

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

RUBENS ROSARIO FERNANDES

**RELAÇÃO ENTRE O LIMITE DE VISCOELASTICIDADE LINEAR E
O LIMITE DE ESCOAMENTO DE UM MATERIAL
ELASTOVISCOPLÁSTICO**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2016

RUBENS ROSARIO FERNANDES

**RELAÇÃO ENTRE O LIMITE DE VISCOELASTICIDADE LINEAR E
O LIMITE DE ESCOAMENTO DE UM MATERIAL
ELASTOVISCOPLÁSTICO**

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

Orientador: Prof. Dr. Admilson T. Franco

Coorientador: Prof. Cezar O. R. Negrão, PhD.

CURITIBA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

F363r Fernandes, Rubens Rosário
2016 Relação entre o limite de viscoelasticidade linear
 e o limite de escoamento de um material elastoviscoelástico
 / Rubens Rosario Fernandes.-- 2016.
 120 f.: il.; 30 cm

 Texto em português, com resumo em inglês.

 Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica e de Materiais. Área de Concentração: Engenharia
Térmica. Curitiba, 2016.

 Bibliografia: p. 88-100.

 1. Engenharia mecânica - Dissertações. 2. Material
Elastoviscoelástico. 3. Escoamento - Limites. 4.
Viscoelasticidade. I. Franco, Admilson Teixeira - orient.
II. Negrão, Cezar Otaviano Ribeiro - coorient. III.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.
IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 620.1

TERMO DE APROVAÇÃO

Rubens Rosario Fernandes

RELAÇÃO ENTRE O LIMITE DE VISCOELASTICIDADE LINEAR E O LIMITE DE ESCOAMENTO DE UM MATERIAL ELASTOVISCOPLÁSTICO

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Engenharia Térmica, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

Prof. Paulo César Borges, Dr.

Coordenador do Programa

Banca Examinadora

Prof. Admilson Teixeira Franco, Dr.

UTFPR - orientador

Prof. Edson José Soares, Dr.

UFES

Hilbeth Azikri Parente de Deus, Dr.

UTFPR

Prof. Charles Windson Isidoro Haminiuk, Dr.

UTFPR

Curitiba, 26 de Agosto de 2016

Em memória de minha amada avó Antônia,
que me ensinou que a forma mais pura da
sabedoria é aquela que vem acompanhada da
humildade.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, o grande Criador. A ciência é a busca incessante pelas respostas a respeito do universo que nos cerca, e cada nova descoberta científica representa um avanço rumo à compreensão das perfeitas leis que regem a Criação.

Também agradeço à minha querida avó Antônia, que se juntou ao Criador enquanto eu estava trabalhando na minha dissertação. Durante meu mestrado, tive o privilégio de poder cuidar de minha avó quando ela ficou doente, e assim tive a oportunidade de retribuir um pouco de todo o carinho que ela teve por mim ao longo da vida. Dentre todos os desafios que enfrentei nesses últimos dois anos, o maior deles foi acompanhar o sofrimento dela sem poder evitá-lo. Minha avó me ensinou, com seu doce e simples exemplo de vida, a ser mais humilde e a demonstrar mais amor pelos que me cercam. Sua sabedoria ecoará em meu coração para sempre, e tenho certeza de que um dia nos veremos novamente.

Agradeço aos meus pais, que sempre me incentivaram a lutar pelos meus sonhos e demonstraram amor, paciência e companheirismo para celebrar minhas vitórias e superar meus fracassos. Também agradeço ao meu irmão César, que me ensina todos os dias a respeitar as opiniões dos que me cercam e a superar meus preconceitos.

Agradeço à minha amada Gabriela pelo amor, carinho, companheirismo, cuidado e amizade. Com ela, aprendi que a vida pode ser mais feliz ao lado de quem amamos. Agradeço à paciência que a Gabi teve durante o meu mestrado, pelos fins de semana que passamos estudando juntos e pelo apoio nos momentos difíceis pelos quais passei ao longo desses últimos dois anos.

Quero também expressar minha gratidão pelos meus orientadores, prof. Admilson Franco e prof. Cezar Negrão, que acreditam em mim e me deram tantas oportunidades ao longo de minha trajetória na UTFPR. Agradeço pela coragem que tiveram em redirecionar meu trabalho, mesmo quando eu estava relutante em mudar o tema de minha dissertação. Agradeço pela paciência que tiveram comigo durante as reuniões de orientação e durante a leitura do trabalho. Quando olho para eles não enxergo apenas professores, mas também homens sábios, corretos e meus principais mentores nos últimos anos. Também agradeço a contribuição do professor Giuseppe Pintaúde, que me auxiliou na discussão sobre o limite de linearidade de curvas. Finalmente, agradeço ao meu colega e mentor Diogo Andrade, que há tanto tempo me acompanha como coorientador e amigo. As longas reuniões que tivemos, mesmo quando ele estava ocupado com seu doutorado, foram cruciais para o desenvolvimento e conclusão desse trabalho. Além disso, seus conselhos e seu exemplo de vida me inspiram a ser um pesquisador e uma pessoa melhor a cada dia.

Agradeço aos professores da banca, Edson Soares, Charles Haminiuk e Hilbeth Azikri, pela disposição e gentileza em revisar e avaliar minha dissertação. Estou ávido para ouvir suas valorosas contribuições e assim melhorar a qualidade desse trabalho.

Sou grato aos meus amigos Carlos “Gaúcho”, Arturo, Celso, Vinícius Poletto, Alan, Júlio, Vinícius “Cabelo”, Gabriel, Nézia, Fernando e Fausto pelos momentos felizes que tive durante o mestrado. As idas ao Bar do Espanhol com meus amigos foram cruciais para enfrentar o estresse e as dificuldades do mestrado, e espero poder continuar com essas

amizades para sempre. Agradeço especialmente ao Tainan pela sua amizade, pelas caronas e por ter me auxiliado com as programações em MatLab, e à Flávia por ter me auxiliado com a execução dos experimentos.

Também agradeço aos meus alunos Guilherme, Diane, Sílvio e Tiago. Com eles, aprendi que ensinar é infinitamente mais legal do que aprender. Também aprendi que a vida acadêmica é feita não apenas de resultados e publicações, mas também de pessoas valorosas e dedicadas que fazem a pesquisa ser prazerosa e agradável. Acompanhar a evolução de todos eles é uma das maiores satisfações que eu tive na minha vida profissional, e espero poder acompanhá-los por muito tempo.

Finalmente, agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da UTFPR pela oportunidade de formação, à CAPES e à Petrobras pelo suporte financeiro e ao Centro de Pesquisas em Reologia e Fluidos Não Newtonianos pela estrutura fornecida.

παντα ρει - Tudo passa, tudo flui.

Heráclito

RESUMO

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

O escoamento dos materiais elastoviscopoplásticos é tradicionalmente associado a duas grandezas críticas que precisam ser superadas para que o material se desestruture sob cisalhamento: a tensão e a deformação limites de escoamento, que definem o ponto limite de escoamento do material. Além disso, a natureza viscoelástica desses materiais dá origem a outra transição induzida pelo cisalhamento: a transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear. Esse trabalho tem por objetivo fornecer evidências experimentais que esclareçam a relação entre essas duas transições em um material elastoviscopoplástico comercial, um gel de cabelo, testado em reômetros rotacionais. Foi observado que o material passa do regime de viscoelasticidade linear para o não linear a tensões e deformações menores do que as tensões e deformações críticas que são normalmente associadas ao limite de escoamento em experimentos de patamares de taxas de deformação, de fluência e em varreduras oscilatórias de amplitude de tensões. Além disso, notou-se que os métodos propostos na literatura para caracterizar o limite de escoamento forneceram valores de tensões e deformações limite de escoamento que variam muito de um teste para outro e de acordo com o tempo característico de cada experimento. As grandezas propostas para caracterizar o limite de viscoelasticidade linear, por sua vez, apresentaram variações menores não somente entre os diferentes tipos de experimentos realizados, mas também entre as condições experimentais avaliadas para cada tipo de experimento. Finalmente, observou-se que o limite de viscoelasticidade linear avaliado com os três diferentes tipos de experimentos é da mesma ordem de grandeza do limite de reversibilidade de deformação observado em testes de recuperação. Dessa forma, pode-se deduzir que deformações irreversíveis passam a ser observadas acima do limite de viscoelasticidade linear, que dessa forma pode ser compreendido como uma estimativa do limite de escoamento do material.

Palavras-chave: Material elastoviscopoplástico, limite de escoamento, limite de viscoelasticidade linear, escoamento.

ABSTRACT

FERNANDES, Rubens Rosario. The role of the linear-to-nonlinear viscoelastic transition on the yielding of an elastoviscoplastic material. 2016. 104 f. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

The yielding of elastoviscoplastic materials is usually associated to two critical quantities that must be surpassed for the material's breakdown: the yield stress and the yield strain, which define the material's yield point. Furthermore, the viscoelastic nature of these materials gives rise to another transition induced by shearing, from the linear to the non-linear viscoelastic range. This work aims to elucidate the role of the linear-to-nonlinear transition on the yielding of a commercial elastoviscoplastic material, a hair gel, in rotational rheometers. The material was observed to leave the linear viscoelastic region at critical stresses and strains smaller than those associated to the yield point in constant shear rate, creep and oscillatory stress amplitude sweeps experiments. Besides that, the methods proposed in literature to characterize the yield point led to yield stresses and strains that varied significantly among the types of experiments and among the characteristic time-scales of each one of the experiments performed. The critical quantities that define the linear viscoelastic limit, on the other hand, showed a smaller variation not only with the types of experiments performed, but also with the different time scales of each one of the experiments performed. Finally, the linear viscoelastic limit evaluated through the shear rate, creep and oscillatory stress amplitude sweeps tests was in the same order of magnitude of the strain reversibility limit measured in recovery experiments. Therefore, one can deduce that irreversible deformations start to take place above the linear viscoelastic limit, which can thus be understood as an alternative measure of the yield point for elastoviscoplastic materials.

Key-words: Elastoviscoplastic material, yield point, linear viscoelastic limit, yielding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação de uma quantidade de fluido contida entre duas placas paralelas com área A separadas pela altura h.....	7
Figura 2.2 - Representação esquemática das curvas de escoamento de fluidos newtonianos e de fluidos newtonianos generalizados.....	10
Figura 2.3 - Diagrama de Pipkin	13
Figura 2.4- Respostas de diferentes tipos de materiais sujeitos a uma deformação cisalhante ao longo do tempo (a): sólido elástico (b), fluido newtoniano (c) e materiais viscoelásticos (d).....	15
Figura 2.5 - Representação esquemática do modelo de Maxwell.	16
Figura 4.1 - Reômetros rotacionais TA DHR-3 (a) e Haake MARS III (b).....	30
Figura 4.2 – Geometrias de medição tipo placas paralelas com paredes serrilhadas a serem utilizadas nos reômetros TA-DHR 3 (a) e Haake MARS III (b).....	31
Figura 4.3 - Formas de identificar a tensão limite de escoamento em experimentos com patamares de taxas de deformação.....	34
Figura 4.4 – Representação de um resultado típico de experimento de varredura oscilatória de tensões.	37
Figura 4.5 – Resultado de patamares de tensão de cisalhamento realizados por Coussot et al. (2002b) em uma dispersão de bentonita, exemplificando a bifurcação de viscosidades que define o limite de escoamento do material.....	39
Figura 4.6 – Resposta típica de experimento de recuperação para determinação do limite de escoamento	40
Figura 4.7 – Representação esquemática do método utilizado para variar o conjunto de dados experimentais utilizados no ajuste do modelo de Maxwell em cada iteração do algoritmo	42
Figura 4.8 – Fluxograma ilustrativo do programa de ajuste do modelo de viscoelasticidade linear de Maxwell.....	43
Figura 4.9 –Curvas de Lissajous obtidas para uma solução de alumina em ensaios oscilatórios com amplitude de tensão constante, explicitando respostas no regime de viscoelasticidade linear (a) e não linear (b).....	47
Figura 4.10 – Curvas isocrônicas de tensão e deformação construídas com testes de patamares de tensões para materiais viscoelásticos.....	49
Figura 5.1 – Curvas de escoamento obtidas com sensores do tipo placa com diferentes superfícies (a) e curva de escoamento obtida com a placa ranhurada a taxas de deformação abaixo de 1 s^{-1} e com a placa lisa a taxas de deformação acima de 1 s^{-1} ajustada pela equação de Herschel-Bulkley (b).....	52
Figura 5.2 - Curvas de viscosidade em função do tempo para testes de patamares de taxas de deformação realizados por Wagner e Meissner (1980) com um material viscoelástico (a) e realizados pelo autor com um material elastoviscoplastico, um gel de cabelo (b)	53
Figura 5.3 – Curvas de tensão de cisalhamento em função da deformação para os patamares de taxas de deformação.	55

Figura 5.4 – Resultados experimentais de viscosidade dinâmica em função da deformação para os testes de patamares de taxas de deformação (símbolos) e ajustes do modelo de Maxwell calibrados com relação ao teste de patamar de taxas com a menor taxa de deformação imposta (linhas) para as taxas de 0,001; 0,0035; 0,01; 0,0231; 0,0811; 0,152 e $0,5337 \text{ s}^{-1}$ (a) e 0,0019; 0,0066; 0,0123; 0,0433; 0,1; 0,2848 e 1 s^{-1} (b)	57
Figura 5.5 –Módulo de elasticidade obtido com o programa de múltiplos ajustes do modelo de Maxwell, G_0 , e módulo de elasticidade experimental, G, em função das deformações finais dos intervalos de ajuste para cada iteração do programa para o patamar de taxas de deformação de $0,0019 \text{ s}^{-1}$	58
Figura 5.6 – Deformações de pico e de viscoelasticidade linear (a) e tensões de pico e de viscoelasticidade linear (b) em função das taxas de deformação impostas em experimentos de patamares de taxas de deformação.....	59
Figura 5.7 - Deformação em função do tempo para ensaios de fluência múltipla	61
Figura 5.8 – Viscosidade em função da deformação (a) e deformação em função do tempo (b) para os patamares de tensões de 125,8 e 126 Pa.....	62
Figura 5.9 – Curvas de deformação em função do tempo para as bifurcações de viscosidades definidas pelos patamares de tensão de 126 e 128 Pa (a); 128 e 130 Pa (b); 130 e 140 Pa (c)	63
Figura 5.10 – Curvas isocrônicas construídas com os dados de experimentos de fluência múltipla.....	65
Figura 5.11 – Curva isocrônica de deformação em função da tensão para os experimentos de fluência múltipla após 50 s.	65
Figura 5.12 – Deformações (a) e tensões (b) críticas em função do tempo de duração dos patamares de tensões para os experimentos de fluência múltipla.....	66
Figura 5.13 – Módulos dinâmicos em função da amplitude de tensão (a) e de deformação (b) para o experimento de varredura oscilatória de amplitude de tensões com frequência de 1 Hz	67
Figura 5.14 – Tensão de cisalhamento e deformação em função do tempo para um ciclo na região não linear da varredura oscilatória de amplitude de tensões com frequência de 1 Hz (a) e a correspondente curva de Lissajous (b).....	69
Figura 5.15 – Intensidades dos diferentes harmônicos relativas à do 1º harmônico em função das frequências normalizadas (a) e reconstrução do sinal de resposta de deformações em função do tempo com os harmônicos ímpares (b)	70
Figura 5.16 – Deformações de <i>crossover</i> e de viscoelasticidade linear (a) e tensões de <i>crossover</i> e de viscoelasticidade linear (b) em função da frequência para as varreduras oscilatórias de amplitude de tensões	70
Figura 5.17 – Curvas de recuperação da deformação em função do tempo para experimentos com patamares de deformação impostos e etapas de recuperação de 10 min (a) e 30 min (b)	72
Figura 5.18 – Porcentagem da deformação recuperada em função da deformação imposta para os experimentos com tempos de recuperação de 10 e 30 min.....	73
Figura 5.19 - Curvas de recuperação da deformação em função do tempo para experimentos com patamares de tensão impostos com etapas de recuperação de 30 min.....	74

