambda^i)}{\frac{4\eta_{\nu}^i \eta_{\mu}^i}{G^i} - \xi^i v^i}, \quad (7.67)$$

onde

$$v^i = \frac{K_{\psi}^*(\lambda^i)^7 \dot{\gamma}^i}{\varsigma}, \quad (7.68)$$

$$\hat{c}p^i = cp^i - \frac{\tau^i \lambda^i \dot{\gamma}^i}{\varsigma}, \quad (7.69)$$

$$cp^i = \frac{1}{\varsigma} \kappa (1 - \lambda^i)^{\beta}, \quad (7.70)$$

$$\omega^i = \frac{2\eta_{\nu}^i}{G^i} \dot{\tau}^i + \tau^i - (2\eta_{\nu}^i + 2\eta_{\mu}^i) \dot{\gamma}^i, \quad (7.71)$$

$$\xi^i = \frac{2\eta_{\nu}(G^i)'}{(G^i)^2} \tau^i + \left(\frac{4\eta_{\nu}^i(\eta_{\mu}^i)'}{G^i} - \frac{4\eta_{\mu}^i \eta_{\nu}^i (G^i)'}{(G^i)^2} \right) \dot{\gamma}^i, \quad (7.72)$$

$$(\eta_{\mu}^i)' = \eta_{\mu}^i \alpha_2 \quad (7.73)$$

$$(\eta_{\nu}^i)' = \eta_{\nu}^i \alpha_2 + (\eta_{\nu}^i + \eta_{\mu}^i) \alpha_1 \quad (7.74)$$

e

$$(G^i)' = -\frac{G^i m}{(\lambda^i)^2} \quad (7.75)$$

Note que $\ddot{\gamma}^i \equiv \ddot{\gamma}^i(\lambda^i, \tau^i, \dot{\gamma}^i, \dot{\tau}^i)$.

Para obter o valor do parâmetro K_{ψ}^* , considerando que os outros parâmetros do modelo já foram determinados utilizando as metodologias anteriores, ajusta-se um teste experimental de patamar de tensão com a simulação do mesmo teste utilizando o modelo. O valor de K_{ψ}^* é obtido utilizando algum método de regressão. Para o material MH, em

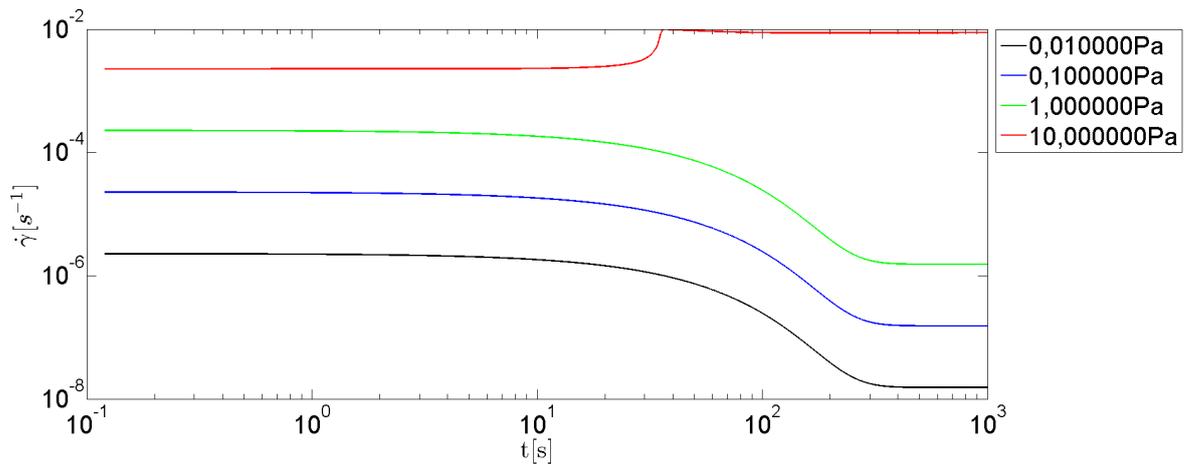


Figura 7.23 – Taxa de deformação em função do tempo: teste de tensão constante.

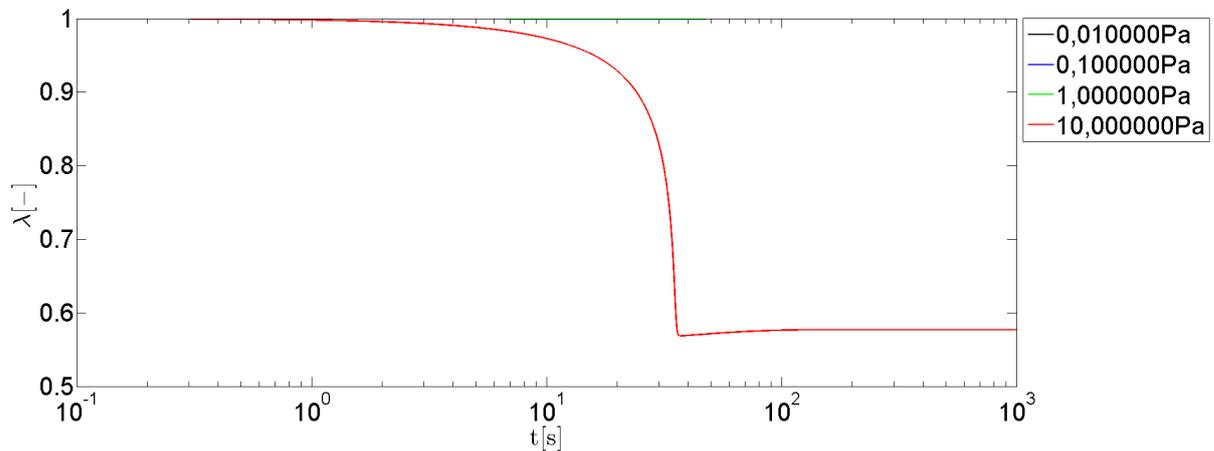


Figura 7.24 – Parâmetro estrutural em função do tempo: teste de tensão constante

que $K_{\psi}^* = 1000000$, a taxa de deformação, o parâmetro estrutural e a viscosidade são explicitados nas Figuras 7.23 a 7.25. A discretização temporal utilizada foi $\Delta_t = 0,01s$.

Considerando as tensões 0,001, 0,01 e 0,1 Pa o comportamento é semelhante: a taxa de deformação reduz com o tempo e a microestrutura é praticamente conservada. No entanto, para 10Pa, a taxa de deformação parece estabilizar em um patamar de aproximadamente $0,002 s^{-1}$, porém, em seguida, um aumento repentino ocorre, caracterizando a bifurcação da viscosidade, vista na Figura 7.25. O momento em que a taxa de deformação começa a aumentar (aproximadamente 10s) é o mesmo momento em que a microestrutura começa a ser destruída significadamente, possibilitando supor que o aumento da taxa de escoamento se deve a destruição da microestrutura, permitindo o fluido escoar com maior vazão. Este fenômeno é característico de alguns materiais tixotrópicos, como mencionado na subseção 2.3. É notável a semelhança entre o comportamento das curvas da viscosidade traçada na Figura 2.7 daquela seção e das expostas na Figura 7.25.

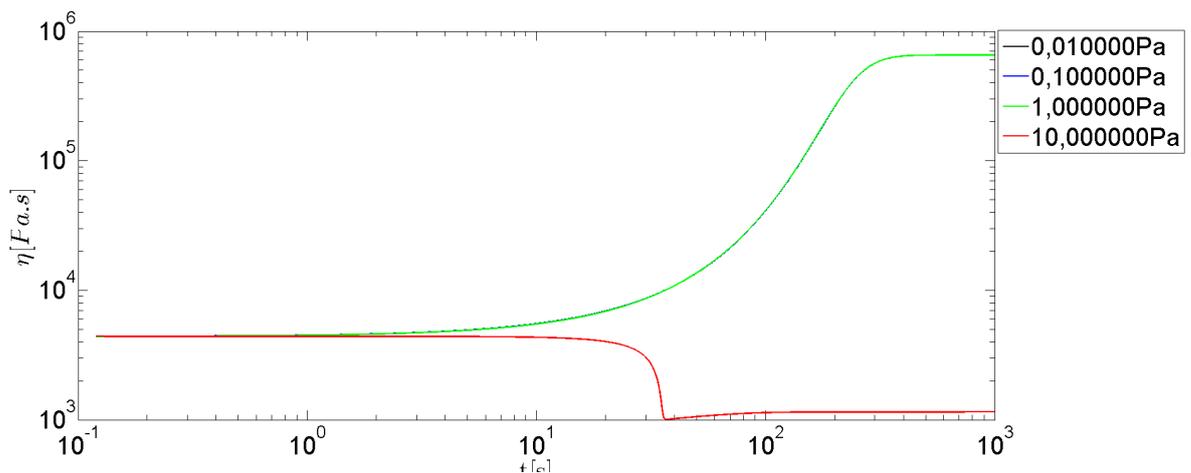


Figura 7.25 – Viscosidade absoluta em função do tempo: teste de tensão constante

Tomando $K_{\psi}^* = 100000$ e mantendo todos os outros parâmetros inalterados, obtêm-se diferentes resultados, como vistos nas Figuras 7.23 a 7.25.

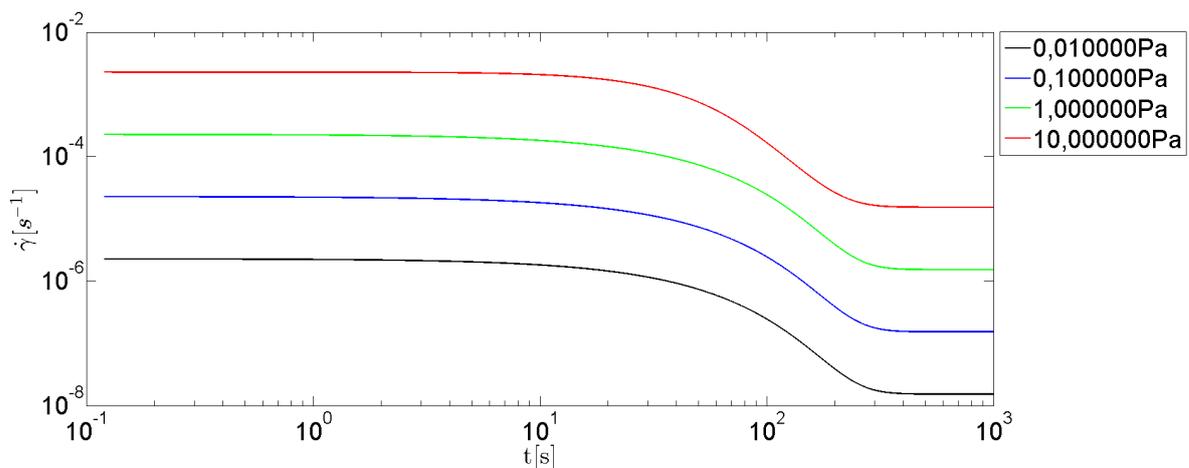


Figura 7.26 – Taxa de deformação em função do tempo, $K_{\psi}^* = 100000$: teste de tensão constante

Embora haja uma redução do parâmetro estrutural, esta não é suficiente para que ocorra uma mudança brusca na taxa de deformação e o comportamento das quatro curvas são semelhantes. Não há, portanto, uma bifurcação na viscosidade. Pode-se explicar a influencia de K_{ψ}^* nas curvas a partir da equação de taxa 4.57, para os dois exemplos utilizados: nota-se que, conforme K_{ψ}^* aumenta, maior será a influência da taxa de deformação e da variação temporal desta na quebra da microestrutura.

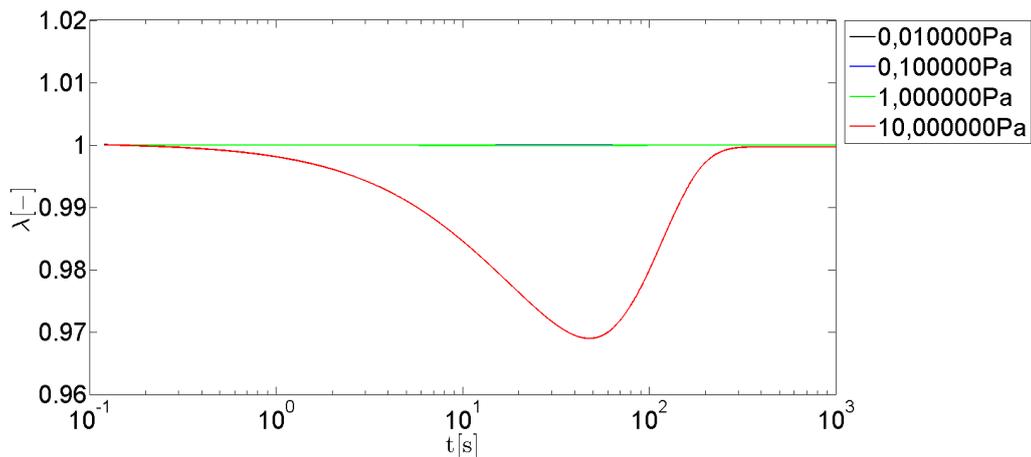


Figura 7.27 – Parâmetro estrutural em função do tempo, $K_{\psi}^* = 100000$: teste de tensão constante

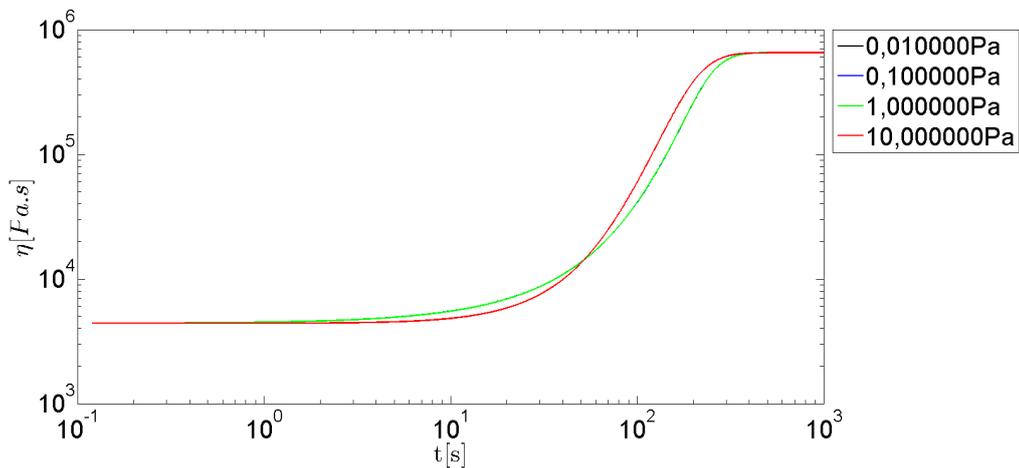


Figura 7.28 – Viscosidade absoluta em função do tempo, $K_{\psi}^* = 100000$: teste de tensão constante

7.5 Resumo da metodologia para a determinação dos parâmetros

Ao longo do texto, maneiras de avaliar os parâmetros foram estabelecidas. Estas podem ser concatenadas e são resumidas da seguinte forma:

- A partir de dados dos pontos de inclinação nula da curva de escoamento ou dos dados, em regime permanente, de tensão e taxa de deformação para uma grande faixa de valores, pode-se determinar o valor das constantes do regime permanente η_0 , $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$, κ e β ;

- dos dados de tensão e taxa de deformação inicial em testes de patamar de tensão/taxa de deformação constante, pode-se determinar α_2 e como α foi obtido no regime permanente, $\alpha_1 = \alpha - \alpha_2$ também pode ser obtido;

- conhecidos α_1 , α_2 e η_0 , determina-se, de um teste de deformação constante, o valor de $G_0 \exp m$;

- a partir de um teste de patamar de taxa de deformação, seguido de uma queda para uma taxa nula e dos valores de α_1 , α_2 , $G_0 \exp m$ e dos parâmetros do regime permanente, pode-se determinar ζ , considerando $\beta < 1$;

- dos parâmetros determinados nos passos anteriores e dos dados em teste de patamar de taxa de deformação, pode-se determinar a evolução do parâmetro estrutural e conseqüentemente, o valor da deformação elástica, no regime permanente; obtendo estes valores e conhecido o valor de $G_0 \exp m$, determina-se m e G_0 .

Ao definir esta metodologia, para a obtenção dos parâmetros, varias considerações foram feitas. A metodologia poderá ser consistente com os resultados experimentais, desde que tais considerações sejam satisfeitas. Um esquema resumindo a metodologia para a obtenção de parâmetros é apresentado na Figura 7.29.

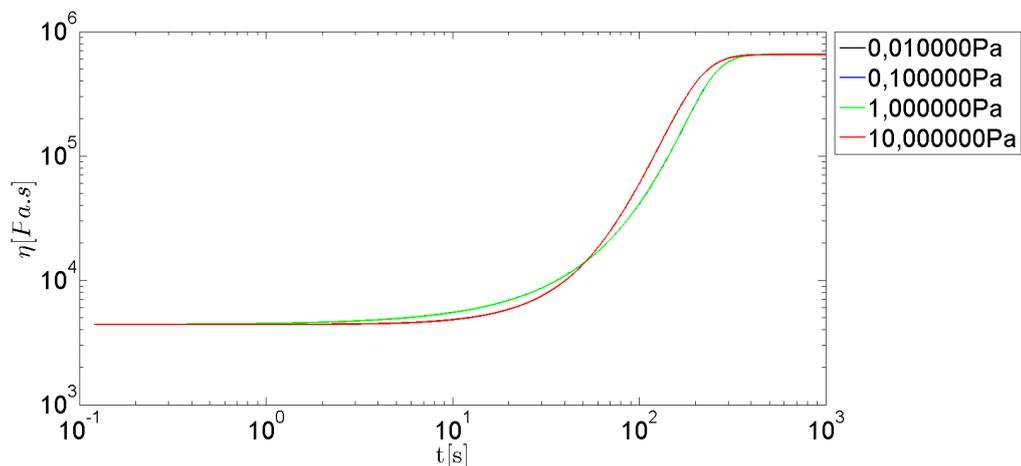


Figura 7.29 – Viscosidade absoluta em função do tempo, $K_{\psi}^* = 100000$: teste de tensão constante

7.6 Resumo do capítulo

Considerou-se alguns testes para um material com parâmetros hipotéticos MH. Os resultados possibilitaram a avaliação dos parâmetros do modelo e a relação entre as respostas estruturais e reológicas do material.

As condições de contorno para testes de patamar foram obtidas, sem a condição necessária de que o parâmetro estrutural inicial seja um e a taxa de variação deste nula.

Provou-se que o instante em que a máxima tensão ocorre não pode ser o mesmo instante em que a máxima taxa de mudança estrutural ocorre.

Uma metodologia foi definida para a determinação dos parâmetros do modelo, a partir de respostas reológicas do material analisado.

No capítulo a seguir, parâmetros foram obtidos para um óleo cru sob teste de taxa de deformação constante.

8 EXEMPLO TEÓRICO E EXPERIMENTAL

Têm-se o intuito de averiguar se é possível reproduzir o comportamento de um material real utilizando o modelo analisado. Considerando o trabalho de Tarcha et al. (2015), os autores obtiveram alguns dados para vários testes reológicos com o óleo cru parafínico. Dentre estes dados, foram levantadas a curva de escoamento e a tensão em função de várias taxas de deformação, para testes de patamar de taxa.

Utilizou-se a ferramenta (disponibilizada na internet) *WebPlotDigitizer* (ROHATGI, 2015), para extrair os pontos experimentais obtidos pelos autores a partir das figuras expostas no referido trabalho. A partir dos dados obtidos, pode-se levantar uma curva de escoamento utilizando o software Matlab, como visto na Figura 8.1.

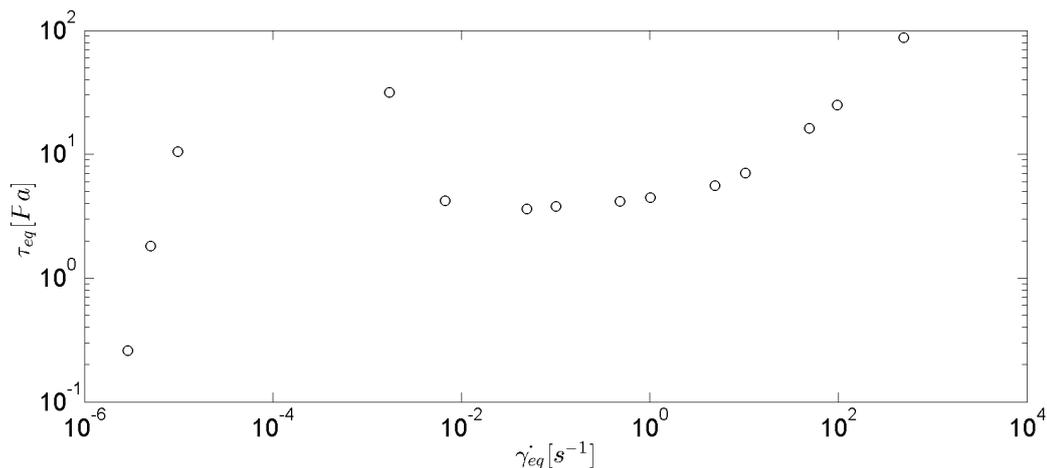


Figura 8.1 – Dados experimentais de óleo cru parafínico obtidos por meio do software *WebPlotDigitizer* a partir de artigo encontrado na literatura.

É válido enfatizar que os dados obtidos pelos autores, para a amostra considerada na Figura 8.1, foram obtidos em ensaios no qual foram impostos passos de taxa de deformação a cada trinta minutos (TARCHA et al., 2015). Ou seja, após impor uma determinada taxa de deformação, a carga era mantida por trinta minutos; após este tempo, uma taxa com maior valor era imposta.

Tendo em vista, considerando a Figura, não é possível obter, com precisão, os valores de taxa de deformação e tensão em que a inclinação da curva é nula, optou-se pela segunda metodologia descrita no capítulo 6: determina-se, a partir dos valores de viscosidade em que $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ e $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, determina-se η_0 e α ; obtido estes valores, κ e β são obtidos por regressão. Os valores obtidos foram: $\eta_0 = 0,09 Pa.s$, $\alpha = 15,00$, $\kappa = 0,11 Pa.s^{-1}$ e $\beta = 0,82$. O resultado da solução de sistemas, para taxas de deformação variando de $10^{-7} s^{-1}$ a $10^3 s^{-1}$

é exposto na Figura 8.2, comparando com os resultados experimentais. Embora haja discrepância entre os valores teóricos e experimentais, há semelhança no comportamento de ambas e concordâncias em alguns pontos.

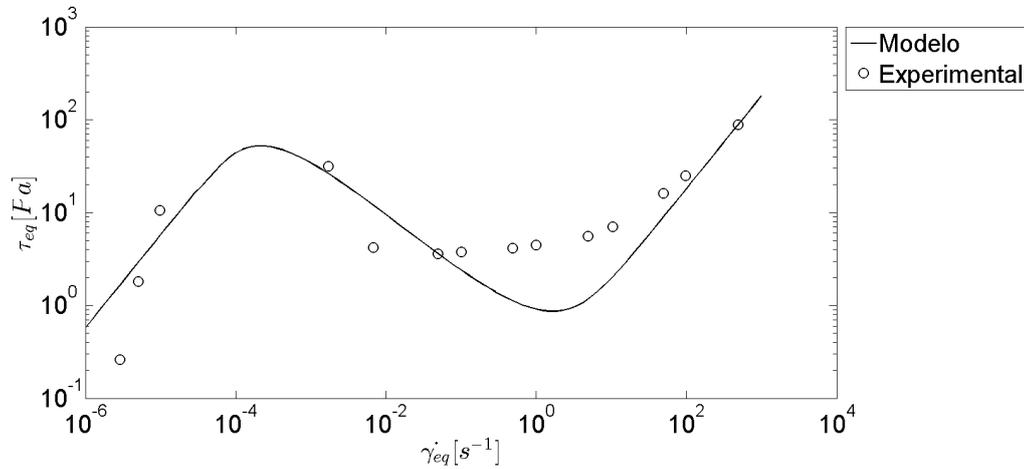


Figura 8.2 – Comparação entre dados experimentais e a resposta do modelo, no regime permanente.