Figura 5.20 – Porcentagem da deformação recuperada em função da deformação final de cada patamar (a) e da tensão final de cada patamar (b) para os experimentos com imposição de deformações e tensões com tempo de recuperação de 30 min	75
Figura 5.21 - Representação esquemática do sólido viscoelástico de Kelvin-Voigt.....	76
Figura 5.22 – Deformações críticas (a) e tensões críticas (b) em função dos tempos característicos normalizados para os diferentes tipos de experimentos conduzidos com o gel de cabelo	78
Figura 5.23 – <i>Boxplots</i> das deformações críticas (a) e das tensões críticas (b) avaliadas por diferentes métodos.	81
Figura 5.24 – Representação qualitativa das contribuições das parcelas elástica e viscosa no comportamento reológico do material em função da solicitação por cisalhamento	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Evolução histórica do conceito de tensão limite de escoamento	22
Tabela 3.2 – Trabalhos que tratam de uma deformação limite de escoamento para diferentes materiais	24
Tabela 3.3 – Trabalhos a respeito de deformações limite de viscoelasticidade linear	28
Tabela 5.1 – Tempos característicos e equações de normalização para os diferentes tipos de experimentos conduzidos com o gel de cabelo.....	77

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Latinos

G [Pa]	Módulo de elasticidade
$G(t)$ [Pa]	Módulo de relaxação
G' [Pa]	Módulo de armazenamento
G'' [Pa]	Módulo de dissipação
G^* [Pa]	Módulo complexo
G_0 [Pa]	Módulo de elasticidade do modelo de Maxwell
I [-]	Intensidade dos harmônicos que compõe o sinal de deformações
k [Pa.s]	Índice de consistência da equação de Herschel-Bulkley
n [-]	Expoente da equação de Herschel-Bulkley ou Número de pontos
N [-]	Número total de pontos armazenados em cada ciclo em experimentos oscilatórios
p [-]	Ponto
R [m]	Raio da geometria de medição
t [s]	Tempo

Símbolos Gregos

δ [°]	Ângulo de fase em ensaios oscilatórios
$\varepsilon_{\dot{\gamma}}$ [%]	Erro percentual relativo entre taxas de deformação
ε [-]	Deformação extensional
ϕ [rad]	Ângulo de fase
γ [-]	Deformação por cisalhamento
$\hat{\gamma}$ [-]	Transformada Discreta de Fourier da deformação
γ_0 [-]	Deformação limite de escoamento
γ_c^{vl} [-]	Deformação limite de viscoelasticidade linear
$\dot{\gamma}$ [s ⁻¹]	Taxa de deformação
η [Pa.s]	Viscosidade dinâmica
μ [Pa.s]	Viscosidade newtoniana
λ [s]	Tempo de relaxação
τ [Pa]	Tensão de cisalhamento
τ_0 [Pa]	Tensão limite de escoamento (TLE)
τ_c^{vl} [Pa]	Tensão limite de viscoelasticidade linear
ω [Hz]	Frequência

Números Adimensionais

De [-]	Número de Deborah
----------	-------------------

Subscritos

0	Limite de escoamento ou grandeza avaliada a baixas taxas
a	Amplitude em ensaios oscilatórios
$ajuste$	Ajuste

<i>bv</i>	Bifurcação de viscosidades
<i>c</i>	Característico ou Limite
<i>cr</i>	Cruzamento ou <i>Crossover</i>
<i>ex</i>	Extrapolada
<i>f</i>	Final
<i>min</i>	Mínimo
<i>n</i>	Índice dos harmônicos em experimentos oscilatórios
<i>p</i>	Pico ou <i>Overshoot</i>
<i>rec</i>	Recuperado
<i>res</i>	Residual

Sobrescritos

<i>vl</i>	Viscoelasticidade linear
-----------	--------------------------

Siglas

CERNN	Centro de Pesquisas em Reologia e Fluidos Não Newtonianos
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
TLE	Tensão Limite de Escoamento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Contexto do Tema e Motivação	1
1.2	Caracterização do Problema.....	2
1.3	Objetivos.....	3
1.4	Organização do Trabalho.....	4
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
2.1	Conceitos Básicos de Reologia.....	6
2.2	Classificação Tradicional de Fluidos não Newtonianos.....	9
2.2.1	Fluidos Newtonianos Generalizados	9
2.2.2	Materiais Viscoelásticos	11
2.2.3	Fluidos Dependentes do Tempo	16
2.3	Fluidos Elastoviscopoplásticos e Dependentes do Tempo.....	17
2.4	Síntese do Capítulo	18
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	20
3.1	Critérios de Escoamento de Fluidos Estruturados.....	20
3.1.1	Tensão Limite de Escoamento.....	21
3.1.2	Deformação Limite de Escoamento.....	24
3.2	Transição entre os Regimes de Viscoelasticidade Linear e não Linear	25
3.3	Síntese do Capítulo e Contextualização do Tema em Relação ao Estado da Arte	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	Equipamentos e Materiais	30
4.2	Metodologia Experimental.....	32
4.2.1	Construção de Curvas de Escoamento.....	32
4.2.2	Patamares de Taxas de Deformação ou Reinício de Escoamento.....	33
4.2.3	Varreduras Oscilatórias de Amplitude de Tensões.....	35
4.2.4	Testes de Fluência Múltipla.....	38
4.2.5	Recuperação	39
4.3	Métodos para a determinação do limite de viscoelasticidade linear	41
4.3.1	Patamares de taxas de deformação: Ajuste de Modelo de Viscoelasticidade Linear.....	41
4.3.2	Varredura oscilatória de tensões: transformada de Fourier	44
4.3.3	Testes de fluência: construção de curvas isocrônicas	48
4.4	Síntese do Capítulo	50
5	RESULTADOS	51
5.1	Curva de Escoamento	51
5.2	Patamares de Taxas de Deformação	52
5.3	Patamares de Tensão de Cisalhamento	60
5.4	Varredura Oscilatória de Amplitude de Tensões	67
5.5	Fluência, relaxação de tensões e recuperação	71
5.6	Comparação entre as grandezas associadas ao limite de escoamento e de viscoelasticidade linear	76
5.7	Síntese e Conclusão do Capítulo.....	84
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86
6.1	Sugestões para trabalhos futuros.....	87
	REFERÊNCIAS	88
	APÊNDICE A – EFEITO DE HETEROGENEIDADES NA REOMETRIA DE FLUIDOS	
	ESTRUTURADOS	101
	A.1 Bandas de Cisalhamento e Bifurcação de Viscosidades.....	101
	A.2 Deslizamento de Amostra	102

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto do Tema e Motivação

Grande parte dos materiais com aplicações em engenharia pode ser classificada em dois grupos principais: sólidos elásticos e fluidos newtonianos. Sólidos elásticos ideais são materiais que, quando submetidos a um carregamento mecânico, absorvem toda a energia imposta e retornam à sua forma inicial quando o carregamento é removido. Além disso, os sólidos elásticos obedecem à lei de Hooke, que estabelece uma relação de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a deformação sofrida pelos sólidos. Fluidos newtonianos, por sua vez, são materiais que dissipam toda a energia imposta na forma de cisalhamento com uma viscosidade constante. Os fluidos newtonianos são descritos pela lei da viscosidade de Newton, que estabelece uma relação de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação do material. A maior parte dos estudos clássicos de mecânica do contínuo em cursos de engenharia se concentra em uma dessas duas categorias: a mecânica dos sólidos e a mecânica dos fluidos.

Entretanto, uma parcela expressiva dos materiais reais não é adequadamente descrita como fluidos newtonianos ou sólidos elásticos (Barnes et al., 1989). Esses materiais são genericamente denominados fluidos não newtonianos, e possuem diversas aplicações industriais. Exemplos típicos de fluidos não newtonianos podem ser encontrados na indústria de petróleo, como fluidos de perfuração (Coussot et al., 2002b) e petróleos parafínicos (Wardhaugh e Boger, 1991). Além desses, tintas (Mewis e Wagner, 2012), espumas (Höhler e Cohen-Addad, 2005), misturas de cimento com água (Geiker et al., 2002), cosméticos como xampus (Ober et al., 2012) e géis de cabelo (Souza Mendes et al., 2014) ou alimentos como maionese (Mason et al., 1996) e ketchup (Coussot e Gaulard, 2005) são exemplos de fluidos não newtonianos usualmente encontrados na indústria.

Algumas características reológicas dos fluidos não newtonianos com aplicação industrial, como a tensão limite de escoamento e a viscosidade, influenciam no dimensionamento das tubulações e nos equipamentos de bombeamento desses materiais. Dessa forma, a compreensão detalhada do comportamento reológico de fluidos não newtonianos é importante do ponto de vista científico e de engenharia, uma vez que permite a melhoria do processamento e transporte desses materiais.

1.2 Caracterização do Problema

São definidos como fluidos com tensão limite de escoamento ou simplesmente fluidos estruturados os materiais que apresentam uma transição de um estado sólido, majoritariamente elástico, para um estado predominantemente viscoso quando submetidos ao cisalhamento (White et al., 2008). Para caracterizar essa transição, critérios de escoamento são adotados de forma a definir se um material passará do estado elástico para o viscoso em uma determinada condição de carregamento mecânico.

Dentre os critérios de escoamento, o mais adotado na literatura é o associado à tensão limite de escoamento, τ_0 , ou TLE (Balmforth et al., 2014; Bonn et al., 2015; Papanastasiou, 1987; Seth, 1974). A TLE será mais bem discutida em sessões posteriores desse trabalho, mas pode ser definida como “a mínima tensão que deve ser aplicada para que um fluido originalmente estruturado comece a escoar” (Balmforth et al., 2014). Assim, a TLE teoricamente define um ponto característico do escoamento no qual o material se desestrutura, denominado ponto ou condição limite de escoamento (Dimitriou et al., 2013; Dinkgreve et al., 2015; Mahaut et al., 2008; Marze et al., 2009; Yan e James, 1997). A deformação observada no ponto limite de escoamento, por sua vez, é denominada deformação limite de escoamento, γ_0 , e também pode ser utilizada como um critério de escoamento (Hou, 2012; Seth, 1974; Tarcha et al., 2015; Vaart et al., 2013).

Fluidos com tensão limite de escoamento são tradicionalmente denominados viscoplásticos, pois se deformam de forma irreversível quando tensões acima da TLE são aplicadas no material. Quando tensões abaixo da TLE são aplicadas, os materiais com tensão limite de escoamento usualmente se deformam de forma reversível, se comportando como sólidos elásticos abaixo da tensão limite de escoamento (Chhabra e Richardson, 2011; Coussot et al., 2002b; Da Cruz et al., 2002; Møller et al., 2009b). Entretanto, pontos de vista alternativos foram apresentados por alguns autores na literatura. Bingham (1922) sugere que os materiais com tensão limite de escoamento não se deforma abaixo da TLE, enquanto outros trabalhos argumentam que abaixo da TLE os materiais se comportam como fluidos com elevada viscosidade (Barnes e Walters, 1985; Barnes, 1999). Entretanto, um ponto de vista alternativo tem sido apresentado por alguns autores, que afirmam que alguns fluidos com tensão limite de escoamento se comportam como materiais elastoviscoplásticos (Ewoldt et al., 2010; Frey et al., 2015; Korobko et al., 2013; Piau, 2007; Ptaszek, 2014; Saramito, 2009;

Souza Mendes et al., 2014; Souza Mendes e Thompson, 2013). De acordo com essa visão, alguns materiais com tensão limite de escoamento apresentam certo grau de dissipação viscosa mesmo abaixo da TLE, ou seja: apresentam comportamento viscoelástico – porém predominantemente elástico e reversível - abaixo da TLE, e se deformam irreversivelmente acima da TLE, com comportamento majoritariamente viscoso.

A medição da tensão limite de escoamento é um dos grandes desafios da reologia de fluidos estruturados, uma vez que não é incomum que valores distintos da TLE sejam observados para o mesmo material quando avaliado por diferentes métodos em reômetros rotacionais (Bonn et al., 2015). Por esse motivo, critérios de escoamento com menor dependência das condições e tipo de teste, como o de deformações críticas, tornam-se interessantes.

Materiais puramente viscoelásticos apresentam uma transição entre dois regimes distintos: um regime de viscoelasticidade linear, no qual o módulo de relaxação é constante, e outro não linear, no qual o módulo de relaxação do material é função da deformação (Ferry, 1980). No caso de fluidos viscoelásticos, essa transição ocorre para deformações abaixo de uma deformação limite de viscoelasticidade linear γ_c^{vl} entre 0,5 e 1 (Macosko, 1994). Curiosamente, a deformação limite de viscoelasticidade linear γ_c^{vl} relatada por Macosko (1994) é da mesma ordem de grandeza de deformações críticas para a desestruturação recentemente avaliada para materiais elastoviscoplasticos (Andrade et al., 2013; Hou, 2012; Tarcha et al., 2015). Esses autores observaram que a deformação crítica, que demarca a desestruturação do material, apresenta valores aproximadamente constantes para cada material quando avaliada por testes distintos em reômetros rotacionais. Isso indica que as deformações críticas para a desestruturação dos materiais relatadas por Andrade et al. (2016), Hou (2012) e Tarcha et al. (2015) podem ser entendidas como estimativas da deformação limite de escoamento dos materiais avaliados. Entretanto, outros trabalhos (Balvedi et al., 2015; Fernandes, 2014) relataram que essa deformação não é sempre constante – em especial em testes com controle de taxas de deformação.

1.3 Objetivos

É possível que a deformação crítica para o escoamento de materiais elastoviscoplasticos esteja relacionada à deformação limite de transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear, que foi reportada como sendo constante para um material viscoelástico

(Bird et al., 1987). Todavia, outros autores afirmam que a deformação limite de viscoelasticidade linear não é necessariamente constante para um mesmo material (Golub e Fernati, 2005; Knauss e Zhu, 2002; Riande et al., 2000; Shu et al., 2013). Adicionalmente, alguns autores assumem que a transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear indica o início do escoamento dos materiais (Marze et al., 2009; Mason et al., 1996; Mohan et al., 2013; Souza Mendes et al., 2014; Walls et al., 2003). Outros autores, entretanto, assumem que as não linearidades observadas não necessariamente definem o escoamento do material (Derec et al., 1999; Jager-Lézer et al., 1998; Lexis e Willenbacher, 2014a). Como existem pontos de vista discordantes na literatura, o presente trabalho tem por objetivo investigar a relação da transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear e o escoamento de um fluido elastoviscoplastico, de forma a compreender melhor a relação entre o limite de viscoelasticidade linear e o limite de escoamento de um fluido elastoviscoplastico.

A pesquisa foi conduzida com um gel de cabelo, que consiste em uma dispersão concentrada de Carbopol (Souza Mendes et al., 2014). Esse material apresenta características elastoviscoplasticas (Piau, 2007), de forma semelhante a outros fluidos estruturados de interesse industrial, como fluidos de perfuração e petróleos parafínicos. Dessa forma, o conhecimento detalhado do comportamento reológico do gel de cabelo servirá também como referência para estudos futuros a serem desenvolvidos pelo grupo de reologia do CERNN¹/UTFPR com materiais de composição mais complexa.

1.4 Organização do Trabalho

A dissertação está dividida em seis capítulos. No primeiro capítulo é realizada uma introdução do tema e apresentados os objetivos. No Capítulo 2 são apresentados conceitos básicos de reologia e de mecânica dos fluidos não newtonianos. Já no Capítulo 3 apresenta-se uma revisão a respeito dos dois principais critérios de escoamento para fluidos estruturados discutidos na literatura: a tensão limite de escoamento e a deformação limite de escoamento. Também é apresentada uma breve revisão sobre os trabalhos da literatura que tratam da transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear para fluidos puramente viscoelásticos e para fluidos elastoviscoplasticos. Os materiais, equipamentos e a metodologia de solução do problema são abordados no Capítulo 4, enquanto os resultados obtidos são

¹ Centro de Pesquisas em Reologia e Fluidos Não Newtonianos

apresentados e discutidos no Capítulo 5. São descritos os resultados obtidos para a avaliação do limite de escoamento e do limite de viscoelasticidade linear de um gel de cabelo, bem como a relação entre o limite de escoamento e o limite de viscoelasticidade linear. Finalmente, uma breve conclusão é apresentada no Capítulo 6. O Apêndice A introduz uma revisão a respeito de heterogeneidades na reometria de materiais estruturados: a formação de bandas de cisalhamento e o deslizamento de amostras próximo às paredes das geometrias de medição. Apesar de importante, o conhecimento desses fenômenos não é essencial para a compreensão do trabalho, e por esse motivo essa revisão é apresentada na forma de apêndice.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são identificados alguns conceitos fundamentais para o desenvolvimento do trabalho. Assim, uma breve revisão a respeito de mecânica dos fluidos não newtonianos e de reologia é introduzida, que inclui uma descrição dos principais comportamentos mecânicos observados em fluidos não newtonianos. Em seguida, as características reológicas de fluidos elastoviscoplasticos e dependentes do tempo são discutidas.

2.1 Conceitos Básicos de Reologia

A reologia é o ramo da ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria. A investigação das relações entre tensões e deformações de sólidos elásticos, fluidos newtonianos e materiais não newtonianos fazem parte do escopo da reologia. Esses materiais podem ser considerados como meios contínuos, e portanto o tensor de tensões de Cauchy $\boldsymbol{\tau}$, dado pela Equação (2.1) (Irgens, 2008), pode ser utilizado para representar o estado de tensões atuante em um elemento infinitesimal em coordenadas cartesianas.

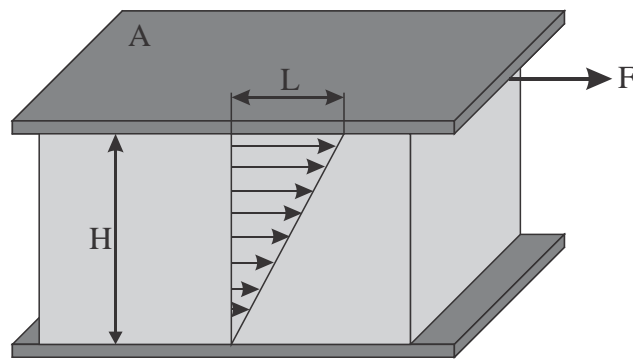
$$\boldsymbol{\tau} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

Na representação tensorial, os componentes da diagonal principal (σ_{11} , σ_{22} e σ_{33}) representam as tensões normais atuantes em cada uma das direções principais, enquanto que os demais componentes (τ_{12} , τ_{21} , τ_{13} , τ_{31} , τ_{23} e τ_{32}) representam as tensões de cisalhamento atuantes nas faces do elemento infinitesimal. O tensor taxa de deformações $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$, por sua vez, é dado em função do campo vetorial de velocidades \mathbf{v} , conforme a equação (2.2). Maiores detalhes a respeito da notação tensorial de tensões e taxas de deformação são apresentadas por Bird et al. (1987).

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^t \quad (2.2)$$

Boa parte dos experimentos em reologia são constituídos por escoamentos livres de extensão, nos quais as tensões mais significativas atuantes no material são as tensões de cisalhamento. O presente trabalho é conduzido com experimentos livres de extensão, e portanto o termo *tensão de cisalhamento*, representado por τ , será utilizado para designar os componentes cisalhantes τ_{21} e τ_{12} do tensor de tensões de Cauchy. Analogamente, o termo *taxa de deformação* $\dot{\gamma}$ será utilizado para designar os componentes $\dot{\gamma}_{12}$ e $\dot{\gamma}_{21}$ do tensor taxa de deformações.

Uma forma didática de se apresentar os conceitos básicos presentes na reologia é considerar um filme de material contido entre duas placas paralelas de área A separadas por uma altura H , conforme apresentado na Figura 2.1.



**Figura 2.1 - Representação de uma quantidade de fluido contida entre duas placas paralelas com área A separadas pela altura h .
A placa superior é movimentada de uma distância d devido à ação da força F
Fonte: A autoria própria²**

Se a placa inferior é mantida estacionária e a placa superior é submetida a uma força F que provoca um deslocamento L , então as seguintes grandezas podem ser definidas:

- i. Tensão de cisalhamento τ : força tangencial F por unidade de área A ;

$$\tau \equiv \frac{dF}{dA} \quad (2.3)$$

- ii. Deformação γ : razão entre o deslocamento L e a distância H ;

$$\gamma \equiv \frac{dL}{dH} \quad (2.4)$$

² As demais figuras e tabelas apresentadas sem indicação de fonte são de autoria própria.

iii. Taxa de deformação $\dot{\gamma}$: derivada da deformação em relação ao tempo;

$$\dot{\gamma} \equiv \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.5)$$

A definição clássica de fluido newtoniano implica uma relação de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. Essa relação é conhecida como a *lei da viscosidade de Newton*. De acordo com Bird et al. (1987), a lei de viscosidade de Newton na forma unidimensional pode ser expressa para um fluido incompressível de acordo com a Equação (2.6),

$$\tau = \mu\dot{\gamma} \quad (2.6)$$

na qual τ é o componente cisalhante do tensor de tensões de Cauchy e $\dot{\gamma}$ é o componente do tensor taxa de deformação na direção de interesse. Dessa forma, a viscosidade dinâmica μ de fluidos newtonianos é a constante de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. A água, os gases e boa parte dos óleos lubrificantes têm seus comportamentos reológicos bem descritos pela lei da viscosidade de Newton.

Sólidos elásticos ideais, por sua vez, seguem a lei de elasticidade de Hooke, Equação (2.7), que define uma relação linear entre a tensão de cisalhamento τ e a deformação γ . A constante de proporcionalidade G é denominada módulo elástico ou de elasticidade (Sadd, 2005). A maior parte dos metais à temperatura ambiente são exemplos típicos de sólidos elásticos quando submetidos a tensões moderadas e baixas.

$$\tau = G\gamma \quad (2.7)$$

2.2 Classificação Tradicional de Fluidos não Newtonianos

Os materiais que não são bem descritos pela lei de viscosidade de Newton, Equação (2.4), nem pela lei de Hooke, Equação (2.5), são denominados de ‘fluidos não newtonianos’, ou mais genericamente, de ‘materiais não newtonianos’. Na área de mecânica dos sólidos, definem-se ainda os sólidos elásticos não lineares, que são aqueles materiais que apresentam elasticidade mas que não seguem uma relação linear entre a tensão e a deformação, dada pela lei de Hooke (Bigone, 2012). Entretanto, não é usual classificar os sólidos não lineares como materiais não newtonianos, ainda que por definição eles se enquadrem nessa categoria. De acordo com Deshpande et al. (2010), os materiais não newtonianos são tradicionalmente separados em três grupos distintos:

- i. Fluidos nos quais a tensão de cisalhamento depende apenas da taxa de deformação são conhecidos pelos termos: *fluidos newtonianos generalizados, puramente viscosos, independentes do tempo* ou *inelásticos*;
- ii. Fluidos cuja viscosidade depende do tempo e do histórico de cisalhamento são chamados de *fluidos dependentes do tempo*;
- iii. Materiais que apresentam um comportamento misto entre o de um fluido viscoso e de um sólido elástico - ou seja, que sofrem efeitos de recuperação e relaxação elástica em conjunto com a dissipação viscosa - são denominados de *viscoelásticos*.

A seguir, uma revisão da classificação tradicional de fluidos não newtonianos em materiais viscoelásticos, fluidos newtonianos generalizados e fluidos dependentes do tempo é apresentada.

2.2.1 Fluidos Newtonianos Generalizados

Conforme já observado na seção 2.2, fluidos newtonianos generalizados são aqueles nos quais a tensão de cisalhamento é adequadamente descrita como função apenas da taxa de deformação. A forma da relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento diferencia o comportamento do fluido em três categorias (Deshpande et al., 2010):

- i. Fluidos pseudoplásticos;
- ii. Fluidos dilatantes;
- iii. Fluidos viscoplásticos.

Fluidos pseudoplásticos são caracterizados pelo comportamento decrescente da viscosidade aparente η com o incremento da intensidade da taxa de deformação. Em outras

palavras, esse tipo de material apresenta viscosidade elevada a baixas taxas de deformação e viscosidade baixa quando o fluido é submetido a altas taxas de deformação. Fluidos dilatantes, por sua vez, são descritos pelo crescimento da viscosidade aparente η na medida em que a taxa de deformação aumenta. Os fluidos viscoplásticos possuem uma característica peculiar: só se deformam irreversivelmente quando uma tensão mínima é superada, denominada tensão limite de escoamento, τ_0 . Os modelos tradicionais de viscoplasticidade, como as equações de Bingham e de Herschel-Bulkley, consideram que abaixo de τ_0 o material se comporta como um corpo rígido, indeformável. Entretanto, estudos recentes têm indicado que os materiais com tensão limite de escoamento comportamento elástico abaixo da tensão limite de escoamento (Coussot et al., 2002b; Da Cruz et al., 2002; Møller et al., 2009b). Apesar disso, a definição clássica de um material viscoplástico ainda leva em consideração o comportamento de corpo rígido. Assim, a Figura 2.2 apresenta esquematicamente as curvas de escoamento para fluidos newtonianos, pseudoplásticos, dilatantes e viscoplásticos, bem como a tensão limite de escoamento τ_0 , de acordo com as definições clássicas de reologia.

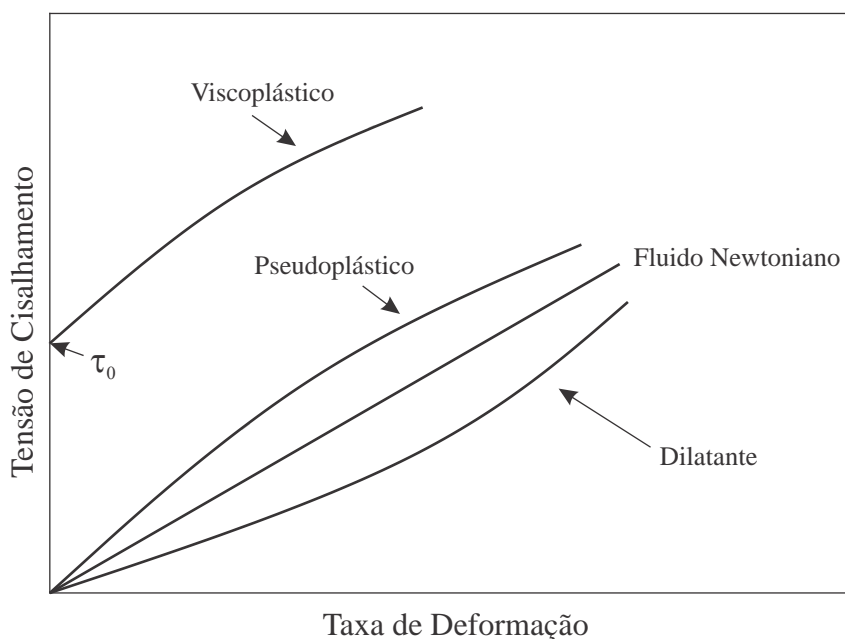


Figura 2.2 - Representação esquemática das curvas de escoamento de fluidos newtonianos e de fluidos newtonianos generalizados
 Adaptado de Deshpande et al. (2010)

É importante notar que a classificação de fluidos não newtonianos em fluidos newtonianos generalizados é uma idealização do comportamento desses materiais, e não necessariamente representa todas as características de seus comportamentos reológicos. Por exemplo, a classificação dos fluidos newtonianos generalizados normalmente leva em consideração o comportamento da viscosidade como função da taxa de deformação apenas em regime permanente. Além disso, a própria existência da tensão limite de escoamento tem sido extensivamente discutida na literatura, como será demonstrado no Capítulo 3. De qualquer forma, essa classificação é bastante útil, tanto pela sua simplicidade quanto por permitir a identificação de comportamentos distintos presentes numa infinidade de fluidos não newtonianos de interesse científico e industrial. Assim, Bird et al. (1987) recomendam que as equações que descrevem o comportamento de fluidos newtonianos generalizados sejam utilizadas em escoamentos em regime permanente, uma vez que efeitos transientes não são bem caracterizados por essas equações.

2.2.2 Materiais Viscoelásticos

Mesmo que a lei de Hooke represente com muita precisão o comportamento de vários materiais sólidos e que o comportamento de muitos fluidos viscosos seja muito bem descrito pela lei de Newton, como qualquer modelo essas definições são idealizações para representar o comportamento de materiais reais. Boa parte dos materiais não se comporta nem como sólidos elásticos nem como fluidos viscosos, mas apresenta uma resposta intermediária entre esses dois comportamentos. Esses materiais são denominados viscoelásticos.