Utilizando a mesma amostra, foram feitos testes de patamar para vários valores de taxa de deformação constantes. A partir dos dados de tensão e taxa iniciais, utilizando pequenas taxas de deformação, determinou-se o valor de $\alpha_2 = 9,59$. A curva de tensão inicial por taxa inicial são plotadas na figura 8.3, considerando a inclinação que seria observada se o parâmetro estrutural fosse igual a um para todas as taxas. Como mencionado anteriormente,

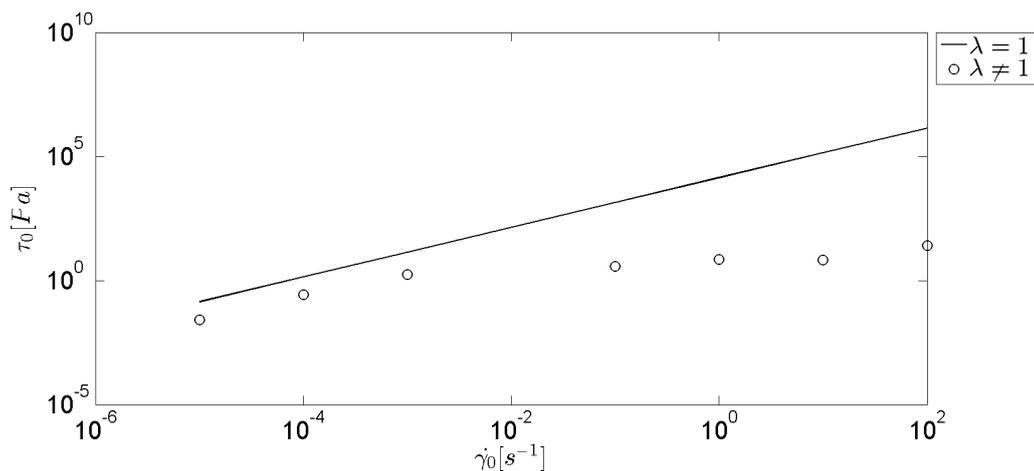


Figura 8.3 – Comparação entre a resposta em tensão e taxa de deformação iniciais, considerando diferentes parâmetros estruturais iniciais

em alguns casos, o parâmetro estrutural é menor que um e portanto, a relação entre tensão e taxa iniciais não são relacionadas por uma reta.

Tendo em vista que o único teste feito para esta mesma amostra foi o teste de patamar de taxa constante, extrair informações quanto a outros parâmetros é inviável e portanto,

utilizando métodos de regressão, determinou-se os outros parâmetros de regime transiente: $m = 10^{-6}$, $G_0 = 6,5$ e $\zeta = 5 \times 10^5 Pa$. O resultado é exposto na Figura 8.4, onde os dados extraídos do trabalho de Tarcha et al. são representados por pequenas circunferências e o resultado teórico é representado por linhas contínuas, para várias taxas de deformação. Há concordância entre os dados experimentais e os dados teóricos para pequenas taxas.

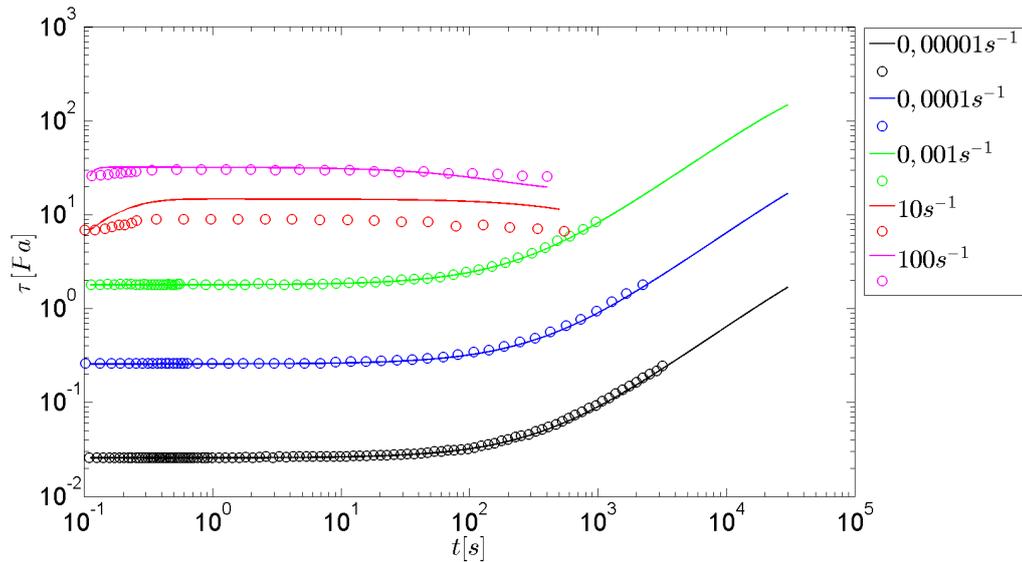


Figura 8.4 – Comparação de dados de tensão experimental e a resposta do modelo: teste de taxa de deformação constante

Para grandes taxas, embora hajam erros, estes são proporcionalmente pequenos e o comportamento das curvas são, também semelhantes.

Os resultados são consistentes e se assemelham ao comportamento experimental obtido. Portanto, o modelo consegue reproduzir o comportamento de um material real, sob carga de taxa de deformação constante.

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os fluidos tixotrópicos possuem aplicações economicamente importantes e a modelagem de seu comportamento ainda não é definitiva. Um modelo prevendo seu comportamento se faz necessário e deve ser validado para que possa ser utilizado para fins práticos.

Os modelos de fluidos tixotrópicos, para que sejam robustos e consistentes, devem representar os principais fenômenos associados a tixotropia e utilizar conceitos ou teorias bem estabelecidas na literatura. Neste sentido, uma fundamentação teórica e revisão bibliográfica expondo os principais fenômenos associados a tixotropia foi feita, incorporando as ideias associadas à modelagem. O modelo apresentado por Silva et al. (2014) demonstrou ser consistente com teorias bem estabelecidas.

A metodologia para simulação de fluidos tixotrópicos utilizando este modelo foi exposta e as ferramentas que possuíam maior vantagem foram selecionadas e explicadas.

Deduziu-se que o modelo é capaz de representar comportamentos esperados no regime permanente, como o formato "S" da curva de escoamento, os dois patamares de viscosidade e a lei da potência entre estes. Duas formas de obtenção dos parâmetros de regime permanente foram apresentadas e comparadas entre si, demonstrando as fragilidades e vantagens de cada forma.

Uma metodologia foi apresentada para a determinação dos parâmetros no regime transiente, utilizando testes reológicos clássicos. As principais propriedades associadas a cada parâmetro foram levantadas e a forma na qual estas se apresentariam experimentalmente foram simuladas computacionalmente. Algumas características levantadas na fundamentação teórica puderam ser representadas em simulações.

Provou-se que o momento no qual a maior taxa de quebra/construção da microestrutura ocorre não coincide com o momento de máxima tensão, em um teste de taxa de deformação constante que apresenta picos de tensão.

Deduziu-se as condições iniciais necessárias para a simulação computacional de testes de patamar de tensão/taxa de deformação, considerando que podem ter sua microestrutura alterada ou que a taxa de variação temporal do parâmetro estrutural não é nula no primeiro instante de tempo após a aplicação da carga.

A comparação entre o resultado teórico e o obtido experimentalmente foi feita e resultados consistentes foram obtidos, demonstrando a capacidade do modelo de representar materiais testados, com resultados contidos na literatura.

As metodologias para a obtenção de parâmetros do modelo devem ser testadas experimentalmente, para verificar se a simulação do modelo pode representar um material testado sob diversas condições de esforço e/ou escoamento, após obtidos os valores dos parâmetros. Portanto, sugere-se que os testes mencionados para a obtenção dos parâmetros sejam feitos e que a simulação numérica de testes reológicos utilizando os valores obtidos, seja comparada com resultados experimentais: seria demonstrado se as deduções

teóricas, apresentadas neste trabalho, correspondem ao observado experimentalmente.

Referências

- ANDRADE, D. E.; CRUZ, A. C. da; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils. *Rheologica Acta*, Springer, v. 54, n. 2, p. 149–157, 2015.
- ARDAKANI, H. A.; MITSOULIS, E.; HATZIKIRIAKOS, S. G. Thixotropic flow of toothpaste through extrusion dies. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier, v. 166, n. 21, p. 1262–1271, 2011.
- BARNES, H.; WALTERS, K. The yield stress myth? *Rheologica acta*, Springer, v. 24, n. 4, p. 323–326, 1985.
- BARNES, H. A. Thixotropy—a review. *Journal of Non-Newtonian fluid mechanics*, Elsevier, v. 70, n. 1, p. 1–33, 1997.
- BARNES, H. A. The yield stress—a review or ‘*παντα ρει*’—everything flows? *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier, v. 81, n. 1, p. 133–178, 1999.
- BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O.; CURTISS, C. F. *Dynamics of polymeric liquids*. [S.l.]: Wiley New York, 1977.
- CHENG, D. C. On the behaviour of thixotropic fluids with a distribution of structure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 7, n. 14, p. L155, 1974.
- CHENG, D. C.; EVANS, F. Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids. *British Journal of Applied Physics*, IOP Publishing, v. 16, n. 11, p. 1599, 1965.
- COUSSOT, P.; NGUYEN, Q. D.; HUYNH, H.; BONN, D. Avalanche behavior in yield stress fluids. *Physical review letters*, APS, v. 88, n. 17, p. 175501, 2002.
- DEUS, H. P. A. de; DUPIM, G. S. P. Over structural nature of the thixotropic fluid behavior. *Physics Letters A*, Hikari Ltd., v. 6, n. 138, p. 6871–6889, 2012.
- DEUS, H. P. A. de; DUPIM, G. S. P. On behavior of the thixotropic fluids. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 377, n. 6, p. 478–485, 2013.
- DIMITRIOU, C. *The rheological complexity of waxy crude oils: Yielding, thixotropy and shear heterogeneities*. Tese (Doutorado) — Massachusetts Institute of Technology, 2013.
- DORAISWAMY, D.; MUJUMDAR, A.; TSAO, I.; BERIS, A.; DANFORTH, S.; METZNER, A. The cox–merz rule extended: a rheological model for concentrated suspensions and other materials with a yield stress. *Journal of Rheology (1978-present)*, The Society of Rheology, v. 35, n. 4, p. 647–685, 1991.
- DULLAERT, K.; MEWIS, J. Thixotropy. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, Elsevier, v. 139, n. 1, p. 21–30, 2006.

EL-GENDY, H.; ALCOUTLABI, M.; JEMMETT, M.; DEO, M.; MAGDA, J.; VENKATESAN, R.; MONTESI, A. The propagation of pressure in a gelled waxy oil pipeline as studied by particle imaging velocimetry. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 58, n. 1, p. 302–311, 2012.

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

EWOLDT, R. H. *Nonlinear viscoelastic materials: bioinspired applications and new characterization measures*. Tese (Doutorado) — Massachusetts Institute of Technology, 2009.

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

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

GOLUB, G. H.; LOAN, C. F. V. *Matrix computations*. [S.l.]: JHU Press, 2012.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. *Fundamentos de transferencia de calor*. [S.l.]: Pearson Educación, 1999.

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

KLEIN, C.; VENEMA, P.; SAGIS, L.; LINDEN, E. van der. Rheological discrimination and characterization of carrageenans and starches by fourier transform-rheology in the non-linear viscous regime. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier, v. 151, n. 1, p. 145–150, 2008.

KREYSZIG, E. *Advanced engineering mathematics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1988.

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

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

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

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

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

MEWIS, J. Thixotropy - a general review. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, Elsevier, v. 6, n. 1, p. 1–20, 1979.

- MEWIS, J.; WAGNER, N. J. Thixotropy. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 147, n. 1, p. 214–227, 2009.
- MUJUMDAR, A.; BERIS, A. N.; METZNER, A. B. Transient phenomena in thixotropic systems. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier, v. 102, n. 2, p. 157–178, 2002.
- RAJAGOPAL, K.; SRINIVASA, A. Mechanics of the inelastic behavior of materials. part ii: Inelastic response. *International Journal of Plasticity*, Elsevier, v. 14, n. 10, p. 969–995, 1998.
- RAJAGOPAL, K.; SRINIVASA, A. Mechanics of the inelastic behavior of materials—part 1, theoretical underpinnings. *International Journal of Plasticity*, Elsevier, v. 14, n. 10, p. 945–967, 1998.
- RAJAGOPAL, K.; SRINIVASA, A. A thermodynamic frame work for rate type fluid models. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier, v. 88, n. 3, p. 207–227, 2000.
- RITTER, R.; BATYCKY, J. et al. Numerical prediction of the pipeline flow characteristics of thixotropic liquids. *Society of Petroleum Engineers Journal*, Society of Petroleum Engineers, v. 7, n. 04, p. 369–376, 1967.
- ROCHA, L. L. V. da. *MODELAGEM DO REINÍCIO DO ESCOAMENTO DE UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO TIXOTRÓPICO*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Tecnológica Federal do Parana, 2010.
- ROGERS, S.; KOHLBRECHER, J.; LETTINGA, M. The molecular origin of stress generation in worm-like micelles, using a rheo-sans laos approach. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 30, p. 7831–7839, 2012.
- ROHATGI, A. *WebPlotDigitizer*. 2015. Disponível em: <<http://arohatgi.info/WebPlotDigitizer/>>.
- RØNNINGSEN, H. P. Rheological behaviour of gelled, waxy north sea crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier, v. 7, n. 3, p. 177–213, 1992.
- SANTOS, T. G. M. dos. *AVALIAÇÃO DE MODELOS DE TIXOTROPIA APLICADOS A FLUIDOS DE PERFURAÇÃO* — Universidade Tecnológica Federal do Parana, 2010.
- SHAMPINE, L. F.; REICHEL, M. W. The matlab ode suite. *SIAM journal on scientific computing*, SIAM, v. 18, n. 1, p. 1–22, 1997.
- SHIN, K.; HAMMOND, J. *Fundamentals of signal processing for sound and vibration engineers*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.
- SILVA, T. A. B. P.; DEUS, H. P. A. de; NEGRÃO, C. O. R. A numerical approach on new constitutive model for thixotropic substances. *Applied Mechanics and Materials*, Trans Tech Publications, v. 751, n. 1, p. 95–101, 2014.