Materiais tradicionalmente modelados como sólidos, como os metais à temperatura ambiente, apresentam comportamento viscoso em algum grau, mesmo que desprezível. De forma análoga, fluidos viscosos como a água apresentam elasticidade, ainda que essa não precise ser considerada nos problemas de engenharia (Ferry, 1980). Tendo isso em vista, Reiner (1964) definiu um dos números adimensionais mais importantes da reologia, o número de Deborah, De , expresso pela Equação (2.8). Na definição do número de Deborah, λ é o tempo de relaxação do material e t_{obs} é o tempo de observação do fenômeno em estudo (Reiner, 1964) ou o tempo característico do escoamento em análise (Bird et al., 1987).

$$De = \frac{\lambda}{t_{obs}} \quad (2.8)$$

O tempo de relaxação λ pode ser entendido como a maior constante de tempo que descreve os movimentos moleculares mais lentos do material (Bird et al., 1987). Sólidos elásticos possuem tempos de relaxação extremamente longos, enquanto fluidos viscosos possuem tempos de relaxação muito curtos. Assim, materiais nos quais $\lambda \rightarrow \infty$ levam a $De \rightarrow \infty$, e dessa forma podem ser classificados como sólidos elásticos. Analogamente, materiais nos quais $\lambda \rightarrow 0$ conduzem a $De \rightarrow 0$ e são adequadamente descritos como fluidos puramente viscosos. Entretanto, é necessário observar que a classificação de um material como sólido elástico ou como fluido viscoso depende da escala de tempo em que se observa o fenômeno. Assim, se o tempo de observação de um escoamento for da mesma ordem de grandeza do tempo de relaxação do material, o material tem uma classificação intermediária entre a de um sólido elástico e a de um fluido viscoso, ou seja: um material viscoelástico (Bird et al., 1987; Shenoy, 1999).

Assim, materiais viscoelásticos são caracterizados por números de Deborah intermediários, ou seja, que se encontram entre os limites de fluido puramente viscoso e de sólido elástico. Quando os materiais viscoelásticos são solicitados no limite de baixas deformações, a relaxação das tensões com relação às deformações impostas é linear, e tem-se o limite de viscoelasticidade linear (Macosko, 1994). Uma característica marcante do regime de viscoelasticidade linear é que os modelos de viscoelasticidade linear calibrados para um determinado tipo de experimento em reometria são capazes de prever o comportamento do material em outros tipos de carregamentos mecânico. Quando deformações maiores são impostas, a relação entre a relaxação de tensões e as deformações deixa de ser linear, e os modelos de viscoelasticidade calibrados para um tipo de experimento deixam de ser capazes de prever o comportamento do material em outros tipos de carregamento. Esse regime, a altas deformações, é conhecido como regime de viscoelasticidade não linear.

Pipkin (1972 apud Macosko, 1994) apresenta uma forma esquemática de representar os comportamentos newtoniano, elástico e viscoelásticos linear e não linear em função do número de Deborah, Figura 2.3. Esse diagrama, conhecido como Diagrama de Pipkin, é bastante útil para que se compreenda o papel do tempo de relaxação e da escala de tempo do experimento avaliado na classificação do material. O eixo vertical apresenta a deformação ou a tensão impostas ao material, enquanto o eixo horizontal ilustra o número de Deborah.

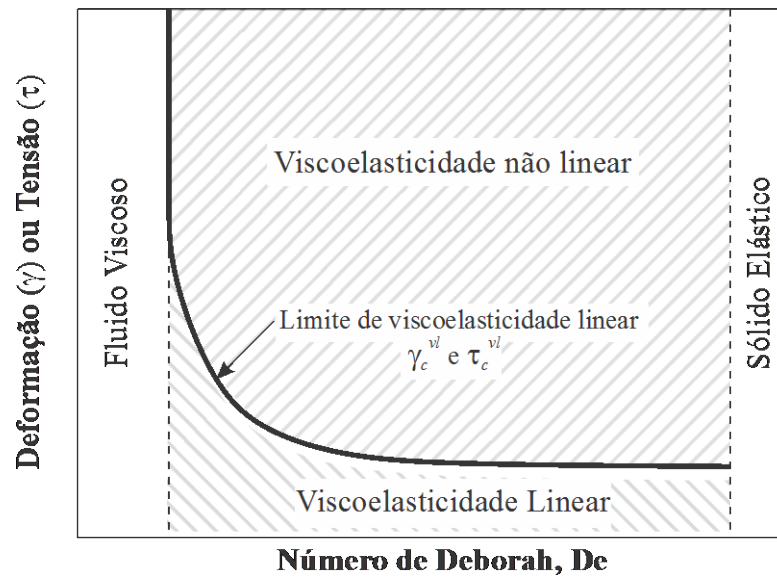


Figura 2.3 - Diagrama de Pipkin
Adaptado de Pipkin (1972 apud Macosko, 1994)

Primeiramente, observa-se na Figura 2.3 que as propriedades de fluidos viscosos e sólidos elásticos independem da intensidade do carregamento imposto. Também pode se observar que fluidos com números de Deborah intermediários apresentam comportamento viscoelástico, e que é a intensidade do carregamento mecânico que define se o material responde nos regimes de viscoelasticidade linear ou não linear. Nota-se ainda que a transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear ocorre a uma deformação e a uma tensão de cisalhamento teoricamente bem definidas para cada material viscoelástico – caracterizado pelo número de Deborah no eixo das abscissas. Essas grandezas críticas podem ser compreendidas como a deformação limite de viscoelasticidade linear, γ_c^{vl} , e a tensão limite de viscoelasticidade linear, τ_c^{vl} , uma vez que definem o limite do regime linear para cada material.

Sólidos elásticos têm o seu caráter de armazenamento descrito pelo módulo elástico G . Entretanto, materiais viscoelásticos podem ser descritos pelo módulo de relaxação $G(t)$ (Bird et al., 1987; Shenoy, 1999; Tanner, 2000), dado pela Equação (2.9)

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma} \quad \text{para } \gamma \leq \gamma_c^{vl} \quad (2.9)$$

na qual γ é a deformação cisalhante aplicada e $\tau(t)$ é a tensão de cisalhamento que o material apresenta como resposta à deformação γ ao longo do tempo t . É interessante notar que o valor do módulo de relaxação $G(t)$ depende do histórico de cisalhamento ao qual o material foi submetido, uma vez que as longas cadeias de moléculas poliméricas típicas de fluidos viscoelásticos não se acomodam instantaneamente ao carregamento imposto. Assim, os eventos mais recentes têm maior influência na resposta do material do que os eventos que ocorreram em instantes de tempo mais distantes (Bird et al., 1987).

Para pequenos intervalos de tempo, o módulo de relaxação $G(t)$ se aproxima de um valor constante e é independente da deformação γ , desde que γ seja inferior à deformação limite de transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear, γ_c^{vl} (Macosko, 1994). Nos casos em que $\gamma \leq \gamma_c^{vl}$, supõe-se que os materiais estão sendo solicitados dentro do regime de viscoelasticidade linear. Quando $\gamma > \gamma_c^{vl}$, supõe-se que o material está respondendo dentro do regime de viscoelasticidade não linear, e o módulo de relaxação passa a ser dependente da deformação do material, de forma que deve ser representado pela Equação (2.10) (Macosko, 1994).

$$G(t, \gamma) = \frac{\tau(t, \gamma)}{\gamma} \quad \text{para } \gamma > \gamma_c^{vl} \quad (2.10)$$

A Figura 2.4 ilustra as respostas de tensões ao longo do tempo de um sólido elástico linear (b), de um fluido newtoniano (c), e de um sólido e de um fluido viscoelástico (d) a um carregamento por cisalhamento imposto ao material (a). Pode-se observar na Figura 2.4 que os sólidos elásticos ideais apresentam uma resposta de tensões instantânea quando submetidos à deformação, e não apresentam nenhum tipo de relaxação de tensões. Os fluidos newtonianos, por outro lado, dissipam toda a energia imposta e apresentam relaxação completa das tensões de cisalhamento.

Um comportamento semelhante também é apresentado por outros fluidos puramente viscosos que não são necessariamente newtonianos, como os fluidos do tipo lei de potência. Fluidos viscoelásticos, por sua vez, são aqueles materiais que apresentam relaxação de tensões ao longo do tempo quando submetidos a deformações cisalhantes. Finalmente, os sólidos viscoelásticos apresentam uma relaxação parcial de tensões quando submetidos a deformações por cisalhamento. Nota-se, assim, que a diferença entre um sólido viscoelástico e um fluido viscoelástico reside na capacidade dos sólidos viscoelásticos de armazenar parcialmente a energia imposta na forma de cisalhamento em um intervalo finito de tempo.

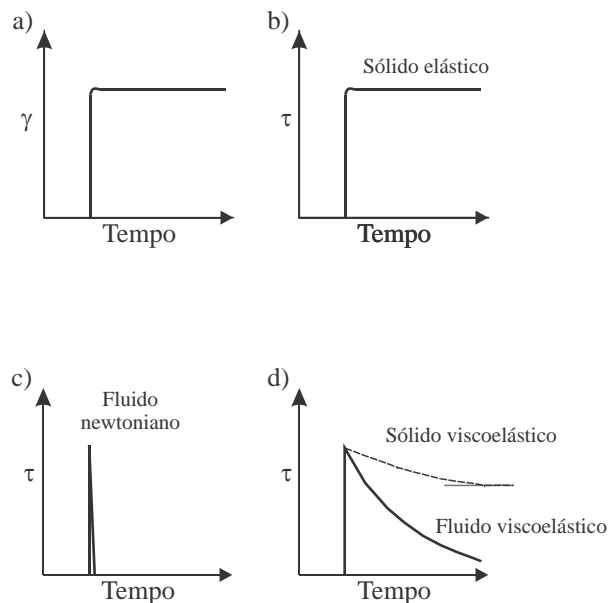


Figura 2.4- Respostas de diferentes tipos de materiais sujeitos a uma deformação cisalhante ao longo do tempo (a): sólido elástico (b), fluido newtoniano (c) e materiais viscoelásticos (d).

Adaptado de Macosko (1994)

Tanner (2000) propõe que a diferença entre sólidos e fluidos viscoelásticos reside nos tempos de relaxação desses materiais. Sólidos viscoelásticos possuem tempos de relaxação longos, mas não tão longos quanto o de sólidos elásticos. Fluidos viscoelásticos, por sua vez, apresentam tempos de relaxação curtos, mas não tão curtos quanto o de fluidos viscosos. Dessa forma, materiais viscoelásticos – sejam eles sólidos ou fluidos viscoelásticos – são, na realidade, comportamentos intermediários entre os limites de sólidos elásticos e fluidos viscosos, e é o número de Deborah do material para cada tipo de experimento que determina se ele é um sólido ou um fluido viscoelástico.

Existem diversos modelos matemáticos que procuram representar o comportamento de materiais viscoelásticos dentro do regime de viscoelasticidade linear. Dentre eles, pode-se citar o modelo de fluido viscoelástico de Maxwell, que representa o comportamento elástico do material como análogo ao caráter de armazenamento de energia de uma mola e o caráter viscoso representado pelo comportamento de dissipação de um amortecedor, como apresentado esquematicamente na Figura 2.5.

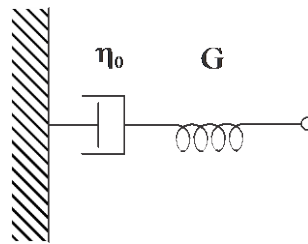


Figura 2.5 - Representação esquemática do modelo de Maxwell.

A mola com constante de armazenamento G representa a parcela elástica do fluido, enquanto o amortecedor com constante de dissipação η_0 corresponde à parcela viscosa.

O modelo de Maxwell pode ser descrito na sua forma diferencial unidimensional pela Equação (2.11) (Macosko, 1994), na qual η_0 é a viscosidade aparente, que representa a razão instantânea entre a tensão de cisalhamento τ e a taxa de deformação $\dot{\gamma}$, enquanto λ é o tempo de relaxação do modelo de Maxwell. Ainda, η_0 e λ são parâmetros ajustáveis do modelo.

$$\tau + \lambda \frac{\partial \tau}{\partial t} = \eta_0 \dot{\gamma} \quad (2.11)$$

2.2.3 Fluidos Dependentes do Tempo

A determinação das curvas de escoamento de fluidos cujas propriedades são independentes do tempo - ou seja, cuja viscosidade entra em regime permanente instantaneamente - pode ser realizada através de rampas de taxas de deformação, nas quais a variação da taxa de deformação é contínua e linear (Barnes, 1997). Entretanto, a viscosidade de alguns materiais apresenta uma dependência temporal significativa, ou seja: sob a

aplicação de uma taxa de deformação ou de uma tensão de cisalhamento constante, a viscosidade desses materiais varia ao longo do tempo. Um caso particular de fluidos dependentes do tempo são os fluidos tixotrópicos. De acordo com Mewis e Wagner (2009), uma definição de tixotropia coerente com a terminologia da IUPAC³ é:

O decréscimo contínuo da viscosidade ao longo do tempo quando um escoamento é aplicado em uma amostra que estava previamente em repouso, e a recuperação subsequente da viscosidade ao longo do tempo quando o escoamento é descontinuado (Mewis e Wagner, 2009).

Dessa maneira, a tixotropia deve ser compreendida como um fenômeno cuja definição é baseada na viscosidade e que implica em um decréscimo da viscosidade ao longo do tempo induzida pelo cisalhamento. Além disso, o efeito de decréscimo da viscosidade deve ser completamente reversível quando o escoamento é interrompido para que o material seja classificado como tixotrópico (Mewis e Wagner, 2009). A reversibilidade do processo é crucial para que se diferenciem os fluidos tixotrópicos de outros fluidos dependentes do tempo. Dispersões de Carbopol como os géis de cabelo apresentam um comportamento tixotrópico fraco. Em outras palavras, a resposta da microestrutura de dispersões de Carbopol possui uma leve defasagem com relação aos carregamentos impostos na forma de cisalhamento, que é mais evidente nos níveis de tensões próximos à tensão limite de escoamento (Souza Mendes et al., 2014). Entretanto, essa defasagem é muito menor do que as observadas em materiais tipicamente dependentes do tempo, como fluidos de perfuração e petróleos parafínicos.

2.3 Fluidos Elastoviscopoplásticos e Dependentes do Tempo

Apesar da classificação de fluidos não newtonianos em viscoelásticos, dependentes do tempo e newtonianos generalizados ser muito útil no estudo da reologia de fluidos estruturados, é preciso ter em mente que essas três categorias de fluidos não newtonianos não são mutuamente excludentes. Em outras palavras, deve-se ter em mente que um mesmo material pode apresentar características viscoplásticas, viscoelásticas e dependência com o tempo. Materiais que apresentam tensão limite de escoamento e tixotropia simultaneamente, por exemplo, são estudados há bastante tempo (McMillen, 1932). Por sua vez, materiais que

³ Do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

associam comportamentos viscoelástico e viscoplástico simultaneamente são denominados de elastoviscoplasticos. De acordo com Ewoldt et al. (2010), os materiais elastoviscoplasticos se comportam como sólidos viscoelásticos quando submetidos a tensões menores do que uma tensão crítica, a tensão limite de escoamento τ_0 . O termo ‘elastoviscoplastico’ tem sido utilizado por diversos trabalhos recentes na literatura para se referir a materiais estruturados que apresentam características viscoelásticas e viscoplasticas simultaneamente (Cheddadi et al., 2012; Ewoldt et al., 2010; Frey et al., 2015; Korobko et al., 2013; Piau, 2007; Saramito, 2009; Souza Mendes e Thompson, 2012, 2013; Souza Mendes, 2011).

Adicionalmente, materiais elastoviscoplasticos se deformam irreversivelmente e escoam a tensões acima da tensão limite de escoamento. Outros materiais demonstram ter propriedades elastoviscoplasticas e tixotrópicas simultaneamente, ou seja: se comportam majoritariamente como sólidos viscoelásticos quando estão gelificados e como fluidos viscosos quando submetidos a cisalhamento intenso o suficiente para promover a desestruturação do material. Além disso, apresentam um decréscimo contínuo e reversível da viscosidade durante o cisalhamento a altas taxas de deformação (Frey et al., 2015; Souza Mendes e Thompson, 2013).

2.4 Síntese do Capítulo

No Capítulo 2 foram apresentados os conceitos fundamentais de reologia de fluidos não newtonianos. Primeiramente, introduziram-se as definições de tensão de cisalhamento, deformação e taxa de deformação, bem como as leis de viscosidade de Newton e de elasticidade de Hooke. A seguir, uma classificação tradicional de fluidos não newtonianos foi apresentada, separando os comportamentos não newtonianos em três grupos principais: fluidos newtonianos generalizados, fluidos dependentes do tempo e fluidos viscoelásticos. Entretanto, observou-se com base na literatura que materiais estruturados podem apresentar características de fluidos newtonianos generalizados, viscoelásticas e dependência com o tempo simultaneamente. Por esse motivo, foi definida uma categoria de fluido não newtoniano que contempla várias características não newtonianas simultaneamente, ou seja, fluidos elastoviscoplasticos e dependentes do tempo.

Uma dispersão de Carbopol, como o gel de cabelo, é um material elastoviscoplastico e fracamente tixotrópico (Putz e Burghilea, 2009; Souza Mendes et al., 2014). Como esse

material foi utilizado na investigação experimental, é importante conhecer os aspectos fundamentais de seu comportamento reológico. Entretanto, o Capítulo 2 apresentou apenas uma revisão dos conceitos mais fundamentais de reologia de fluidos estruturados. Uma revisão mais aprofundada da literatura a respeito de critérios de escoamento de fluidos estruturados e da transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear é apresentada no Capítulo 3 a seguir.

3 REVISÃO DA LITERATURA

A caracterização da transição entre os estados gelificado e viscoso de materiais elastoviscoplasticos é realizada através de critérios de escoamento. Os critérios de escoamento associam a quebra da estrutura do material a grandezas críticas que devem ser atingidas para dar início à desestruturação do material. A seguir, apresenta-se uma discussão sobre os diferentes critérios de escoamento adotados em trabalhos da literatura e sobre a transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear, que é associada a uma deformação limite de viscoelasticidade linear.

3.1 Critérios de Escoamento de Fluidos Estruturados

Como já mencionado no Capítulo 1, fluidos estruturados são aqueles materiais que apresentam uma transição entre um estado predominantemente elástico e um estado majoritariamente viscoso quando submetidos a cisalhamento (Stokes e Telford, 2004; White et al., 2008). Essa transição é tradicionalmente associada a uma tensão mínima que deve ser imposta para que se observe o escoamento do material, denominada tensão limite de escoamento. Entretanto, critérios alternativos de escoamento foram propostos na literatura de forma a melhor caracterizar a mudança de comportamento do material (Tarcha et al., 2015). Essa mudança é relacionada à condição de carregamento mecânico imposta à amostra até o momento da transição, na qual a solicitação atinge um ponto crítico. Dessa forma, Seth (1974) apresenta dois critérios de escoamento principais:

- i. Uma tensão mínima que deve atingir um valor crítico - a tensão limite de escoamento;
- ii. Uma deformação mínima que deve atingir um valor crítico - a deformação limite de escoamento.

Esses critérios são derivados do critério de Tresca para o escoamento de materiais com elasticidade, e são válidos para carregamentos axiais e cisalhantes em materiais isotrópicos (Seth, 1974). Dispersões de Carbopol podem ser consideradas como materiais isotrópicos (Mahaut et al., 2008), e portanto os critérios de escoamento propostos por Seth (1974) podem ser utilizados no presente trabalho. É importante lembrar que a tensão limite de escoamento é um dos possíveis critérios de escoamento, mas que no instante da quebra da estrutura o

material atinge níveis críticos não apenas de tensão de cisalhamento, mas também de deformação. Além disso, a quebra da estrutura de materiais elastoviscopoplásticos é acompanhada pela transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear. A relação da transição entre os dois regimes de viscoelasticidade e os critérios de escoamento ainda não é bem explorada pela literatura (Bonn et al., 2015). Por esse motivo, esse trabalho será focado no estudo da relação entre a transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear, que pode ser caracterizada através da tensão e da deformação limites de viscoelasticidade linear, e a desestruturação de fluidos estruturados, que pode ser caracterizada através da tensão e da deformação limites de escoamento. A seguir, uma discussão detalhada a respeito desses dois critérios de escoamento é apresentada.

3.1.1 Tensão Limite de Escoamento

A tensão limite de escoamento é o critério de escoamento mais discutido e adotado na literatura, e por isso é interessante que se conheça a forma como a tensão limite de escoamento foi compreendida ao longo dos anos. Uma breve revisão histórica a respeito da tensão limite de escoamento é apresentada na Tabela 3.1. Como pode ser observado, a TLE é uma característica de fluidos estruturados cuja definição ainda está em evolução. Desde que Bingham (1922) observou pela primeira vez que alguns materiais só escoavam depois que o carregamento imposto ao material superava um valor crítico de tensão de cisalhamento, a tensão limite de escoamento passou a ser alvo de diversas discussões na literatura. Por exemplo, Houwink (1938) definiu τ_0 como a primeira tensão na qual se observam efeitos não elásticos, enquanto Sherman (1970) definiu duas tensões de escoamento distintas, a “TLE extrapolada” e a “TLE superior”.

A própria existência da TLE já foi questionada (Barnes e Walters, 1985; Barnes, 1999), e evidências experimentais de sua relevância (Astarita, 1990; Hartnett e Hu, 1989; Schurz, 1990) e existência (Coussot et al., 2002b; Da Cruz et al., 2002; Møller et al., 2009a) já foram apresentadas na literatura. Evans (1992) até mesmo afirmou que é impossível provar se a tensão limite de escoamento de fato existe ou não. Um destaque especial deve ser dado ao trabalho de Barnes (1999), que compilou uma revisão histórica detalhada a respeito da evolução da tensão limite de escoamento, com o objetivo de mostrar que nenhum material apresenta TLE com base em experimentos com controle de taxas de deformação.

Posteriormente, Coussot et al. (2002b) e da Cruz et al. (2002) demonstraram a partir de experimentos com controle de tensão de cisalhamento que materiais estruturados se comportam majoritariamente como sólidos elásticos abaixo da TLE e predominantemente como fluidos viscosos acima da TLE. Assim, Coussot et al. (2002b) e da Cruz et al. (2002) fundamentaram o ponto de vista mais aceito atualmente na literatura, de que a TLE existe e é de fato uma característica de fluidos estruturados. Esse ponto de vista foi corroborado posteriormente por testes com controle de taxas de deformações por Møller et al. (2009a).

Tabela 3.1 - Evolução histórica do conceito de tensão limite de escoamento

Autor e Ano	Principais contribuições
Bingham (1922)	Observou que as curvas de escoamento de argilas eram diferentes das de fluidos newtonianos, e propôs um parâmetro adicional para a equação constitutiva desses materiais, a tensão limite de escoamento τ_0 .
Houwink (1938)	Define a tensão limite de escoamento como a tensão na qual passam a se observar deformações não elásticas. Essa definição é importante, pois é o primeiro momento em que se associa a rigidez do material no estado pré-escoamento à elasticidade.
Reiner (1943)	Observou que nem todos os materiais apresentavam uma transição pontual entre o comportamento plástico e o comportamento viscoso. Dessa forma, definiu esses materiais como pseudoplásticos.
Andrade (1947)	Estabelece o escoamento como “qualquer tipo de deformação que aumente com o tempo sob a aplicação de tensão”. Assim, Andrade (1947) assume que os materiais se deformam irreversivelmente mesmo abaixo da TLE.
Sherman (1970)	Define duas tensões limites de escoamento. Segundo o autor, a extrapolação da curva de escoamento para o limite de taxas de deformação nulas leva à “tensão limite de escoamento extrapolada”, enquanto o valor de tensão no qual um escoamento passa a ser observado é chamado de “tensão limite de escoamento superior”.
Barnes e Walters (1985)	Afirmam que nenhum material apresenta tensão limite de escoamento. Os autores definem o escoamento como a transição entre dois regimes viscosos, um com a viscosidade muito alta – porém finita - a baixas taxas e outro com viscosidade baixa a altas taxas.
Astarita (1990), Hartnett e Hu (1989) e Schurz (1990)	Defendem que a tensão limite de escoamento deve ser considerada como uma realidade de engenharia (Hartnett e Hu, 1989), como uma realidade empírica (Schurz, 1990) e que deve ser levada em consideração devido à escala de tempo dos experimentos (Astarita, 1990).
Evans (1992)	Afirma que a definição de tensão limite de escoamento adotada por Barnes e Walters (1985) elimina a possibilidade de prova da existência da tensão limite de escoamento. Isso acontece porque, caso a tensão limite de escoamento de fato exista, um intervalo de tempo infinito seria necessário para mostrar que a taxa de deformação cairia para zero para qualquer nível de tensão imposta abaixo da TLE.
Barnes (1999)	Apresenta uma extensa revisão a respeito da evolução histórica do conceito de tensão limite de escoamento e apresenta evidências experimentais que corroboram o ponto de vista de Barnes e Walters (1985)
Coussot et al. (2002b)	Mostram uma forma alternativa de se medir a tensão limite de escoamento, através de testes de fluência nos quais se observa uma <i>bifurcação de viscosidades</i> . Para tensões acima da TLE, os materiais com TLE apresentam viscosidades finitas, enquanto a tensões abaixo da TLE os materiais apresentam viscosidade infinitas. Os autores defendem a existência da tensão limite de escoamento.
Møller et al. (2009a)	Apresentam evidências experimentais que corroboram o ponto de vista de Coussot et al. (2002b) e vão de encontro a Barnes e Walters (1985). Mostram que a viscosidade de materiais com TLE aumenta indefinidamente com o tempo de aplicação da taxa de deformação, o que indica a existência da tensão limite de escoamento.

A medição da TLE pode ser realizada através de vários testes em reômetros rotacionais. Esses testes serão mais bem discutidos no Capítulo 4, mas pode-se adiantar que os principais são:

- a) Extrapolação de curvas de escoamento para o limite de baixas taxas de deformação (Dimitriou et al., 2013; Ovarlez et al., 2013);
- b) Patamares de taxas de deformação ou reinício de escoamento (Barnes e Nguyen, 2001; Chang et al., 1998; Divoux et al., 2011a);
- c) Varreduras oscilatórias de amplitude de tensões (Andrade et al., 2015; Mason et al., 1996; Rouyer et al., 2005);
- d) Patamares de tensões de cisalhamento ou testes de fluência (Coussot et al., 2002b; Da Cruz et al., 2002);
- e) Recuperação de deformações (Nguyen e Boger, 1992).

É comum que os valores da TLE medidos com diferentes testes apresentem valores distintos (Bonn et al., 2015). Por exemplo, a tensão limite de escoamento medida em experimentos de patamares de taxas de deformação foi reportada como sendo maior do que a medida em testes de varreduras oscilatórias de amplitudes de deformação (Derec et al., 2003; Divoux et al., 2011b; James et al., 1987). Isso se torna ainda mais crítico quando se tratam de materiais dependentes do tempo, uma vez que nesses casos os valores que são associados à tensão limite de escoamento em cada tipo de teste dependem da escala de tempo do experimento (Bonn et al., 2015). A tensão limite de escoamento medida em experimentos de fluência apresenta valores maiores do que a medida por construção de curvas de equilíbrio (James et al., 1987), que por sua vez apresentam valores maiores do que os medidos com varreduras oscilatórias de amplitude de tensões (Grenard et al., 2014). Finalmente, a tensão limite de escoamento caracterizada pela recuperação total da deformação após ensaios de fluência pode depender drasticamente da relação entre a escala de tempo dos experimentos e o tempo característico de recuperação da estrutura do material (Nguyen e Boger, 1992). Dessa maneira, pode-se perceber que a tensão limite de escoamento é uma grandeza extremamente sensível ao tipo de teste utilizado. Por esse motivo, um esforço tem sido feito para definir outro critério de escoamento, que seja menos dependente do teste realizado. Um desses possíveis critérios é uma deformação limite de escoamento (Hou, 2012; Koumakis e Petekidis, 2011; Tarcha et al., 2015), que será o tema da seção 3.1.2.

3.1.2 Deformação Limite de Escoamento

Apesar de não ser tão aceita como critério de escoamento quanto a TLE, alguns trabalhos realizados com diferentes materiais estruturados relatam que a deformação observada na transição entre os estados estruturado e desestruturado varia pouco com os tipos de testes utilizados para medi-la. Os experimentos relatados foram conduzidos com materiais distintos, mas destacam-se os trabalhos conduzidos com petróleo parafínico (Hou, 2012; Tarcha et al., 2015) e com um fluido de perfuração (Andrade et al., 2016) pelas suas aplicações na indústria de petróleo. Uma compilação dos principais trabalhos que relatam a existência de uma deformação limite de escoamento para diferentes materiais é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Trabalhos que tratam de uma deformação limite de escoamento para diferentes materiais

Autor e Ano	Material	Tipo de teste	Valores observados de γ_0 [-]
Hou (2012)		Diversos	0,085 a 1,0
Tarcha et al. (2015)	Petróleo		0,1
Andrade et al. (Andrade et al., 2014)		Rampa de taxas de deformação	0,2 a 1,25
Webber (2001))	Óleo mineral lubrificante	Oscilatório	0,02 a 0,08
Andrade et al. (2016)	Fluido de perfuração	Rampa de taxas de deformação	0,5
Fernandes (2014)		Rampa de taxas de deformação	0,2 a 0,6
Divoux et al. (2011a)		Patamar de taxas de deformação	0,8 a 1,2
Uhlherr et al.(2005)		Diversos	1,0
Balvedi et al. (2015)	Carbopol	Rampas de taxas Rampas de tensões	0,58 a 1,57 0,35 e 0,45
Rogers et al. (2010)	Suspensões vítreas	Patamar de taxas	0,08 a 0,1
Segovia-Gutierrez et al. (2012)	Fluidos magneto-reológicos	Oscilatório	0,1
Wang et al. (2014)		Oscilatório	0,1
Kumar et al. (2012).	Suspensões de alumina	Patamar de tensões e oscilatório	1,0
Gopalakrishnan e Zukoski (2007)	Suspensões de sílica	Diversos	1,0

A partir da análise da Tabela 3.2, é possível observar que a deformação limite de escoamento γ_0 reportada por diferentes autores para materiais estruturados é em geral inferior a 1,0. Esse é o caso de autores que estudaram a desestruturação induzida por cisalhamento de petróleo (Hou, 2012; Tarcha et al., 2015), de um óleo mineral lubrificante (Webber, 2001), de

fluidos de perfuração (Andrade et al., 2016; Fernandes, 2014), de dispersões de Carbopol (Balvedi et al., 2015; Uhlherr et al., 2005), de suspensões vítreas (Rogers et al., 2010), de fluidos magneto-reológicos (Segovia-Gutiérrez et al., 2012; Wang et al., 2014) e de suspensões de alumina e sílica em água (Gopalakrishnan e Zukoski, 2007; Kumar et al., 2012). Ainda, os trabalhos que apresentaram deformações limite de escoamento superiores a 1,0 (Andrade et al., 2014; Balvedi et al., 2015; Divoux et al., 2011a) foram conduzidos com patamares ou rampas de taxas de deformação. Como a quebra da estrutura do material nesse tipo de experimento pode ser bastante rápida caso taxas de deformação intensas sejam aplicadas, dois fenômenos distintos podem ocorrer. Primeiro, é possível que o tempo de resposta do reômetro seja superior ao tempo necessário para a desestruturação do material, o que compromete a qualidade dos resultados obtidos (Koumakis e Petekidis, 2011). Adicionalmente, se o fluido for tixotrópico, sua resposta pode ser atrasada, de forma análoga ao que foi reportado em experimentos oscilatórios de grande amplitude com altas frequências (Alicke, 2013; Souza Mendes et al., 2014). Finalmente, apesar de alguns autores relatarem que a deformação limite de escoamento varia pouco de acordo com o tipo de teste utilizado, alguns trabalhos mostrados na Tabela 3.2 não relataram deformações limite de escoamento constantes (Andrade et al., 2014; Divoux et al., 2011a; Fernandes, 2014).