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

SOLOMON, M. J.; ALMUSALLAM, A. S.; SEEFELDT, K. F.; SOMWANGTHANAROJ, A.; VARADAN, P. Rheology of polypropylene/clay hybrid materials. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 34, n. 6, p. 1864–1872, 2001.

TARCHA, B. A.; FORTE, B. P.; SOARES, E. J.; THOMPSON, R. L. Critical quantities on the yielding process of waxy crude oils. *Rheologica Acta*, Springer, v. 54, n. 6, p. 479–499, 2015.

TOOLBOX, M. O. *User's Guide (2012) The Math Works*. [S.l.]: Inc, 5.

TOORMAN, E. A. Modelling the thixotropic behaviour of dense cohesive sediment suspensions. *Rheologica Acta*, Springer, v. 36, n. 1, p. 56–65, 1997.

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

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

APÊNDICE A – CURVA DE ESCOAMENTO COM FORMATO "S": DEDUÇÕES

A.1 Pontos de inclinação nula

Como mencionado anteriormente, a equação constitutiva para regime permanente (equilíbrio $(\cdot)_{eq}$) é reduzida a

$$\tau_{eq} = 2(\eta_{\nu eq} + \eta_{\mu eq}) \dot{\gamma}_{eq}. \quad (\text{A.1})$$

Com o intuito de encontrar os pontos da curva em que a inclinação é nula, caso estes ocorram, deriva-se a tensão pela taxa de deformação, ambas no equilíbrio e

$$\left(\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}}\right)_{eq} = 2 \left(\frac{d\eta_{\nu}}{d\dot{\gamma}} + \frac{d\eta_{\mu}}{d\dot{\gamma}}\right)_{eq} \dot{\gamma} + 2(\eta_{\nu} + \eta_{\mu}) = 0. \quad (\text{A.2})$$

A partir de agora até o final deste apêndice, considera-se todas as variáveis no equilíbrio e portanto o subíndice $(\cdot)_{eq}$ é omitido. A partir da regra da cadeia,

$$\frac{d\eta_{\nu}}{d\dot{\gamma}} + \frac{d\eta_{\mu}}{d\dot{\gamma}} = (\eta_{\nu} + \eta_{\mu}) \alpha \frac{d\lambda}{d\dot{\gamma}}. \quad (\text{A.3})$$

onde, como definido anteriormente,

$$\alpha \equiv \alpha_1 + \alpha_2 \quad (\text{A.4})$$

A equação de taxa no equilíbrio é

$$\kappa(1 - \lambda)^{\beta} - \tau \lambda \dot{\gamma} = 0. \quad (\text{A.5})$$

Derivando ambos os lados em relação a $\dot{\gamma}$,

$$-\kappa\beta(1 - \lambda)^{\beta-1} \left(\frac{d\lambda}{d\dot{\gamma}}\right) - \left(\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}}\right) \lambda \dot{\gamma} - \tau \left(\frac{d\lambda}{d\dot{\gamma}}\right) \dot{\gamma} - \lambda \tau = 0 \quad (\text{A.6})$$

A partir da equação (A.2), $\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = 0$, e manipulando a equação A.6,

$$-\kappa\beta(1 - \lambda)^{\beta-1} \left(\frac{d\lambda}{d\dot{\gamma}}\right) - \tau \left(\frac{d\lambda}{d\dot{\gamma}}\right) \dot{\gamma} - \lambda \tau = 0, \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{d\lambda}{d\dot{\gamma}} = \frac{\tau \lambda}{-\kappa\beta(1 - \lambda)^{\beta-1} - \tau \dot{\gamma}} = -\frac{\tau \lambda}{\kappa\beta(1 - \lambda)^{\beta-1} + \tau \dot{\gamma}} \quad (\text{A.8})$$

A partir da equação (A.5), $\kappa(1 - \lambda)^\beta = \tau\lambda\dot{\gamma}$ e, portanto,

$$\frac{d\lambda}{d\dot{\gamma}} = -\frac{\tau\lambda}{\kappa\beta\frac{(1-\lambda)^\beta}{(1-\lambda)} + \tau\dot{\gamma}} = -\frac{\tau\lambda}{\beta\frac{\tau\lambda\dot{\gamma}}{(1-\lambda)} + \tau\dot{\gamma}} = -\frac{\lambda}{\beta\frac{\lambda\dot{\gamma}}{(1-\lambda)} + \dot{\gamma}} \quad (\text{A.9})$$

$$\left(\frac{d\lambda}{d\dot{\gamma}}\right)_{eq} = -\frac{\lambda}{\frac{\beta\lambda\dot{\gamma} + \dot{\gamma}(1-\lambda)}{(1-\lambda)}} = -\frac{\lambda(1-\lambda)}{\beta\lambda\dot{\gamma} + \dot{\gamma}(1-\lambda)} = -\frac{1}{\dot{\gamma}} \frac{\lambda(1-\lambda)}{\lambda(\beta-1) + 1} \leq 0 \quad (\text{A.10})$$

em que $\frac{d\lambda}{d\dot{\gamma}} = 0$ quando $\lambda = 1$ ou $\lambda = 0$.

Inserindo o resultado obtido acima na equação A.3),

$$\frac{d\eta_\nu}{d\dot{\gamma}} + \frac{d\eta_\mu}{d\dot{\gamma}} = (\eta_\nu + \eta_\mu) \alpha \left(-\frac{1}{\dot{\gamma}} \frac{\lambda(1-\lambda)}{\lambda(\beta-1) + 1} \right)_{eq}, \quad (\text{A.11})$$

e inserindo este resultado na equação A.2,

$$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = 2(\eta_\nu + \eta_\mu) \alpha \left(-\frac{1}{\dot{\gamma}} \frac{\lambda(1-\lambda)}{\lambda(\beta-1) + 1} \right) \dot{\gamma} + 2(\eta_\nu + \eta_\mu) = 0 \quad (\text{A.12})$$

$$2(\eta_\nu + \eta_\mu) = 2(\eta_\nu + \eta_\mu) \alpha \left(\frac{1}{\dot{\gamma}} \frac{\lambda(1-\lambda)}{\lambda(\beta-1) + 1} \right) \dot{\gamma} \quad (\text{A.13})$$

$$2(\eta_\nu + \eta_\mu) = 2(\eta_\nu + \eta_\mu) \alpha \left(\frac{\lambda(1-\lambda)}{\lambda(\beta-1) + 1} \right) \quad (\text{A.14})$$

Como $\lambda \geq 0$, então $2(\eta_\nu + \eta_\mu) \neq 0$ e portanto,

$$1 = \alpha \left(\frac{\lambda(1-\lambda)}{\lambda(\beta-1) + 1} \right), \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{\lambda(1-\lambda)}{\lambda(\beta-1) + 1} = \frac{1}{\alpha}, \quad (\text{A.16})$$

$$\lambda(\beta-1) + 1 = \alpha(\lambda - \lambda^2), \quad (\text{A.17})$$

$$\alpha\lambda^2 + \lambda(\beta-1-\alpha) + 1 = 0, \quad (\text{A.18})$$

Definindo

$$b \equiv \beta - 1 - \alpha, \quad (\text{A.19})$$

obtém-se as soluções desta equação de segundo grau,

$$\lambda_1 = \frac{-b + (b^2 - 4\alpha)^{\frac{1}{2}}}{2\alpha} \quad (\text{A.20})$$

e

$$\lambda_2 = -\frac{b + (b^2 - 4\alpha)^{\frac{1}{2}}}{2\alpha} \quad (\text{A.21})$$

Se um material tem uma curva em formato de "S"e, portanto, possui dois pontos com inclinação igual a zero,

$$b < 0 \quad (\text{A.22})$$

e

$$b^2 - 4\alpha > 0 \quad (\text{A.23})$$

A partir destas definições, pode-se deduzir as tensões nas quais a inclinação é nula, τ_1 e τ_2 , correspondentes, respectivamente, aos parâmetros estruturais λ_1 e λ_2 . Como as equações devem ser as mesmas para τ_1 , λ_1 e τ_2 , λ_2 , utiliza-se a mesma notação para ambas, $\tau_{1,2}$ e $\lambda_{1,2}$. A partir da equação A.1,

$$\frac{\tau}{2(\eta_\nu + \eta_\mu)} = \dot{\gamma} \quad (\text{A.24})$$

e inserindo este resultado em A.5,

$$\kappa(1 - \lambda_{1,2})^\beta - \tau_{1,2}\lambda_{1,2} \frac{\tau_{1,2}}{2((\eta_\nu)_{1,2} + (\eta_\mu)_{1,2})} = 0, \quad (\text{A.25})$$

$$\kappa(1 - \lambda_{1,2})^\beta = \tau_{1,2}\lambda_{1,2} \frac{\tau_{1,2}}{2((\eta_\nu)_{1,2} + (\eta_\mu)_{1,2})}, \quad (\text{A.26})$$

$$\kappa(1 - \lambda_{1,2})^\beta = \frac{\tau_{1,2}^2 \lambda_{1,2}}{2((\eta_\nu)_{1,2} + (\eta_\mu)_{1,2})}, \quad (\text{A.27})$$

$$\tau_{1,2} = \left[\frac{2(\eta_\nu + \eta_\mu)_{1,2} \kappa(1 - \lambda_{1,2})^\beta}{\lambda_{1,2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.28})$$

onde,

$$(\eta_\nu + \eta_\mu)_{1,2} = \eta_0 \exp(\alpha \lambda_{1,2}). \quad (\text{A.29})$$

A.2 Dedução dos parâmetros em regime permanente

A partir dos resultados anteriores

$$\tau_1 = 2(\eta_\nu + \eta_\mu)_1 \dot{\gamma}_1, \quad (\text{A.30})$$

$$\tau_2 = 2(\eta_\nu + \eta_\mu)_2 \dot{\gamma}_2 \quad (\text{A.31})$$

e da equação de taxa, obtém-se também

$$\kappa(1 - \lambda_1)^\beta = \tau_1 \lambda_1 \dot{\gamma}_1 \quad (\text{A.32})$$

e

$$\kappa(1 - \lambda_2)^\beta = \tau_2 \lambda_2 \dot{\gamma}_2. \quad (\text{A.33})$$

Portanto, sabendo os valores de τ_1 , τ_2 , $\dot{\gamma}_1$ e $\dot{\gamma}_2$, obtém-se um sistema de quatro equações (equações A.30 a A.33) e quatro variáveis (η_0 , β , κ e α):

$$\begin{aligned} f_1 &= \kappa(1 - \lambda_1(\alpha, \beta))^\beta - \tau_1 \lambda_1(\alpha, \beta) \dot{\gamma}_1; \\ f_2 &= \kappa(1 - \lambda_2(\alpha, \beta))^\beta - \tau_2 \lambda_2(\alpha, \beta) \dot{\gamma}_2; \\ f_3 &= \tau_1 - 2\eta_0 \exp[\alpha \lambda_1(\alpha, \beta)] \dot{\gamma}_1; \\ f_4 &= \tau_2 - 2\eta_0 \exp(\alpha \lambda_2(\alpha, \beta)) \dot{\gamma}_2. \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Portanto, busca-se determinar o valor que satisfaça

$$\mathbf{f} = \mathbf{0}. \quad (\text{A.35})$$

A.3 Reduzindo o sistema de equações

Com o intuito de reduzir gastos computacionais e utilizar ferramentas mais simples para a solução do sistema de equações A.35, algumas manipulações são feitas. Primeiramente, a partir das equações A.32 e A.33

$$0 = \frac{\kappa(1 - \lambda_1)^\beta}{\kappa(1 - \lambda_2)^\beta} - \frac{\tau_1 \lambda_1 \dot{\gamma}_1}{\tau_2 \lambda_2 \dot{\gamma}_2}, \quad (\text{A.36})$$

$$0 = \frac{(1 - \lambda_1(\alpha, \beta))^\beta}{(1 - \lambda_2(\alpha, \beta))^\beta} - \frac{\tau_1 \lambda_1(\alpha, \beta) \dot{\gamma}_1}{\tau_2 \lambda_2(\alpha, \beta) \dot{\gamma}_2} \quad (\text{A.37})$$

e, a partir das equações A.30 e A.31

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\exp(\alpha \lambda_1) \dot{\gamma}_1}{\exp(\alpha \lambda_2) \dot{\gamma}_2}, \quad (\text{A.38})$$

$$\frac{\tau_1 \dot{\gamma}_2}{\tau_2 \dot{\gamma}_1} = \exp(\alpha(\lambda_1 - \lambda_2)). \quad (\text{A.39})$$