3.2 Transição entre os Regimes de Viscoelasticidade Linear e não Linear

Boa parte dos trabalhos a respeito da deformação limite de escoamento afirma que γ_0 independe do tipo de teste realizado (Andrade et al., 2016; Balvedi et al., 2015; Hou, 2012; Tarcha et al., 2015; Uhlherr et al., 2005). Isso chama a atenção, uma vez que existem relatos de que a deformação crítica para a transição entre a viscoelasticidade linear e não linear, ou seja, a deformação limite de viscoelasticidade linear γ_c^{vl} é constante para materiais viscoelásticos. A partir da análise dos resultados de testes de patamares de taxas de deformação realizados com polietileno de baixa densidade fundido obtidos por Wagner e Meissner (1980), Bird et al. (1987) concluem que a deformação na qual os primeiros efeitos não lineares são detectados é constante. Em testes de fluência (*creep*) conduzidos com uma solução de poli (α -metil-estireno) em α -cloronaftaleno, Berry et al. (1977) observaram deformações críticas de transição entre os regimes viscoelásticos linear e não linear de aproximadamente 1,7. De acordo com Ferry (1980), esse comportamento pode ser entendido

qualitativamente em termos de uma deformação finita requerida para diminuir a densidade das ligações poliméricas do material.

Uma deformação crítica de transição entre os regimes viscoelásticos linear e não linear também foi observada para testes de patamares de taxas de deformação realizados em soluções viscoelásticas de poliestireno em cloreto de bifenila (Osaki et al., 1974). Macosko (1994) afirma que os materiais viscoelásticos respondem dentro do regime de viscoelasticidade linear quando são submetidos a deformações menores do que 0,5, e dentro do regime de viscoelasticidade não linear quando são submetidos a deformações maiores do que 1,0. Dessa forma, pode-se presumir que, de acordo com Macosko (1994), a deformação de transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear para fluidos viscoelásticos deva se encontrar entre 0,5 e 1,0.

Uma característica comum entre fluidos de perfuração, petróleos parafínicos e soluções de Carbopol é que todos esses materiais são elastoviscopoplásticos, ou seja, se comportam como sólidos viscoelásticos a tensões abaixo da tensão limite de escoamento (Ewoldt et al., 2010; Gutowski et al., 2012; Piau, 2007; Tarcha et al., 2015). Tanto os valores da deformação limite de escoamento γ_0 quanto os valores da deformação limite de viscoelasticidade linear γ_c^{vl} são inferiores a 1,0 na maior parte dos casos relatados na literatura. Dessa forma, é possível que o escoamento dos materiais a uma deformação crítica inferior a 1,0 possa estar associado à transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear, ainda que nenhuma delas seja necessariamente constante.

Ainda existem discordâncias na literatura a respeito da relação da transição entre viscoelasticidade linear e não linear e o escoamento dos materiais com TLE. Alguns autores assumem que a transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear indica o início do escoamento dos materiais, como no caso de espumas (Marze et al., 2009), emulsões (Mason et al., 1996), géis coloidais (Walls et al., 2003), microgéis (Mohan et al., 2013) e um gel de cabelo (Souza Mendes et al., 2014). Outros autores, entretanto, assumem que as não linearidades observadas não necessariamente definem o escoamento do material. Para esses autores, o material pode apresentar não linearidades abaixo da tensão limite de escoamento. Esse é o caso de autores que estudaram suspensões concentradas (Derec et al., 1999), espumas (Lexis e Willenbacher, 2014a) e emulsões (Jager-Lézer et al., 1998).

Outros trabalhos dão suporte aos dois pontos de vista, como o artigo de Whittle e Dickinson (1998), que definem duas tensões limite de escoamento distintas a partir de resultados numéricos. De acordo com os autores, a tensão limite de escoamento estática é a tensão que define a transição entre os regimes elástico e viscoelástico. A tensão limite de escoamento dinâmica, por sua vez, é definida como a tensão que marca a transição entre os regimes de deformação viscoelástica e viscosa. Eles também afirmam que algumas não linearidades ocorrem antes da quebra da estrutura do material. Lexis e Willenbacher (2014b), por sua vez, argumentam que não se pode afirmar com certeza que o início da região de viscoelasticidade não linear corresponde sempre à tensão limite de escoamento. Dessa forma, pode-se entender que a tensão que corresponde ao aparecimento da região de viscoelasticidade não linear marca o início do processo de escoamento, mas não necessariamente corresponde aos valores tradicionalmente associados à tensão limite de escoamento. Esses valores, representados pelo cruzamento de G' e G'' em testes oscilatórios, pelo pico de tensões em testes de patamares de taxas de deformação, pela bifurcação de viscosidades em testes de fluência ou pela tensão extrapolada para o limite de baixas taxas nas curvas de equilíbrio são utilizados como referência em vários trabalhos da literatura para avaliar o limite de escoamento, conforme será mais bem discutido no Capítulo 4. Assim, a relação entre o surgimento da região de viscoelasticidade não linear e a tensão limite de escoamento ainda é um assunto aberto na literatura (Bonn et al., 2015) e, portanto, um campo de estudo promissor.

Tendo em vista a necessidade de se compreender melhor o processo de transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear, um resumo dos diferentes trabalhos que tratam de uma deformação limite de viscoelasticidade linear é apresentado na Tabela 3.3. Nota-se que, para uma grande variedade de materiais e de tipos de teste realizados, a deformação limite de viscoelasticidade linear apresenta valores em geral inferiores a 1,0, de forma semelhante à deformação limite de escoamento apresentada na Tabela 3.2. Entretanto, a maior parte dos estudos relacionados à deformação limite de viscoelasticidade linear trata de materiais puramente viscoelásticos, e não de materiais elastoviscoplasticos. Por isso, o estudo da relação entre γ_0 e γ_c^{vl} para materiais elastoviscoplasticos aparenta ser algo pouco explorado na literatura.

Durante a execução de ensaios de reometria com fluidos complexos, alguns fenômenos podem comprometer a qualidade dos resultados obtidos. Dentre esses fenômenos, têm

destaque a formação de bandas de cisalhamento (*shear banding*) e o deslizamento de amostras próximo às paredes das geometrias de medição. O conhecimento detalhado desses fenômenos é importante, mas não é essencial para a compreensão do presente trabalho. Por esse motivo, uma breve revisão a respeito de heterogeneidades na reometria de fluidos estruturados é apresentada no Apêndice A.

Tabela 3.3 – Trabalhos a respeito de deformações limite de viscoelasticidade linear

Autor e Ano	Material	Tipo de teste	Valores observados de γ_c^{nl}
Bird et al. (1987)	Polietileno	Patamar de taxas	Não informa
Berry et al. (1977)	Poli (alfa-metil-estireno)	Patamar de taxas	1,7
Macosko (1994)	Diversos	Não informado	Entre 0,5 e 1
Riande et al. (2000)		Patamar de tensões	Variável
Fernandes (2014)	Fluido de perfuração	Patamar de tensões	0,2 a 0,8
Nagase e Okada (1986)		Patamar de taxas	0,1
Golub e Fernati (2005)	Aramida, poliamida e Nylon	Patamar de tensões	0,8 a 1,3
Knauss e Zhu (2002)	Policarbonato em bisfenol A	Patamar de tensões	0,01
Kumar et al. (2012)	Suspensão de Alumina	LAOS	0,025

3.3 Síntese do Capítulo e Contextualização do Tema em Relação ao Estado da Arte

No Capítulo 3, os diferentes critérios de escoamento de fluidos estruturados foram discutidos. Como a tensão limite de escoamento é o critério de escoamento mais utilizado na literatura, uma revisão histórica desse critério foi apresentada. Apesar de sua popularidade, diversos autores relataram variações significativas nos valores medidos da TLE de acordo com o tipo de teste utilizado. Outros autores, entretanto, observaram que a deformação também pode ser utilizada como um critério alternativo de escoamento, por apresentar uma variação menor de acordo com o tipo de teste utilizado. No caso de fluidos viscoelásticos, em especial, a deformação de transição entre os limites de viscoelasticidade linear e não linear foi observada como sendo constante e usualmente menor do que 1,0 por Bird et al. (1987), ou variando de acordo com a escala de tempo do experimento realizado (Golub e Fernati, 2005; Riande et al., 2000). Todavia, a maior parte dos trabalhos avaliados na revisão bibliográfica não faz uma distinção clara entre a deformação de transição entre os regimes de

viscoelasticidade linear e não linear e a deformação crítica para a transição entre os estados gelificado e viscoso de materiais elastoviscoelásticos.

Dessa forma, entende-se que existe uma oportunidade na literatura no que diz respeito à associação da transição entre os estados gelificado e viscoso – caracterizados pelo escoamento do material – com a transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear de fluidos elastoviscoelásticos. Assim, é possível que essas duas transições estejam de alguma forma relacionadas. Existem três características fundamentais que dão suporte a essa hipótese. A primeira delas é que as duas transições são evidenciadas pelo aumento na intensidade das deformações que o material sofre durante uma sollicitação mecânica. Isso pode indicar que a transição entre os estados gelificado e viscoso é também acompanhada pela transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear. A segunda é que a deformação crítica para a transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear para materiais puramente viscoelásticos é usualmente menor do que 1,0, de forma semelhante à deformação limite de escoamento de materiais elastoviscoelásticos. Finalmente, a deformação crítica para a transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear de materiais viscoelásticos foi reportada por Bird et al. (1987) como sendo constante, de forma semelhante à deformação limite de escoamento de materiais elastoviscoelásticos (Andrade et al., 2013; Hou, 2012; Tarcha et al., 2015). É possível que nenhuma das duas deformações críticas – nem a deformação limite de escoamento γ_0 nem a deformação limite de viscoelasticidade linear γ_c^{vl} - sejam constantes para um mesmo material. Ainda assim compreender melhor a relação entre essas duas grandezas já é uma motivação forte o suficiente para justificar a presente investigação. Assim, tendo em vista a falta de trabalhos na literatura que tratam da relação da transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear e a desestruturação de fluidos complexos, o presente trabalho visa promover uma investigação mais aprofundada a respeito do assunto.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os equipamentos utilizados para a realização do trabalho, bem como os principais experimentos e técnicas de avaliação de resultados que foram empregados ao longo do projeto.

4.1 Equipamentos e Materiais

A investigação experimental conduzida consiste em avaliar a quebra da estrutura de um material elastoviscopoplástico – que pode ser caracterizada pela tensão limite de escoamento τ_0 e pela deformação limite de escoamento γ_0 . Uma atenção especial foi dada para a deformação limite de escoamento, pois é possível que esteja relacionada à deformação limite de viscoelasticidade linear, γ_c^{vl} . Para tanto, foram utilizados dois reômetros rotacionais com controle de tensões: TA DHR-3, fabricado pela *TA Instruments* e apresentado na Figura 4.1 (a), e Haake MARS III, fabricado pela *Thermo Scientific*, conforme apresentado na Figura 4.1 (b). Ambos os equipamentos operam com controle de tensões de cisalhamento, mas também podem realizar experimentos com controle de taxas de deformação através de um sistema de controle PID por *loop* fechado.

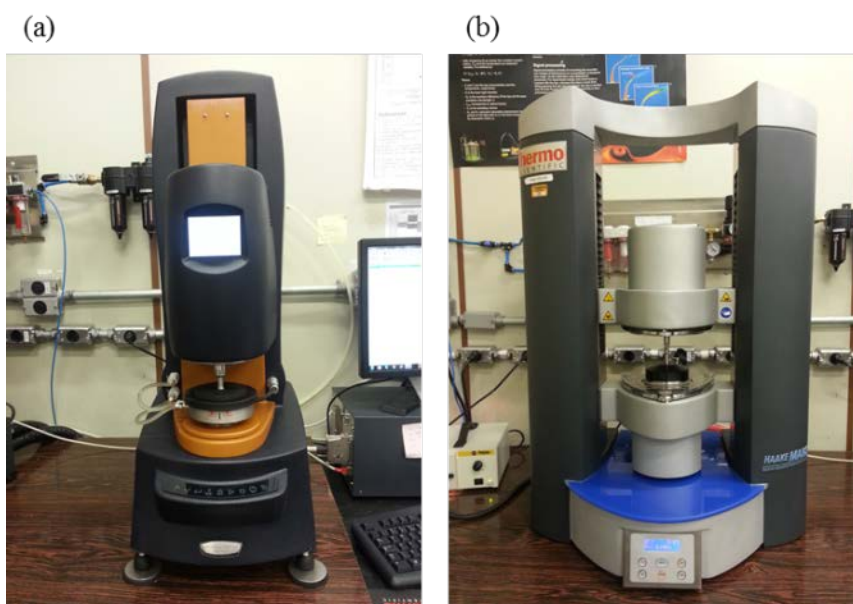


Figura 4.1 - Reômetros rotacionais TA DHR-3 (a) e Haake MARS III (b)

Problemas de deslizamento de amostra próximo às paredes das geometrias de medição são comuns com dispersões de Carbopol (Paredes Rojas, 2013; Souza Mendes et al., 2014). Por esse motivo geometrias com paredes serrilhadas devem ser utilizadas para evitar deslizamento (Dimitriou et al., 2011). Dessa forma, placas paralelas serrilhadas foram utilizadas, conforme mostrado na Figura 4.2. O reômetro TA DHR-3 do CERNN não dispõe de uma base com superfície serrilhada. Para tanto, uma lixa com 80 grãos por cm^2 foi colada à base inferior de medição, conforme recomendado por Seth et al. (2008, 2012).

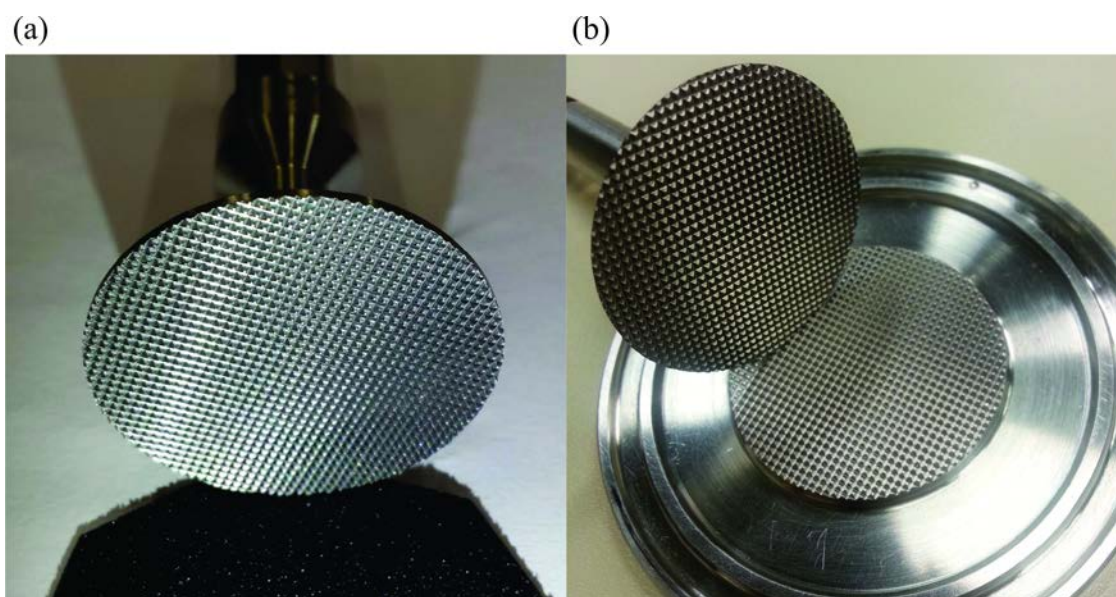


Figura 4.2 – Geometrias de medição tipo placas paralelas com paredes serrilhadas a serem utilizadas nos reômetros TA-DHR 3 (a) e Haake MARS III (b)

Para o estudo experimental, um gel de cabelo (Bozzano[®] Fixação Mega Forte), que é uma dispersão concentrada de Carbopol (Souza Mendes et al., 2014), foi utilizado. A dispersão de Carbopol em água é um exemplo de material com tensão limite de escoamento praticamente ideal para aplicações científicas (Møller et al., 2009b; Putz e Burghilea, 2009), e tem sido utilizado em diversos trabalhos que investigam a tensão limite de escoamento de fluidos estruturados (Bonn e Denn, 2009; Gutowski et al., 2012; Putz e Burghilea, 2009; Stokes e Telford, 2004). Dispersões de Carbopol têm aplicações industriais, principalmente na indústria de produtos cosméticos e farmacêuticos, sendo utilizados para a formulação de géis de cabelo, géis de ultrassom, xampus e sabonetes líquidos. Apesar de estes materiais serem

tradicionalmente considerados como tendo comportamento tixotrópico desprezível (Barry e Meyer, 1979a, 1979b; Coussot e Gaulard, 2005; Coussot et al., 2009), estudos recentes têm demonstrado que dispersões de Carbopol também apresentam tixotropia (Putz e Burghilea, 2009), principalmente quando seu comportamento reológico é avaliado a tensões próximas à TLE (Souza Mendes et al., 2014). Assim, dispersões de Carbopol se comportam como sólidos viscoelásticos lineares abaixo do ponto crítico de escoamento e se deformam irreversivelmente como fluidos predominantemente viscosos acima desse ponto (Alicke, 2013; Souza Mendes et al., 2014).

4.2 Metodologia Experimental

Os experimentos descritos nessa seção foram realizados com o gel de cabelo. Todos os testes experimentais foram realizados a 25° C, com controle de temperatura por sistemas Peltier refrigerados com o auxílio de banhos térmicos.

4.2.1 Construção de Curvas de Escoamento

Uma das formas mais tradicionais de se determinar a tensão limite de escoamento é através da realização de uma série de patamares de taxas de deformação, nas quais se espera tempo suficiente para que a tensão de cisalhamento entre em regime permanente. A seguir, os valores da taxa de deformação imposta e da tensão de cisalhamento em regime permanente são apresentados em uma curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação, usualmente denominada de curva de escoamento. Finalmente, um modelo de fluido newtoniano generalizado é ajustado aos dados em equilíbrio, conforme demonstrado por Dimitriou et al. (2013). Uma equação adequada para descrever o comportamento de dispersões de Carbopol é a de Herschel-Bulkley (Chhabra e Richardson, 2011), apresentada na forma unidimensional pela Equação (4.1).

$$\begin{cases} \tau = \tau_0 + k(\dot{\gamma})^n & \text{para } |\tau| \geq |\tau_0| \\ \dot{\gamma} = 0 & \text{para } |\tau| < |\tau_0| \end{cases} \quad (4.1)$$

Nessa equação, k [Pa.s] é chamado de índice de consistência e n é um expoente adimensional. A partir da extrapolação do modelo para o limite de taxa de deformação nula, é possível avaliar a tensão limite de escoamento τ_0 .

O experimento deve ser conduzido das maiores para as menores taxas de deformação, de forma a desestruturar completamente o material nas taxas mais altas e facilitar a obtenção do regime permanente para as taxas mais baixas quando se usa um material tixotrópico (Da Cruz et al., 2002; Divoux et al., 2013). Um ponto negativo desse tipo de teste é que a sua precisão depende da menor taxa de deformação que pode ser atingida pelo reômetro (Barnes e Walters, 1985). Além disso, os pontos avaliados a baixas taxas de deformação estão sujeitos à ocorrência de deslizamento nas paredes da geometria de medição (Ballesta et al., 2012; Seth et al., 2008) e de efeitos tixotrópicos (Bonn et al., 2015), uma vez que o tempo necessário para que a tensão entre em regime permanente a baixas taxas de deformação é usualmente bastante elevado.

4.2.2 Patamares de Taxas de Deformação ou Reinício de Escoamento

Outra possibilidade de testes para determinar a tensão limite de escoamento é através da aplicação de taxas de deformação constantes. Nesses experimentos, a deformação é incrementada linearmente ao longo do tempo, uma vez que a taxa de deformação imposta é constante. Como resultado, a tensão de cisalhamento aumenta de forma linear com a deformação nos primeiros instantes de tempo, evidenciando um comportamento predominantemente elástico.

Alguns estudos reportam que fluidos de perfuração deixam o regime de viscoelasticidade linear a deformações de 0,1 (Nagase e Okada, 1986), enquanto dispersões de Carbopol deixam o regime linear a deformações de aproximadamente 0,2 (Divoux et al., 2011a). De acordo com Bonn et al. (2015), a tensão de cisalhamento na qual o material deixa o regime linear em experimentos de patamares de taxas de deformação não é muito explorada na literatura, à exceção de alguns trabalhos (Lin e Brodkey, 1985; Nagase e Okada, 1986). Segundo Bonn et al. (2015), essa tensão pode ser compreendida como uma medida da tensão limite de escoamento, uma vez que define a transição entre dois regimes distintos: um majoritariamente elástico e outro no qual dissipações viscosas consideráveis passam a ser observadas. Após passar por esse ponto, a tensão de cisalhamento atinge um valor máximo, a

partir do qual começa a decair ao longo do tempo, sendo um ponto representativo da desestruturação do material. Assim, alguns autores preferem se referir a esse pico de tensões como a tensão limite de escoamento do material (Barnes e Nguyen, 2001; Varnik et al., 2003). A intensidade do pico de tensões nesse tipo de experimento depende também do valor da taxa de deformação imposta (Nguyen e Boger, 1983). A Figura 4.3 apresenta a forma de identificar as duas definições possíveis da tensão limite de escoamento em experimentos de patamares de taxas, conforme apresentado por Barnes e Nguyen (2001).

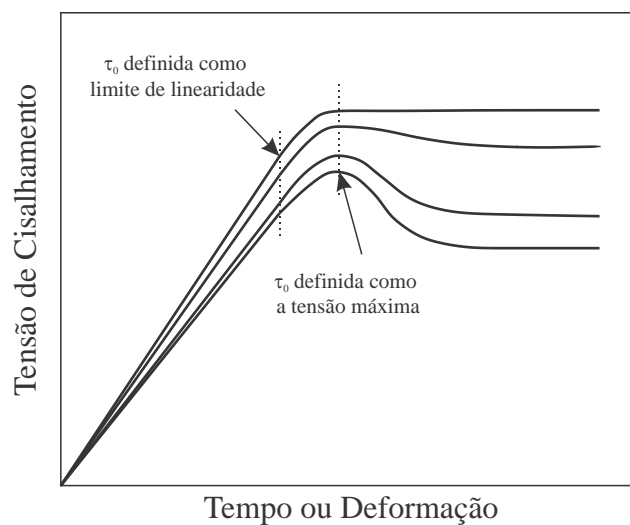


Figura 4.3 - Formas de identificar a tensão limite de escoamento em experimentos com patamares de taxas de deformação

Adaptado de Barnes e Nguyen (2001)

O ponto máximo de tensões (*overshoot*) é mais utilizado do que o limite de linearidade das curvas para estimar a tensão limite de escoamento do material (Bonn et al., 2015), sendo utilizado por vários autores para avaliar a TLE de diversos materiais (Batista et al., 2006; Divoux et al., 2011a; Liddel e Boger, 1996; Nagase e Okada, 1986; Nguyen e Boger, 1983; Papenhuijzen, 1972). Por esse motivo, a tensão máxima foi utilizada como uma referência para estimar o limite de escoamento nos experimentos de patamares de taxas de deformação. Isso não significa que o pico de tensões seja necessariamente a tensão limite de escoamento do material, uma vez que a medição do ponto crítico de escoamento nesse tipo de teste depende também do histórico de cisalhamento do material, caso o fluido seja dependente do tempo (Bonn et al., 2015; Fernandes et al., 2016; Letwimolnun et al., 2007). Assim, a

medição da tensão limite de escoamento com esse tipo de teste é uma tarefa complexa, uma vez que o valor da tensão de pico é na verdade uma medida transiente que depende da intensidade da taxa de deformação imposta e do histórico de deformações (Bonn et al., 2015).

4.2.3 Varreduras Oscilatórias de Amplitude de Tensões

Uma característica importante do regime de viscoelasticidade linear é a possibilidade de se quantificar a magnitude dos comportamentos elástico e viscoso através de experimentos oscilatórios. Quando um material viscoelástico é submetido dentro do regime de viscoelasticidade linear a uma deformação oscilatória com amplitude γ_a e frequência ω , de acordo com a Equação (4.2), a resposta em termos de tensão é também oscilatória com amplitude τ_a , porém defasada com um ângulo de fase δ , de acordo com a Equação (4.3) (Bird et al., 1987; Macosko, 1994). Os testes oscilatórios conduzidos a baixas deformações são conhecidos como testes na região *SAOS*⁴.

$$\gamma = \gamma_a \sin(\omega t) \quad (4.2)$$

$$\tau = \tau_a \sin(\omega t + \delta) \quad (4.3)$$

A análise da tensão resultante pode ser feita através da decomposição da tensão em duas partes com a mesma frequência: uma parcela τ'_a completamente em fase com a tensão ($\delta = 0$) e outra parte τ''_a completamente fora de fase ($\delta = \pi/2$). Dessa forma, a resposta em termos de tensão pode ser expressa pela Equação (4.4). Assim, dá-se origem a duas funções materiais de grande importância para o estudo da viscoelasticidade: o módulo de armazenamento, G' , e o módulo de dissipação, G'' , expressos pelas Equações (4.5) e (4.6), respectivamente (Bird et al., 1987; Macosko, 1994).

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau'_a \sin(\omega t) + \tau''_a \cos(\omega t) \quad (4.4)$$

⁴ Do inglês *Small Amplitude Oscillatory Shear* (Escoamento oscilatório de baixa amplitude).

$$G' = \frac{\tau'_a}{\gamma_a} \quad (4.5)$$

$$G'' = \frac{\tau''_a}{\gamma_a} \quad (4.6)$$

O módulo de armazenamento, G' , diz respeito ao caráter elástico do material, ou seja, à energia armazenada durante a deformação. O módulo de dissipação G'' , por sua vez, refere-se ao comportamento viscoso, ou seja, à energia dissipada durante o escoamento. O módulo complexo, G^* é um número complexo constituído pelas parcelas real G' e imaginária G'' , como apresentado na Equação (4.7). A magnitude de G^* , por sua vez, é dada pela Equação (4.8). Para um sólido elástico, é importante que se tenha em mente que $G'' = 0$ e $G' \cong |G^*| \cong G$ (Bird et al., 1987). O ângulo de fase δ é descrito pela Equação (4.9).

$$G^* = G' + iG'' \quad (4.7)$$

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (4.8)$$

$$\delta = \arctg\left(\frac{G''}{G'}\right) \quad (4.9)$$

Nos experimentos de varredura oscilatória de amplitude de tensões, a amplitude das tensões τ_a é variada entre os diferentes ciclos, e valores de G' e G'' são monitorados conforme se aumenta τ_a . Na medida em que as amplitudes de tensões e de deformações aumentam, entra-se na região de escoamento oscilatório de grande amplitude, ou *LAOS*⁵. Alguns autores preferem utilizar o termo *MAOS*⁶ para se referir à região de transição entre o regime de baixas para altas amplitudes de tensões e deformações (Bharadwaj e Ewoldt, 2015; Hyun et al., 2011), mas essa nomenclatura ainda não é largamente adotada na literatura. O ponto crítico de escoamento – que pode ser caracterizado pela tensão limite de escoamento ou pela deformação limite de escoamento - pode ser entendido como: (i) o ponto em que $G' = G''$, que

⁵ Do inglês *Large Amplitude Oscillatory Shear* (escoamento por cisalhamento oscilatório de grande amplitude).

⁶ Do inglês *Medium Amplitude Oscillatory Shear* (escoamento por cisalhamento oscilatório de média amplitude).

também é conhecido como ponto de *crossover* (Larson, 1999) ou (ii) como a interseção entre duas equações do tipo lei de potências representando o comportamento abaixo e acima do ponto de *crossover* (Mason et al., 1996; Rouyer et al., 2005). De acordo com Bonn et al. (2015), esse último método pode refletir na verdade o momento em que se adentra ao regime de viscoelasticidade não linear, e não necessariamente o ponto limite de escoamento do material. Ainda de acordo com Bonn et al. (2015), a relação entre esses dois pontos característicos ainda carece de investigações experimentais, o que justifica novamente a motivação do presente trabalho. Além disso, as definições de G' e de G'' são válidas apenas enquanto o material responde dentro do regime de viscoelasticidade linear. Portanto, existe um erro intrínseco na definição do ponto crítico de escoamento como sendo o ponto de *crossover*, uma vez que nesse ponto o material está invariavelmente no regime de viscoelasticidade não linear (Bonn et al., 2015). Os pontos que servem como referência para a avaliação da TLE em varreduras oscilatórias de amplitudes de tensões são ilustrados na Figura 4.4, que representa um resultado típico desse tipo de experimento.