A partir das equações A.20 e A.21,

$$\frac{\tau_1 \dot{\gamma}_2}{\tau_2 \dot{\gamma}_1} = \exp\left(\alpha \left(\frac{2\Delta}{2\alpha}\right)\right) \quad (\text{A.40})$$

$$\frac{\tau_1 \dot{\gamma}_2}{\tau_2 \dot{\gamma}_1} = \exp(\Delta). \quad (\text{A.41})$$

$$\ln\left(\frac{\tau_1 \dot{\gamma}_2}{\tau_2 \dot{\gamma}_1}\right) = \Delta = (b^2 - 4\alpha)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.42})$$

$$\left(\ln\left(\frac{\tau_1 \dot{\gamma}_2}{\tau_2 \dot{\gamma}_1}\right)\right)^2 = (\beta - 1 - \alpha)^2 - 4\alpha, \quad (\text{A.43})$$

$$\left(\ln \left(\frac{\tau_1 \dot{\gamma}_2}{\tau_2 \dot{\gamma}_1} \right) \right)^2 = (\beta - 1)^2 - 2\alpha(\beta - 1) + \alpha^2 - 4\alpha, \quad (\text{A.44})$$

Definindo a constante C_{rp1} como

$$C_{rp1} \equiv \left(\ln \left(\frac{\tau_1 \dot{\gamma}_2}{\tau_2 \dot{\gamma}_1} \right) \right)^2 = (\beta - 1)^2 - 2\alpha(\beta - 1) + \alpha^2 - 4\alpha, \quad (\text{A.45})$$

segue-se que

$$C_{rp1} = (\beta - 1)^2 - 2\alpha(\beta - 1) + \alpha^2 - 4\alpha, \quad (\text{A.46})$$

$$C_{rp1} = \beta^2 - 2\beta + 1 - 2\alpha\beta + 2\alpha + \alpha^2 - 4\alpha, \quad (\text{A.47})$$

$$\beta^2 + \beta(-2 - 2\alpha) + 1 + \alpha^2 - 2\alpha - C_{rp1} = 0, \quad (\text{A.48})$$

novamente, uma equação de segundo grau. Denominando

$$b' \equiv -2 - 2\alpha, \quad (\text{A.49})$$

$$c' \equiv 1 + \alpha^2 - 2\alpha - C_{rp1}, \quad (\text{A.50})$$

e

$$\Delta' = b'^2 - 4c' \quad (\text{A.51})$$

as soluções são

$$\beta = \frac{-b' \pm (\Delta')^{\frac{1}{2}}}{2}. \quad (\text{A.52})$$

Tendo em vista que β não assume valores complexos,

$$\Delta' = b'^2 - 4c' \geq 0, \quad (\text{A.53})$$

portanto,

$$(-2 - 2\alpha)^2 - 4(1 + \alpha^2 - 2\alpha - C_{rp1}) \geq 0 \quad (\text{A.54})$$

$$4 + 8\alpha + 4\alpha^2 - 4 - 4\alpha^2 + 8\alpha + 4C_{rp1} \geq 0 \quad (\text{A.55})$$

$$16\alpha + 4C_{rp1} \geq 0 \quad (\text{A.56})$$

$$\alpha \geq -\frac{C_{rp1}}{4}, \quad (\text{A.57})$$

uma inequação sempre satisfeita, visto que $\alpha > 0$. Manipulando as raízes de β

$$\beta = \frac{2 + 2\alpha \pm (16\alpha + 4C_{rp1})^{\frac{1}{2}}}{2} = 1 + \alpha \pm (4\alpha + C_{rp1})^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.58})$$

Considerando a equação A.22 e a definição A.19,

$$b = \beta - 1 - \alpha < 0, \quad (\text{A.59})$$

e das raízes de β

$$b = 1 + \alpha \pm (4\alpha + C_{rp1})^{\frac{1}{2}} - 1 - \alpha < 0, \quad (\text{A.60})$$

$$b = \pm(4\alpha + C_{rp1})^{\frac{1}{2}} < 0. \quad (\text{A.61})$$

Logo,

$$b = -(4\alpha + C_{rp1})^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.62})$$

e

$$\beta = 1 + \alpha - (4\alpha + C_{rp1})^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.63})$$

Como

$$\beta \geq 0, \quad (\text{A.64})$$

então

$$1 + \alpha \geq (4\alpha + C_{rp1})^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.65})$$

$$(1 + \alpha)^2 \geq 4\alpha + C_{rp1}, \quad (\text{A.66})$$

$$1 + 2\alpha + \alpha^2 \geq 4\alpha + C_{rp1}, \quad (\text{A.67})$$

$$1 - 2\alpha + \alpha^2 \geq C_{rp1}, \quad (\text{A.68})$$

$$(\alpha - 1)^2 \geq C_{rp1}, \quad (\text{A.69})$$

$$\alpha \geq C_{rp1}^{\frac{1}{2}} + 1, \quad (\text{A.70})$$

obtendo uma restrição para os valores de α . Considerando a inequação A.23,

$$b^2 - 4\alpha > 0 \quad (\text{A.71})$$

e, dos resultados anteriores,

$$4\alpha + C_{rp1} - 4\alpha > 0, \quad (\text{A.72})$$

$$C_{rp1} > 0 \quad (\text{A.73})$$

o que será verdade se $\tau_1 > \tau_2$ e $\dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma}_2$.

A.4 Solução a partir de α

Considerando as definições da primeira seção deste apêndice,

$$\lambda_1 = \frac{-b + (b^2 - 4\alpha)^{\frac{1}{2}}}{2\alpha} \quad (\text{A.74})$$

e

$$\lambda_2 = -\frac{b + (b^2 - 4\alpha)^{\frac{1}{2}}}{2\alpha} \quad (\text{A.75})$$

onde (da seção anterior)

$$b = -(4\alpha + C_{rp1})^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.76})$$

Portanto, reescreve-se λ_1 e λ_2 , como

$$\lambda_1 = \frac{(4\alpha + C_{rp1})^{\frac{1}{2}} + C_{rp1}^{\frac{1}{2}}}{2\alpha} \quad (\text{A.77})$$

e

$$\lambda_2 = \frac{(4\alpha + C_{rp1})^{\frac{1}{2}} - C_{rp1}^{\frac{1}{2}}}{2\alpha} \quad (\text{A.78})$$

Denominando

$$C_{rp2} \equiv \frac{\tau_1 \dot{\gamma}_1}{\tau_2 \dot{\gamma}_2}, \quad (\text{A.79})$$

segue, da equação A.37,

$$0 = \left(\frac{1 - \lambda_1}{1 - \lambda_2} \right)^{\beta} - C_{rp2} \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (\text{A.80})$$

$$\left(\frac{1 - \lambda_1}{1 - \lambda_2} \right)^{\beta} = C_{rp2} \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (\text{A.81})$$

$$\ln \left(\frac{1 - \lambda_1}{1 - \lambda_2} \right)^{\beta} = \ln \left(C_{rp2} \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) \quad (\text{A.82})$$

$$\beta (\ln(1 - \lambda_1) - \ln(1 - \lambda_2)) = \ln \left(C_{rp2} \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) \quad (\text{A.83})$$

e portanto, uma equação apenas em função de α é obtida, substituindo λ_1 e λ_2 obtidos nas equações A.77 e A.78,

$$f' = (1 + \alpha - (4\alpha + C_{rp1})^{\frac{1}{2}}) (\ln(1 - \lambda_1) - \ln(1 - \lambda_2)) - \ln \left(C_{rp2} \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right); \quad (\text{A.84})$$

A solução α_s é obtida quando $f' = 0$. A partir de α_s , os valores da solução β_s , κ_s e η_{0s} são obtidos das equações A.63, A.32 ou A.33, e A.30 ou A.31, respectivamente.

APÊNDICE B – DEDUÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO INICIAIS: TESTE DE TENSÃO E TAXA DE DEFORMAÇÃO CONSTANTE

São deduzidas as condições de contorno para o instante de tempo $t \rightarrow 0_+$. Primeiramente, considera-se o teste de taxa de deformação constante. Em seguida, o caso para o teste de tensão constante é analisado.

B.1 Teste de taxa de deformação constante

Considera-se a equação constitutiva 4.29. Multiplicando ambos os lados por $\frac{G}{2\eta_\nu}$,

$$\dot{\tau} + \frac{G}{2\eta_\nu} \left(1 - \frac{2\eta_\nu \dot{G}}{G^2}\right) \tau = \frac{G}{2\eta_\nu} \left[2\eta_\nu + 2 \left(1 - \frac{2\eta_\nu \dot{G}}{G^2}\right) \eta_\mu + \frac{4\eta_\nu \dot{\eta}_\mu}{G}\right] \dot{\gamma} + \frac{G}{2\eta_\nu} \frac{4\eta_\nu \eta_\mu}{G} \ddot{\gamma}, \quad (\text{B.1})$$

$$\dot{\tau} + \left(\frac{G}{2\eta_\nu} - \frac{G}{2\eta_\nu} \frac{2\eta_\nu \dot{G}}{G^2}\right) \tau = \frac{G}{2\eta_\nu} \left[2\eta_\nu + 2\eta_\mu - \frac{4\eta_\nu \eta_\mu \dot{G}}{G^2} + \frac{4\eta_\nu \dot{\eta}_\mu}{G}\right] \dot{\gamma} + \frac{G}{2\eta_\nu} \frac{4\eta_\nu \eta_\mu}{G} \ddot{\gamma}, \quad (\text{B.2})$$

$$\dot{\tau} + \left(\frac{G}{2\eta_\nu} - \frac{\dot{G}}{G}\right) \tau = \frac{G}{2\eta_\nu} \left[2\eta_\nu \dot{\gamma} + 2\eta_\mu \dot{\gamma} - \frac{4\eta_\nu \eta_\mu \dot{G}}{G^2} \dot{\gamma} + \frac{4\eta_\nu \dot{\eta}_\mu}{G} \dot{\gamma}\right] + \frac{G}{2\eta_\nu} \frac{4\eta_\nu \eta_\mu}{G} \ddot{\gamma}, \quad (\text{B.3})$$

$$\dot{\tau} + \left(\frac{G}{2\eta_\nu} - \frac{\dot{G}}{G}\right) \tau = \frac{G}{2\eta_\nu} \left[2\eta_\nu \dot{\gamma} + 2\eta_\mu \dot{\gamma} - \frac{4\eta_\nu \eta_\mu \dot{G}}{G^2} \dot{\gamma} + \frac{4\eta_\nu \dot{\eta}_\mu}{G} \dot{\gamma} + \frac{4\eta_\nu \eta_\mu}{G} \ddot{\gamma}\right]. \quad (\text{B.4})$$

Nota-se que

$$2\eta_\nu \left(\frac{\dot{2\eta_\mu \dot{\gamma}}}{G}\right) = 2\eta_\nu \left(\frac{2\dot{\eta}_\mu \dot{\gamma}}{G} + \frac{2\eta_\mu \ddot{\gamma}}{G} + 2\eta_\mu \dot{\gamma} \overline{G^{-1}}\right), \quad (\text{B.5})$$

e

$$\overline{G^{-1}} = (-1)G^{-2}\dot{G} = -\frac{\dot{G}}{G^2}. \quad (\text{B.6})$$

Inserindo (B.6) em (B.5)

$$2\eta_\nu \left(\frac{\dot{2\eta_\mu \dot{\gamma}}}{G}\right) = 2\eta_\nu \left(\frac{2\dot{\eta}_\mu \dot{\gamma}}{G} + \frac{2\eta_\mu \ddot{\gamma}}{G} + 2\eta_\mu \dot{\gamma} \left(-\frac{\dot{G}}{G^2}\right)\right), \quad (\text{B.7})$$

$$2\eta_\nu \left(\frac{\dot{\left(\frac{2\eta_\mu \dot{\gamma}}{G} \right)}}{G} \right) = 2\eta_\nu \left(\frac{2\dot{\eta}_\mu \dot{\gamma}}{G} + \frac{2\eta_\mu \ddot{\gamma}}{G} - \frac{2\eta_\mu \dot{\gamma} \dot{G}}{G^2} \right), \quad (\text{B.8})$$

$$2\eta_\nu \left(\frac{\dot{\left(\frac{2\eta_\mu \dot{\gamma}}{G} \right)}}{G} \right) = \frac{4\eta_\nu \dot{\eta}_\mu \dot{\gamma}}{G} + \frac{4\eta_\nu \eta_\mu \ddot{\gamma}}{G} - \frac{4\eta_\nu \eta_\mu \dot{G}}{G^2} \dot{\gamma}, \quad (\text{B.9})$$

Ao observar que o lado direito da equação B.9 é igual aos três últimos termos entre chaves da equação B.4, pode-se reescrever a equação constitutiva

$$\dot{\tau} + \left(\frac{G}{2\eta_\nu} - \frac{\dot{G}}{G} \right) \tau = \frac{G}{2\eta_\nu} \left[2\eta_\nu \dot{\gamma} + 2\eta_\mu \dot{\gamma} + 2\eta_\nu \left(\frac{\dot{\left(\frac{2\eta_\mu \dot{\gamma}}{G} \right)}}{G} \right) \right]. \quad (\text{B.10})$$

Assumindo que $\dot{\gamma}$ e $\ddot{\gamma}$ são funções do tempo t , renomeia-se os termos da equação (B.10),

$$\phi(t) = \left(\frac{G}{2\eta_\nu} - \frac{\dot{G}}{G} \right) \quad (\text{B.11})$$

e

$$\psi(t) = \frac{G}{2\eta_\nu} \left[2\eta_\nu \dot{\gamma} + 2\eta_\mu \dot{\gamma} + 2\eta_\nu \left(\frac{\dot{\left(\frac{2\eta_\mu \dot{\gamma}}{G} \right)}}{G} \right) \right]. \quad (\text{B.12})$$

A equação constitutiva é reescrita como

$$\dot{\tau} + \phi(t)\tau = \psi(t). \quad (\text{B.13})$$

B.1.1 Solução geral

A solução da equação B.13, uma equação não linear homogênea (ZILL; WRIGHT, 2012; KREYSZIG, 1988) é

$$\tau = \frac{\int \exp \left(\int \phi(t) dt + C_{cc1} \right) \psi(t) dt + C_{cc2}}{\exp \left(\int \phi(t) dt + C_{cc1} \right)}, \quad (\text{B.14})$$

$$\tau = \frac{\int \exp \left(\int \phi(t) dt + C_{cc1} \right) \psi(t) dt}{\exp \left(\int \phi(t) dt + C_{cc1} \right)} + \frac{C_{cc2}}{\exp \left(\int \phi(t) dt + C_{cc1} \right)}, \quad (\text{B.15})$$

$$\tau = \frac{\int \exp(C_{cc1}) \exp \left(\int \phi(t) dt \right) \psi(t) dt}{\exp(C_{cc1}) \exp \left(\int \phi(t) dt \right)} + \frac{C_{cc2}}{\exp(C_{cc1}) \exp \left(\int \phi(t) dt \right)}, \quad (\text{B.16})$$

$$\tau = \frac{\int \exp \left(\int \phi(t) dt \right) \psi(t) dt}{\exp \left(\int \phi(t) dt \right)} + \frac{C}{\exp \left(\int \phi(t) dt \right)}, \quad (\text{B.17})$$

onde C_{cc1} and C_{cc2} são constantes e

$$C_{cc} = \frac{C_{cc2}}{\exp(C_{cc1})}. \quad (\text{B.18})$$

B.1.2 Fator de integração

A partir da equação (B.17), nota-se que um importante passo na obtenção de uma forma explícita da tensão, na condição de contorno, é determinar a expressão do fator de integração, i.e., obter

$$\exp\left(\int \phi(t) dt\right). \quad (\text{B.19})$$

Da equação B.12 ,

$$\exp\left(\int \phi(t) dt\right) = \exp\left(\int (\phi(t)) dt\right), \quad (\text{B.20})$$

$$\exp\left(\int \phi(t) dt\right) = \exp\left(\int \left(\frac{G}{2\eta_\nu} - \frac{\dot{G}}{G}\right) dt\right), \quad (\text{B.21})$$

$$\exp\left(\int \phi(t) dt\right) = \exp\left(\int \frac{G}{2\eta_\nu} dt\right) \exp\left(-\int \frac{\dot{G}}{G} dt\right) \quad (\text{B.22})$$

e, utilizando a definição do módulo de cisalhamento,

$$G = G_0 \exp(m\lambda^{-1}), \quad (\text{B.23})$$

então,

$$\dot{G} = \overline{G_0 \exp(m\lambda^{-1})} \quad (\text{B.24})$$

$$\dot{G} = G_0 \overline{\exp(m\lambda^{-1})} = G_0 \frac{\partial \exp(m\lambda^{-1})}{\partial m\lambda^{-1}} \frac{\partial m\lambda^{-1}}{\partial \lambda} \dot{\lambda}, \quad (\text{B.25})$$

$$\dot{G} = G_0 \exp(m\lambda^{-1}) m(-1)\lambda^{-2} \dot{\lambda}, \quad (\text{B.26})$$

$$\dot{G} = G_0 \exp(m\lambda^{-1}) (-m)\lambda^{-2} \dot{\lambda} = G \frac{-m}{\lambda^2} \dot{\lambda}, \quad (\text{B.27})$$

e portanto,

$$\frac{\dot{G}}{G} = -\frac{m}{\lambda^2} \dot{\lambda}. \quad (\text{B.28})$$

Nota-se, também, que

$$-\int \frac{\dot{G}}{G} dt = -\int -\frac{m}{\lambda^2} \dot{\lambda} dt = \int \frac{m}{\lambda^2} d\lambda = m \int \lambda^{-2} d\lambda, \quad (\text{B.29})$$

$$-\int \frac{\dot{G}}{G} dt = \frac{m\lambda(t)^{-1}}{-1} = -\frac{m}{\lambda(t)} \quad (\text{B.30})$$

e

$$\exp\left(-\int \frac{\dot{G}}{G} dt\right) = \exp\left(-\frac{m}{\lambda(t)}\right), \quad (\text{B.31})$$

que, a partir da definição B.23, resulta em

$$\exp\left(-\int \frac{\dot{G}}{G} dt\right) = \exp\left(-\frac{m}{\lambda(t)}\right) = \frac{1}{\exp\left(\frac{m}{\lambda(t)}\right)} = \frac{1}{\frac{G}{G_0}} = \frac{G_0}{G}. \quad (\text{B.32})$$

Definindo

$$\chi = \exp\left(\int \frac{G}{2\eta_\nu} dt\right) \quad (\text{B.33})$$

e inserindo B.32 em (B.22), obtém-se

$$\exp\left(\int \phi(t) dt\right) = \exp\left(\int \frac{G}{2\eta_\nu} dt\right) \frac{G_0}{G} = \frac{\chi G_0}{G} \quad (\text{B.34})$$

A partir da definição B.33

$$\dot{\chi} = \overline{\left(\int \frac{G}{2\eta_\nu} dt\right)} = \exp\left(\int \frac{G}{2\eta_\nu} dt\right) \left[\overline{\left(\int \frac{G}{2\eta_\nu} dt\right) \ln \exp(1)}\right], \quad (\text{B.35})$$

$$\dot{\chi} = \exp\left(\int \frac{G}{2\eta_\nu} dt\right) \overline{\left(\int \frac{G}{2\eta_\nu} dt\right)} = \exp\left(\int \frac{G}{2\eta_\nu} dt\right) \frac{G}{2\eta_\nu} \quad (\text{B.36})$$

$$\dot{\chi} = \frac{G\chi}{2\eta_\nu}. \quad (\text{B.37})$$

B.1.3 Obtendo a tensão inicial

Substituindo a equação B.34 na equação B.17,

$$\tau = \frac{\int \exp\left(\int \phi(t) dt\right) \psi(t) dt}{\exp\left(\int \phi(t) dt\right)} + \frac{C_{cc}}{\exp\left(\int \phi(t) dt\right)}, \quad (\text{B.38})$$

$$\tau = \frac{\int \frac{\chi G_0}{G} \psi(t) dt}{\frac{\chi G_0}{G}} + \frac{C}{\frac{\chi G_0}{G}}, \quad (\text{B.39})$$

$$\tau = \frac{G_0}{G_0} \frac{\int \frac{\chi \psi(t)}{G} dt}{\frac{\chi}{G_0}} + \frac{C}{G_0} \frac{G}{\chi}. \quad (\text{B.40})$$

Definindo,

$$C'_{cc} = \frac{C_{cc}}{G_0}, \quad (\text{B.41})$$

da equação B.1.3, obtém-se

$$\tau = \frac{G}{\chi} \int \frac{\chi \psi(t)}{G} dt + C'_{cc} \frac{G}{\chi}, \quad (\text{B.42})$$

$$\tau = \frac{G}{\chi} \left[\int \frac{\chi \psi(t)}{G} dt + C'_{cc} \right] \quad (\text{B.43})$$

$$\frac{\chi}{G}\tau = \int \frac{\chi\psi(t)}{G} dt + C'_{cc} \quad (\text{B.44})$$

Inserindo a definição B.12,

$$\frac{\chi}{G}\tau = \int \frac{\chi}{G} \left[\frac{G}{2\eta_\nu} \left(2\eta_\nu\dot{\gamma} + 2\eta_\mu\dot{\gamma} + 2\eta_\nu \left(\frac{2\dot{\eta}_\mu}{G}\dot{\gamma} \right) \right) \right] dt + C' \quad (\text{B.45})$$

$$\frac{\chi}{G}\tau = \int \left[\frac{\chi}{2\eta_\nu} \left(2\eta_\nu\dot{\gamma} + 2\eta_\mu\dot{\gamma} + 2\eta_\nu \left(\frac{2\dot{\eta}_\mu}{G}\dot{\gamma} \right) \right) \right] dt + C' \quad (\text{B.46})$$

$$\frac{\chi}{G}\tau = \int \left(\frac{\chi}{2\eta_\nu} 2\eta_\nu\dot{\gamma} + \frac{\chi}{2\eta_\nu} 2\eta_\mu\dot{\gamma} + \frac{\chi}{2\eta_\nu} 2\eta_\nu \left(\frac{2\dot{\eta}_\mu}{G}\dot{\gamma} \right) \right) dt + C' \quad (\text{B.47})$$

$$\frac{\chi}{G}\tau = \int \left(\chi\dot{\gamma} + \frac{\eta_\mu}{\eta_\nu} \chi\dot{\gamma} + \chi \left(\frac{2\dot{\eta}_\mu}{G}\dot{\gamma} \right) \right) dt + C' \quad (\text{B.48})$$

$$\frac{\chi}{G}\tau = \int \chi\dot{\gamma} dt + \int \frac{\eta_\mu}{\eta_\nu} \chi\dot{\gamma} dt + \int \chi \left(\frac{2\dot{\eta}_\mu}{G}\dot{\gamma} \right) dt + C' \quad (\text{B.49})$$

Entretanto, utilizando a integração por partes

$$\int \chi \left(\frac{2\dot{\eta}_\mu}{G}\dot{\gamma} \right) dt = \chi \frac{2\eta_\mu\dot{\gamma}}{G} - \int \dot{\chi} \frac{2\eta_\mu\dot{\gamma}}{G} dt \quad (\text{B.50})$$

em que, utilizando o resultado da equação B.37, é obtido

$$\int \chi \left(\frac{2\dot{\eta}_\mu}{G}\dot{\gamma} \right) dt = \chi \frac{2\eta_\mu\dot{\gamma}}{G} - \int \frac{G\chi}{2\eta_\nu} \frac{2\eta_\mu\dot{\gamma}}{G} dt \quad (\text{B.51})$$

$$\int \chi \left(\frac{2\dot{\eta}_\mu}{G}\dot{\gamma} \right) dt = \chi \frac{2\eta_\mu\dot{\gamma}}{G} - \int \frac{\eta_\mu}{\eta_\nu} \chi\dot{\gamma} dt \quad (\text{B.52})$$

e, utilizando este resultado na equação (B.49), têm-se que

$$\frac{\chi}{G}\tau = \int \chi\dot{\gamma} dt + \int \frac{\eta_\mu}{\eta_\nu} \chi\dot{\gamma} dt + \chi \frac{2\eta_\mu\dot{\gamma}}{G} - \int \frac{\eta_\mu}{\eta_\nu} \chi\dot{\gamma} dt + C' \quad (\text{B.53})$$

$$\frac{\chi}{G}\tau = \int \chi\dot{\gamma} dt + \chi \frac{2\eta_\mu\dot{\gamma}}{G} + C' \quad (\text{B.54})$$

e finalmente, a expressão para a tensão τ é obtida,

$$\tau = \frac{\int \chi\dot{\gamma} dt + \chi \frac{2\eta_\mu\dot{\gamma}}{G} + C'}{\frac{\chi}{G}} \quad (\text{B.55})$$

$$\tau = \frac{G}{\chi} \int \chi\dot{\gamma} dt + \frac{G}{\chi} \chi \frac{2\eta_\mu\dot{\gamma}}{G} + \frac{G}{\chi} C' \quad (\text{B.56})$$

$$\tau = \frac{G}{\chi} \int \chi \dot{\gamma} dt + 2\eta_{\mu} \dot{\gamma} + \frac{G}{\chi} C' \quad (\text{B.57})$$

$$\tau = \frac{G}{\chi} \left[\int \chi \dot{\gamma} dt + C' \right] + 2\eta_{\mu} \dot{\gamma}. \quad (\text{B.58})$$

Quando não há aplicação de taxa de deformação, i.e., no instante $t = 0$, $\dot{\gamma} = 0$ e é suficiente admitir que $\tau = 0$. Portanto,

$$\chi_0 = \exp \left(\int_0^0 \frac{G}{2\eta_{\nu}} dt \right) = 1, \quad (\text{B.59})$$

onde χ_0 é o fator χ para $t = 0$. Conclui-se que $C'_{cc} = 0$. A expressão para tensão é portanto,

$$\tau = \frac{G}{\chi} \int \chi \dot{\gamma} dt + 2\eta_{\mu} \dot{\gamma}. \quad (\text{B.60})$$

Utilizando o limite $t \rightarrow 0^+$, obtém-se, para $\frac{G}{2\eta_{\nu}}$ limitado,

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} (\chi) = \lim_{t \rightarrow 0^+} \left[\exp \left(\int_0^t \frac{G}{2\eta_{\nu}} dt \right) \right] = \exp \left(\int_0^0 \frac{G}{2\eta_{\nu}} dt \right) = 1, \quad (\text{B.61})$$

e

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} \left(\int \chi \dot{\gamma} dt \right) = \dot{\gamma}_{ap} \lim_{t \rightarrow 0^+} \left(\int \chi H(t) dt \right). \quad (\text{B.62})$$

Esta integral pode ser resolvida, visto que conforme $t \rightarrow 0$, $\chi = 1$ e portanto

$$\dot{\gamma}_{ap} \lim_{t \rightarrow 0^+} \left(\int \chi H(t) dt \right) = \dot{\gamma}_{ap} \lim_{t \rightarrow 0^+} \left(\int H(t) dt \right) = \dot{\gamma}_{ap} \lim_{t \rightarrow 0^+} (-t) = 0 \quad (\text{B.63})$$

resultando em

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} (\tau) = 2\eta_{\mu 0} \dot{\gamma}_{ap}, \quad (\text{B.64})$$

onde $\eta_{\mu 0} = \eta_{\mu}(t = 0) = \eta_0 \exp \alpha_2$.

B.2 Teste de tensão constante

Considera-se agora o teste de tensão constante. Novamente, a equação constitutiva é reescrita e

$$\frac{2\eta_{\nu}}{G} \dot{\tau} + \left(1 - \frac{2\eta_{\nu} \dot{G}}{G^2} \right) \tau = \left[2\eta_{\nu} + 2 \left(1 - \frac{2\eta_{\nu} \dot{G}}{G^2} \right) \eta_{\mu} + \frac{4\eta_{\nu} \eta_{\mu}}{G} \right] \dot{\gamma} + \frac{4\eta_{\nu} \eta_{\mu}}{G} \ddot{\gamma} \quad (\text{B.65})$$

$$2\eta_{\nu} \left(\frac{\dot{\tau}}{G} - \frac{\dot{G}}{G^2} \tau \right) + \tau = (2\eta_{\nu} + 2\eta_{\mu}) \dot{\gamma} + 2\eta_{\nu} \frac{\dot{\tau}}{G} \dot{\gamma} \quad (\text{B.66})$$

$$2\eta_{\nu} \frac{\dot{\tau}}{G} + \tau = (2\eta_{\nu} + 2\eta_{\mu}) \dot{\gamma} + 2\eta_{\nu} \frac{\dot{\tau}}{G} \dot{\gamma}. \quad (\text{B.67})$$

$$2\eta_\nu \frac{\dot{\tau}}{G} + \tau = \frac{(2\eta_\nu + 2\eta_\mu)}{\frac{2\eta_\mu}{G}} \frac{2\eta_\mu}{G} \dot{\gamma} + 2\eta_\nu \frac{\dot{2\eta_\mu}}{G} \dot{\gamma} \quad (\text{B.68})$$

$$\frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{2\eta_\nu} = \frac{G(2\eta_\nu + 2\eta_\mu)}{4\eta_\mu\eta_\nu} \frac{2\eta_\mu}{G} \dot{\gamma} + \frac{\dot{2\eta_\mu}}{G} \dot{\gamma} \quad (\text{B.69})$$

Definindo

$$\frac{2\eta_\mu}{G} \dot{\gamma} \equiv \varrho, \quad (\text{B.70})$$

obtém-se

$$\frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{2\eta_\nu} = \frac{G(2\eta_\nu + 2\eta_\mu)}{4\eta_\mu\eta_\nu} \varrho + \dot{\varrho}. \quad (\text{B.71})$$

Outras duas definições são feitas:

$$\frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{2\eta_\nu} \equiv \psi'(t); \quad (\text{B.72})$$

e

$$\frac{G(2\eta_\nu + 2\eta_\mu)}{4\eta_\mu\eta_\nu} \equiv \phi'(t). \quad (\text{B.73})$$

e, analogamente ao que foi obtido para o teste de taxa de deformação,

$$\psi'(t) = \phi'(t)\varrho + \dot{\varrho} \quad (\text{B.74})$$

e, portanto,

$$\varrho = \frac{\int \exp\left(\int \phi'(t) dt\right) \psi'(t) dt}{\exp\left(\int \phi'(t) dt\right)} + \frac{C_{cc1}}{\exp\left(\int \phi'(t) dt\right)}. \quad (\text{B.75})$$

Define-se, novamente, que

$$\chi' = \exp\left(\int \phi'(t) dt\right) \quad (\text{B.76})$$

e, utilizando as mesmas considerações anteriormente consideradas, a constante $C_{cc1} = 0$.

Portanto,

$$\varrho = \frac{\int \chi' \psi'(t) dt}{\chi'} = \frac{\int \chi' \left(\frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{2\eta_\nu}\right) dt}{\chi'} = \frac{\int \chi' \frac{\dot{\tau}}{G} dt}{\chi'} + \frac{\int \chi' \frac{\tau}{2\eta_\nu} dt}{\chi'}. \quad (\text{B.77})$$

Integrando por partes,

$$\varrho = \frac{\chi' \frac{\tau}{2\eta_\nu} - \int \dot{\chi}' \frac{\tau}{2\eta_\nu} dt}{\chi'} + \frac{\int \chi' \frac{\tau}{2\eta_\nu} dt}{\chi'} \quad (\text{B.78})$$

$$\varrho = \frac{\tau}{G} - \frac{\int \dot{\chi}' \frac{\tau}{G} dt}{\chi'} + \frac{\int \chi' \frac{\tau}{2\eta_\nu} dt}{\chi'}. \quad (\text{B.79})$$

A partir da definição B.76, pode-se determinar, de maneira similar àquela utilizada para χ , a derivada temporal de χ'

$$\dot{\chi}' = \frac{G(2\eta_\nu + 2\eta_\mu)}{4\eta_\mu\eta_\nu} \chi', \quad (\text{B.80})$$

e portanto,

$$\varrho = \frac{\tau}{G} - \frac{\int \left(\frac{G(2\eta_\nu + 2\eta_\mu)}{4\eta_\mu\eta_\nu} \chi' \right) \frac{\tau}{G} dt}{\chi'} + \frac{\int \chi' \frac{\tau}{2\eta_\nu} dt}{\chi'}. \quad (\text{B.81})$$

$$\varrho = \frac{\tau}{G} + \frac{\int \left(\frac{1}{2\eta_\nu} - \frac{(2\eta_\nu + 2\eta_\mu)}{4\eta_\mu\eta_\nu} \right) \tau \chi' dt}{\chi'} \quad (\text{B.82})$$

$$\varrho = \frac{\tau}{G} - \frac{\int \frac{\tau \chi'}{2\eta_\mu} dt}{\chi'} \quad (\text{B.83})$$

$$\varrho = \frac{\tau}{G} - \tau \frac{\int \frac{\chi'}{2\eta_\mu} dt}{\chi'} + \frac{\int \dot{\tau} \left(\int \frac{\chi'}{2\eta_\mu} dt \right) dt}{\chi'}. \quad (\text{B.84})$$

A definição da função degrau unitário ($H(t)$) é

$$\frac{dH(t)}{dt} = \delta(t), \quad (\text{B.85})$$

onde $\delta(t)$ é o delta de Dirac. A definição de $\delta(t)$ pode ser enunciada como: para qualquer função $f(t)$ e um pequeno valor $\epsilon > 0$,

$$\int_{a-\epsilon}^{a+\epsilon} f(t) \delta(t-a) dt = f(a). \quad (\text{B.86})$$

Como consequência,

$$\int_{-\epsilon}^{\epsilon} f(t) \delta(t) dt = f(0). \quad (\text{B.87})$$

Quando impõe-se um teste de tensão em $t \rightarrow 0_+$, a expressão para tensão τ é

$$\tau = H(t) \tau_{ap}, \quad (\text{B.88})$$

e portanto, utilizando as equações B.85, B.87 e B.88 em B.84, obtém-se

$$\varrho = \frac{H(t) \tau_{ap}}{G} - H(t) \tau_{ap} \frac{\int \frac{\chi'}{2\eta_\mu} dt}{\chi'} + \frac{\int \delta(t) \tau_{ap} \left(\int \frac{\chi'}{2\eta_\mu} dt \right) dt}{\chi'} \quad (\text{B.89})$$

$$\varrho = \frac{H(t) \tau_{ap}}{G} - H(t) \tau_{ap} \frac{\int \frac{\chi'}{2\eta_\mu} dt}{\chi'} + \tau_{ap} \frac{\int \delta(t) \left(\int \frac{\chi'}{2\eta_\mu} dt \right) dt}{\chi'} \quad (\text{B.90})$$

$$\varrho = \frac{H(t) \tau_{ap}}{G} - H(t) \tau_{ap} \frac{\int \frac{\chi'}{2\eta_\mu} dt}{\chi'} + \tau_{ap} \frac{\left(\int \frac{\chi'}{2\eta_\mu} dt \right)_{t=0}}{\chi'}. \quad (\text{B.91})$$

Tomando o limite $t \rightarrow 0^+$, $H(t) = 1$ e

$$\int \frac{\chi'}{2\eta_\mu} dt \rightarrow \left(\int \frac{\chi'}{2\eta_\mu} dt \right)_{t=0}. \quad (\text{B.92})$$

Portanto, a condição inicial é

$$\varrho_{t \rightarrow 0^+} = \frac{\tau_{ap}}{G_{t \rightarrow 0^+}}, \quad (\text{B.93})$$

i.e.,

$$\left(\frac{2\eta_\mu}{G}\dot{\gamma}\right)_{t \rightarrow 0^+} = \frac{\tau_{ap}}{G_{t \rightarrow 0^+}}, \quad (\text{B.94})$$

$$\dot{\gamma}_{t \rightarrow 0^+} = \frac{\tau_{ap}}{(2\eta_\mu)_{t \rightarrow 0^+}}, \quad (\text{B.95})$$

que pode ser reescrita, de maneira similar ao caso do teste de taxa de deformação constante:

$$\lim_{t \rightarrow 0^+}(\tau) = 2\eta_{\mu 0}\dot{\gamma}_{ap}$$

APÊNDICE C – UMA FORMA EXPLÍCITA DA TAXA TEMPORAL DA TENSÃO

A expressão para tensão obtida no Apêndice B é

$$\tau = \frac{G}{\chi} \int \chi \dot{\gamma} dt + 2\eta_{\mu} \dot{\gamma}. \quad (\text{C.1})$$

Manipulando a equação e derivando ambos os lados,

$$\tau - 2\eta_{\mu} \dot{\gamma} = \frac{G}{\chi} \int \chi \dot{\gamma} dt \quad (\text{C.2})$$

$$\frac{\chi}{G} \tau - \frac{\chi}{G} 2\eta_{\mu} \dot{\gamma} = \int \chi \dot{\gamma} dt \quad (\text{C.3})$$

$$\left(\frac{\dot{\chi}}{G} \tau \right) - \left(\frac{\dot{\chi}}{G} 2\eta_{\mu} \dot{\gamma} \right) = \chi \dot{\gamma} \quad (\text{C.4})$$

$$\left(\frac{\dot{\chi}}{G} \right) (\tau - 2\eta_{\mu} \dot{\gamma}) + \frac{\chi}{G} \left(\dot{\tau} - \overline{2\eta_{\mu} \dot{\gamma}} \right) = \chi \dot{\gamma}. \quad (\text{C.5})$$

No entanto, de alguns resultados do Apêndice B,

$$\left(\frac{\dot{\chi}}{G} \right) = \frac{\dot{\chi}}{G} + \chi \overline{G^{-1}} = \frac{\chi}{2\eta_{\nu}} - \chi \frac{\dot{G}}{G^2} \quad (\text{C.6})$$

e, da equação C.4,

$$\left(\frac{\chi}{2\eta_{\nu}} - \chi \frac{\dot{G}}{G^2} \right) (\tau - 2\eta_{\mu} \dot{\gamma}) + \frac{\chi}{G} \left(\dot{\tau} - \overline{2\eta_{\mu} \dot{\gamma}} \right) = \chi \dot{\gamma} \quad (\text{C.7})$$

$$\left(\frac{1}{2\eta_{\nu}} - \frac{\dot{G}}{G^2} \right) (\tau - 2\eta_{\mu} \dot{\gamma}) + \frac{1}{G} \left(\dot{\tau} - \overline{2\eta_{\mu} \dot{\gamma}} \right) = \dot{\gamma} \quad (\text{C.8})$$

$$\frac{1}{G} \left(\dot{\tau} - \overline{2\eta_{\mu} \dot{\gamma}} \right) = \dot{\gamma} - \left(\frac{1}{2\eta_{\nu}} - \frac{\dot{G}}{G^2} \right) (\tau - 2\eta_{\mu} \dot{\gamma}) \quad (\text{C.9})$$

$$\dot{\tau} - \overline{2\eta_{\mu} \dot{\gamma}} = G \dot{\gamma} - G \left(\frac{1}{2\eta_{\nu}} - \frac{\dot{G}}{G^2} \right) (\tau - 2\eta_{\mu} \dot{\gamma}) \quad (\text{C.10})$$

$$\dot{\tau} = \overline{2\eta_{\mu} \dot{\gamma}} + G \dot{\gamma} - G \left(\frac{1}{2\eta_{\nu}} - \frac{\dot{G}}{G^2} \right) (\tau - 2\eta_{\mu} \dot{\gamma}) \quad (\text{C.11})$$

$$\dot{\tau} = \overline{2\eta_{\mu} \dot{\gamma}} + G \dot{\gamma} - \left(\frac{G}{2\eta_{\nu}} - \frac{\dot{G}}{G} \right) (\tau - 2\eta_{\mu} \dot{\gamma}) \quad (\text{C.12})$$

$$\dot{\tau} = \overline{2\eta_\mu \dot{\gamma}} + G\dot{\gamma} + \left(\frac{\dot{G}}{G} - \frac{G}{2\eta_\nu} \right) (\tau - 2\eta_\mu \dot{\gamma}), \quad (\text{C.13})$$

equação a ser utilizada para a evolução da variável τ , utilizando o método das diferenças finitas.

APÊNDICE D – DERIVADA TEMPORAL DE SEGUNDA ORDEM DO PARÂMETRO ESTRUTURAL

A equação de taxa pode ser escrita como,

$$\varsigma \dot{\lambda} = \kappa(1 - \lambda)^\beta - (K_\psi^* \lambda^6 \ddot{\gamma} + \tau) \lambda \dot{\gamma}. \quad (D.1)$$

Supondo $\beta \neq 1$ e $\beta \neq 0$, segue-se que, a derivada temporal da parcela de construção é

$$\overline{\frac{\dot{\kappa}(1 - \lambda)^\beta}{\kappa(1 - \lambda)^\beta}} = \overline{\frac{\dot{\kappa}(1 - \lambda)^\beta}{\kappa(1 - \lambda)^\beta}} = \kappa \frac{\partial(1 - \lambda)^\beta}{\partial(1 - \lambda)} \frac{\partial(1 - \lambda)}{\partial \lambda} \dot{\lambda} = \kappa \beta (1 - \lambda)^{\beta-1} (-1) \dot{\lambda} \quad (D.2)$$

$$\overline{\frac{\dot{\kappa}(1 - \lambda)^\beta}{\kappa(1 - \lambda)^\beta}} = -\kappa \beta (1 - \lambda)^{\beta-1} \dot{\lambda}. \quad (D.3)$$

Se $\beta = 1$,

$$\overline{\frac{\dot{\kappa}(1 - \lambda)^\beta}{\kappa(1 - \lambda)^\beta}} = \overline{\frac{\dot{\kappa}(1 - \lambda)}{\kappa(1 - \lambda)}} = \overline{\frac{\dot{\kappa}}{\kappa}} = -\kappa \dot{\lambda}. \quad (D.4)$$

Se $\beta = 0$

$$\overline{\frac{\dot{\kappa}(1 - \lambda)^\beta}{\kappa(1 - \lambda)^\beta}} = 0. \quad (D.5)$$

Considera-se, para as deduções a seguir, que $\beta \neq 1$ e $\beta \neq 0$.

A derivada em relação ao tempo da parcela de quebra da microestrutura é

$$\overline{-(K_\psi^* \lambda \ddot{\gamma} + \tau) \lambda \dot{\gamma}} = -\overline{((K_\psi^* \lambda \ddot{\gamma} + \tau) \lambda \dot{\gamma})} \quad (D.6)$$

$$= -\left[\overline{(K_\psi^* \lambda \ddot{\gamma} + \tau) \lambda \dot{\gamma}} + \overline{\lambda \dot{\gamma} (K_\psi^* \lambda \ddot{\gamma} + \tau)} \right]. \quad (D.7)$$

Para um teste de taxa de deformação constante, para os instantes de tempo $t \neq 0$, $\ddot{\gamma} = 0$, e portanto,

$$\overline{-(K_\psi^* \lambda^6 \ddot{\gamma} + \tau) \lambda \dot{\gamma}} = -\left[\dot{\tau} \lambda \dot{\gamma} + \dot{\lambda} \dot{\gamma} \tau \right]. \quad (D.8)$$

Derivando ambos os lados da equação D.1 e utilizando os resultados das equações D.3) e (D.8), tem-se que

$$\varsigma \ddot{\lambda} = \overline{\frac{\dot{\kappa}(1 - \lambda)^\beta}{\kappa(1 - \lambda)^\beta}} - \overline{(K_\psi^* \lambda \ddot{\gamma} + \tau) \lambda \dot{\gamma}} \quad (D.9)$$

$$\varsigma \ddot{\lambda} = -\kappa \beta (1 - \lambda)^{\beta-1} \dot{\lambda} - \left(\dot{\tau} \lambda \dot{\gamma} + \dot{\lambda} \dot{\gamma} \tau \right) \quad (D.10)$$

e portanto, a expressão para a derivada segunda do parâmetro estrutural é

$$\ddot{\lambda} = \frac{1}{\varsigma} \left(-\kappa \beta (1 - \lambda)^{\beta-1} \dot{\lambda} - \left(\dot{\tau} \lambda \dot{\gamma} + \dot{\lambda} \dot{\gamma} \tau \right) \right) \quad (D.11)$$

APÊNDICE E – CONSIDERANDO $\beta = 1$ PARA A DEDUÇÃO DO TEMPO DE REESTRUTURAÇÃO

Considerando $\beta = 1$ na equação 7.45 da subseção 7.4.2,

$$-\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} \frac{d(1-\lambda)}{(1-\lambda)} = -\int_{1-\lambda_0}^{1-\lambda_f} u^{-1} du = -\ln\left(\frac{1-\lambda_f}{1-\lambda_0}\right) = \frac{\kappa}{\varsigma}(t_f - t_0). \quad (\text{E.1})$$

$$\ln\left(\frac{1-\lambda_f}{1-\lambda_0}\right) = -\frac{\kappa}{\varsigma}(t_f - t_0). \quad (\text{E.2})$$

$$\left(\frac{1-\lambda_f}{1-\lambda_0}\right) = \exp\left(-\frac{\kappa(t_f - t_0)}{\varsigma}\right). \quad (\text{E.3})$$

Portanto, para $\lambda_f = 1$, $t_f \rightarrow \infty$.

APÊNDICE F – DERIVADA TEMPORAL DA TAXA DE DEFORMAÇÃO

Tem-se como propósito neste apêndice, encontrar uma expressão para $\dot{\gamma}$, em que se possa isolar esta variável das outras. A equação constitutiva é

$$\frac{2\eta_\nu}{G}\dot{\tau} + \left(1 - \frac{2\eta_\nu\dot{G}}{G^2}\right)\tau = \left[2\eta_\nu + 2\left(1 - \frac{2\eta_\nu\dot{G}}{G^2}\right)\eta_\mu + \frac{4\eta_\nu\dot{\eta}_\mu}{G}\right]\dot{\gamma} + \frac{4\eta_\nu\eta_\mu}{G}\ddot{\gamma} \quad (\text{F.1})$$

e a equação de taxa

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\varsigma} (\kappa(1 - \lambda)^\beta - (K_\psi^* \lambda^6 \dot{\gamma} + \tau) \lambda \dot{\gamma}) \quad (\text{F.2})$$

Manipula-se a equação constitutiva,

$$\frac{2\eta_\nu}{G}\dot{\tau} + \tau - (2\eta_\nu + 2\eta_\mu)\dot{\gamma} = \frac{2\eta_\nu\dot{G}}{G^2}\tau + \left(-\frac{4\eta_\mu\eta_\nu\dot{G}}{G^2} + \frac{4\eta_\nu\dot{\eta}_\mu}{G}\right)\dot{\gamma} + \frac{4\eta_\nu\eta_\mu}{G}\ddot{\gamma}, \quad (\text{F.3})$$

e define-se a função auxiliar $\omega(t)$ como

$$\omega(t) = \frac{2\eta_\nu}{G}\dot{\tau} + \tau - (2\eta_\nu + 2\eta_\mu)\dot{\gamma}, \quad (\text{F.4})$$

e desta forma, a equação (F.1), pode ser escrita como

$$\omega(t) = \frac{2\eta_\nu\dot{G}}{G^2}\tau + \left(-\frac{4\eta_\mu\eta_\nu\dot{G}}{G^2} + \frac{4\eta_\nu\dot{\eta}_\mu}{G}\right)\dot{\gamma} + \frac{4\eta_\nu\eta_\mu}{G}\ddot{\gamma}, \quad (\text{F.5})$$

Utilizando a notação

$$\frac{\partial(\cdot)}{\partial\lambda} = (\cdot)', \quad (\text{F.6})$$

e, a partir da regra da cadeia, a equação (F.1) é reescrita como

$$\omega(t) = \xi(t)\dot{\lambda} + \frac{4\eta_\nu\eta_\mu}{G}\ddot{\gamma} \quad (\text{F.7})$$

onde

$$\xi(t) = \frac{2\eta_\nu G'}{G^2}\tau + \left(\frac{4\eta_\nu\eta'_\mu}{G} - \frac{4\eta_\mu\eta_\nu G'}{G^2}\right)\dot{\gamma}. \quad (\text{F.8})$$

A equação de taxa é reescrita de maneira mais simples

$$\dot{\lambda} = cp(\lambda) - \frac{K_\psi^* \lambda^7 \dot{\gamma}}{\varsigma} - \frac{\tau \lambda \dot{\gamma}}{\varsigma} \quad (\text{F.9})$$

ou

$$\dot{\lambda} = \hat{c}p(\lambda) - v\dot{\gamma} \quad (\text{F.10})$$

onde

$$v = \frac{K_{\psi}^* \lambda^{\tau} \dot{\gamma}}{\varsigma}, \quad (\text{F.11})$$

$$\hat{c}p(\lambda) = cp(\lambda) - \frac{\tau \lambda \dot{\gamma}}{\varsigma} \quad (\text{F.12})$$

e a parcela de construção, $cp(\lambda)$, é

$$cp(\lambda) = \frac{\kappa}{\varsigma} (1 - \lambda)^{\beta}. \quad (\text{F.13})$$

Substituindo, da equação de taxa F, $\dot{\lambda}$ na equação F.7,

$$\omega(t) = \xi(t) \hat{c}p(\lambda) - \xi(t) v \ddot{\gamma} + \frac{4\eta_{\nu} \eta_{\mu}}{G} \ddot{\gamma} \quad (\text{F.14})$$

$$\omega(t) - \xi(t) \hat{c}p(\lambda) = \left(\frac{4\eta_{\nu} \eta_{\mu}}{G} - \xi(t) v \right) \ddot{\gamma} \quad (\text{F.15})$$

e portanto, a derivada da taxa de deformação é obtida:

$$\ddot{\gamma} = \frac{\omega(t) - \xi(t) \hat{c}p(\lambda)}{\frac{4\eta_{\nu} \eta_{\mu}}{G} - \xi(t) v}. \quad (\text{F.16})$$