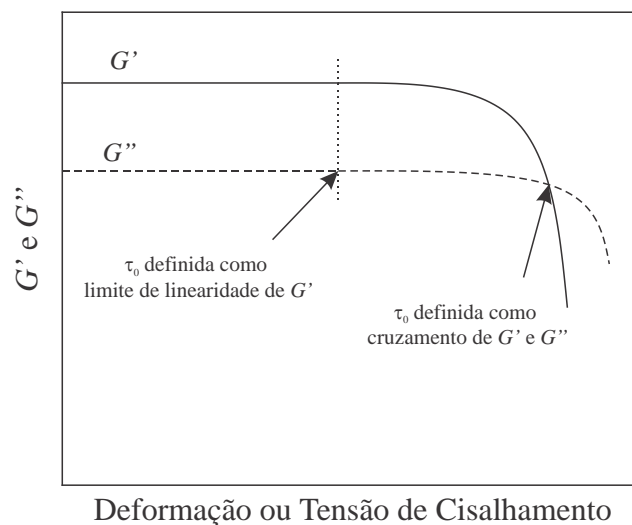


Figura 4.4 – Representação de um resultado típico de experimento de varredura oscilatória de tensões. Os pontos que definem τ_0 são identificados na figura.

Assim, pode-se entender o ponto em que o módulo elástico começa a diminuir como o ponto que dá início ao processo de escoamento, conforme definido por Webber (2001). Entretanto, a tensão limite de escoamento avaliada com esse método depende da frequência de excitação e da taxa com que se varia a deformação entre os ciclos (Bonn et al., 2015). Por

isso, é de extrema importância que a mesma taxa de variação das amplitudes de deformação seja utilizada nos experimentos oscilatórios, variando apenas a frequência dos experimentos. Dessa forma, pode-se avaliar o escoamento do material em diferentes escalas de tempo características dos experimentos.

4.2.4 Testes de Fluência Múltipla

Um método de medição da tensão limite de escoamento bastante aceito atualmente é o teste de fluência, ou *creep* (Coussot et al., 2002b; Da Cruz et al., 2002; Møller et al., 2006). Esses testes consistem em impor patamares de tensão constantes durante um certo intervalo de tempo, e monitorar a resposta do material a esse carregamento. Dois regimes de deformação principais merecem destaque: (i) o material se deforma de forma predominantemente viscosa, tendendo a uma taxa de deformação finita e não nula em regime permanente quando tensões acima da tensão limite de escoamento são impostas; (ii) O material se comporta como um sólido elástico, com a deformação tendendo a um valor finito em regime permanente e com a taxa de deformação tendendo a zero quando tensões de cisalhamento abaixo da tensão limite de escoamento são impostas. A Figura 4.5 apresenta um resultado clássico desse tipo de teste, obtido por Coussot et al. (2002b), na qual são apresentadas curvas de viscosidade em função do tempo para diferentes níveis de tensão impostos em uma suspensão de bentonita em água.

Nota-se que a viscosidade tende a valores finitos quando tensões acima da tensão limite de escoamento são impostas, e que não tende a valores bem definidos quando tensões abaixo da TLE são impostas. Essa *bifurcação de viscosidades*, que é alvo de importantes discussões na literatura (Coussot et al., 2002b; Da Cruz et al., 2002; Møller et al., 2006), define a tensão limite de escoamento do material ao delimitar dois regimes distintos: um predominantemente elástico, e outro predominantemente viscoso.

Um dos pontos negativos desse tipo de teste é que a determinação da tensão limite de escoamento depende de uma grande quantidade de testes, uma vez que cada experimento apenas evidencia se o material se comporta majoritariamente como sólido ou como fluido para o patamar de tensão correspondente. Além disso, o resultado dos testes de fluência é extremamente dependente da escala de tempo do experimento no caso de materiais tixotrópicos (Bonn et al., 2015; Møller et al., 2009a), e por esse motivo alguns autores afirmam que o seu valor medido depende da paciência do experimentalista (Møller et al., 2006; Nguyen e Boger, 1992; Souza Mendes e Thompson, 2013). Dessa maneira, os testes de

fluência que foram conduzidos têm por objetivo fornecer uma avaliação criteriosa da tensão limite de escoamento do material e da deformação limite de escoamento.

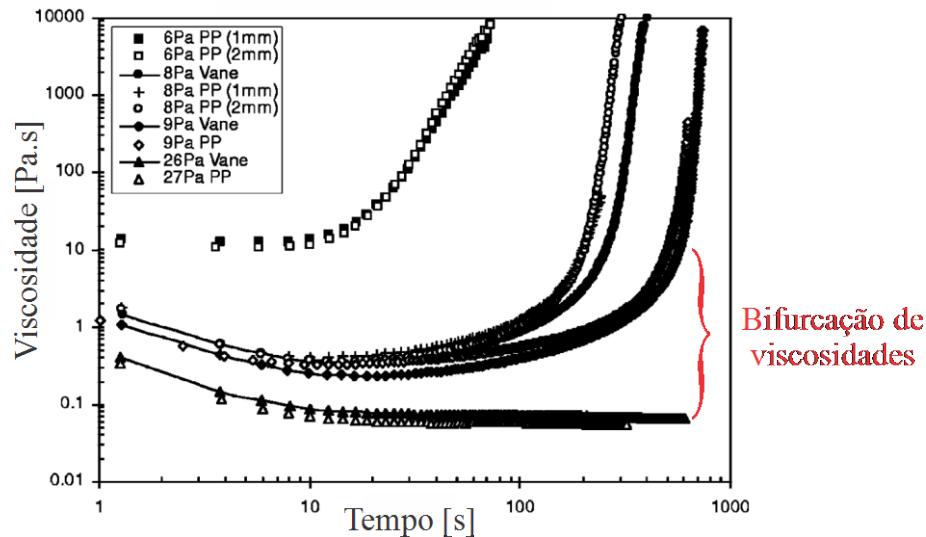


Figura 4.5 – Resultado de patamares de tensão de cisalhamento realizados por Coussot et al. (2002b) em uma dispersão de bentonita, exemplificando a bifurcação de viscosidades que define o limite de escoamento do material.

Adaptado de Coussot et al. (2002b)

4.2.5 Recuperação

Finalmente, uma forma alternativa de se avaliar o limite de escoamento é através de testes de recuperação. Esse tipo de experimento consiste em solicitar o material com um incremento gradual de intensidade, seja através de patamares de deformações ou de tensões de cisalhamento constantes. Entre solicitações consecutivas, etapas de tensão nula são impostas durante longos períodos de tempo, de forma a permitir que o material se recupere e retorne em direção à posição anterior ao carregamento imposto. De acordo com Nguyen e Boger (1992), o material se comporta como um sólido elástico quando solicitado a tensões abaixo da tensão limite de escoamento, e se recupera completamente das deformações quando a tensão de cisalhamento é retirada. Uma recuperação rápida da deformação indica um alto nível de elasticidade do material, enquanto a ausência de recuperação indica que a amostra apresenta dissipação viscosa (Edali et al., 2001). Assim, é possível capturar a condição de solicitação mecânica acima da qual a deformação do material deixa de ser completamente reversível. Isso

fica mais claro a partir da análise da Figura 4.6. Nesse caso, a tensão limite de escoamento do material encontra-se entre τ_2 e τ_3 , uma vez que o material não mais recupera toda a deformação sofrida quando as tensões impostas são superiores a τ_3 .

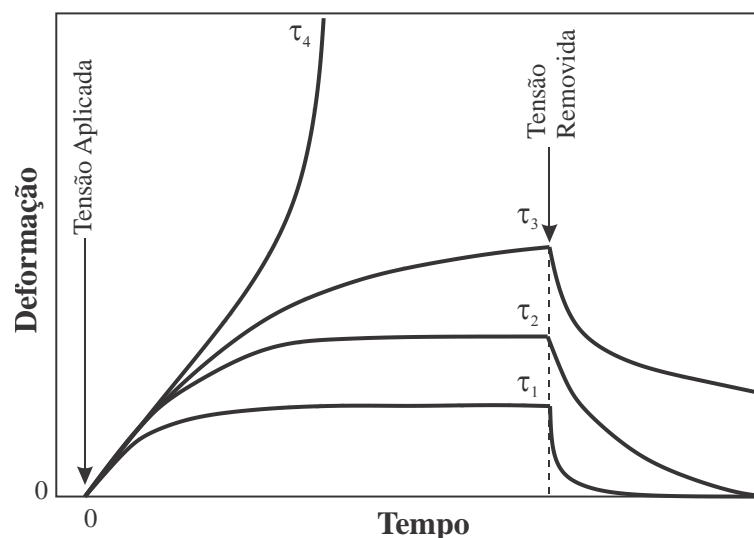


Figura 4.6 – Resposta típica de experimento de recuperação para determinação do limite de escoamento
Adaptado de Nguyen e Boger (1992)

Esse tipo de experimento trata o escoamento de uma forma bastante criteriosa, uma vez que associa o escoamento do material ao limite de reversibilidade de deformações. Assim, é possível que as grandezas críticas para o escoamento (tensão e deformação limite de escoamento) avaliadas por esse tipo de teste sejam menores do que as avaliadas pelos métodos descritos anteriormente. Entretanto, associar o limite de escoamento do material ao limite de reversibilidade faz sentido, uma vez que define o escoamento como o ponto a partir do qual o material efetivamente passa a apresentar dissipações viscosas consideráveis. Esse método foi utilizado por diversos autores para capturar o limite de reversibilidade de materiais estruturados (Ding et al., 2014; Edali et al., 2001; Gregolin et al., 2010; Hammadi et al., 2014; Kané et al., 2004; Lin e Navailles, 2012; Ozkan et al., 2012; Patel et al., 2015; Ruiz Martinez et al., 2007; Soenen, 2015).

4.3 Métodos para a determinação do limite de viscoelasticidade linear

Os experimentos descritos na seção 4.2 são utilizados para avaliar a tensão limite de escoamento, conforme foi apresentado nas seções 4.2.1 a 4.2.5. Entretanto, os resultados desses experimentos também podem ser utilizados para avaliar o limite de viscoelasticidade linear do material. A seguir, são descritos os métodos que foram utilizados para avaliar a deformação limite de viscoelasticidade linear nos experimentos com patamares de taxas de deformação, patamares de tensão e varreduras oscilatórias.

4.3.1 Patamares de taxas de deformação: Ajuste de Modelo de Viscoelasticidade Linear

Nas seções 4.2.2 a 4.2.4, foram apresentados os experimentos a serem realizados para determinação da tensão limite de escoamento, τ_0 , e da deformação limite de escoamento, γ_0 , que demarcam o ponto em que a estrutura do material se rompe completamente. Entretanto, o processo de escoamento também é acompanhado pela transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear. A deformação que demarca o início dessa transição será denominada deformação limite de viscoelasticidade linear, γ_c^{vl} , e caracteriza a última deformação na qual o material ainda responde dentro do regime de viscoelasticidade linear. Evidenciar essa deformação é uma tarefa desafiadora, uma vez que a transição entre os dois regimes é um processo gradual e contínuo. Entretanto, materiais que respondem dentro do regime de viscoelasticidade linear podem ser bem descritos por modelos de viscoelasticidade linear simples, como o modelo de Maxwell. Dessa forma, a transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear em experimentos com taxas de deformação constante pode ser evidenciada como o ponto no qual os modelos de viscoelasticidade linear deixam de ser capazes de prever o comportamento dos dados experimentais.

Tendo isso em vista, um algoritmo foi desenvolvido no software MATLAB (Mathworks, 2012) com o objetivo de facilitar a identificação da transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear em testes de reinício de escoamento com taxas de deformação constante. Esse algoritmo faz diversos ajustes ao modelo de Maxwell com diferentes conjuntos de pontos de viscosidade em função do tempo. Em outras palavras, faz-se um ajuste do modelo de Maxwell a um conjunto de n_{ajuste} pontos experimentais a cada iteração do algoritmo. Na interação seguinte, o conjunto de pontos utilizado no ajuste avança um

ponto e mantém a mesma quantidade de pontos utilizados no ajuste da iteração anterior, conforme representado esquematicamente na Figura 4.7. Ao final do processo de ajuste, tem-se um registro dos parâmetros ajustados do modelo de Maxwell a intervalos com o mesmo número de pontos experimentais distribuídos ao longo de toda a faixa de deformações avaliada.

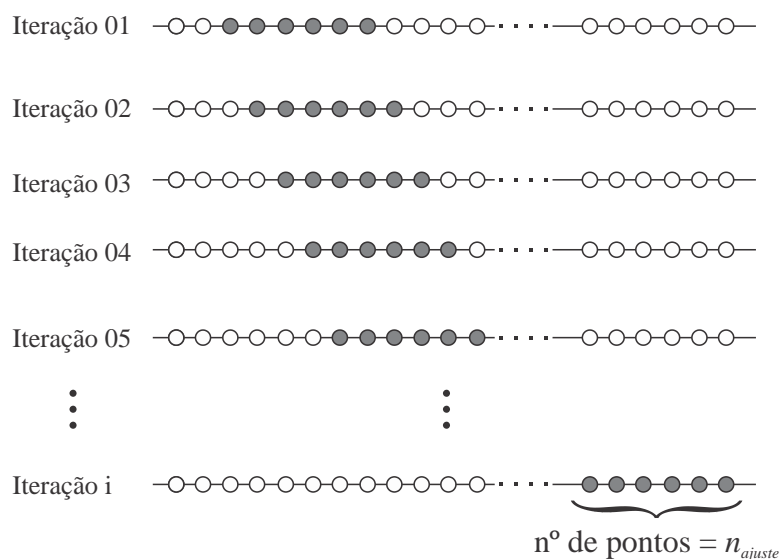


Figura 4.7 – Representação esquemática do método utilizado para variar o conjunto de dados experimentais utilizados no ajuste do modelo de Maxwell em cada iteração do algoritmo

A Equação (2.11), apresentada no Capítulo 2, representa a formulação geral do modelo de Maxwell, e é uma equação diferencial de primeira ordem com solução analítica para uma taxa de deformação constante imposta. Utilizando a condição inicial de tensão nula no instante de tempo $t = 0$, chega-se à solução apresentada na Equação (4.10), na qual η_0 e λ são os parâmetros ajustáveis do modelo: η_0 é a viscosidade a baixas taxas de deformação e λ é o tempo de relaxação do fluido.

$$\eta(t) = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}} = \eta_0 (1 - e^{-t/\lambda}) \quad (4.10)$$

O método dos mínimos quadrados foi utilizado para fazer o ajuste das equações, através da função *lsqcurvefit* do MATLAB. O método dos mínimos quadrados é um método bastante tradicional para o ajuste de curvas a dados experimentais, e maiores detalhes podem ser encontrados na literatura (Levine et al., 2008; Montgomery, 2003). Foi observado que a qualidade dos ajustes depende bastante da estimativa inicial dos parâmetros ajustados η_0 e λ , de forma semelhante ao que foi relatado por Santos (Santos, 2013). Dessa forma, os ajustes pelo método dos mínimos quadrados foram realizados varrendo uma ampla faixa de estimativas para os parâmetros ajustáveis, de forma a obter o menor resíduo possível. Dez valores iniciais de η_0 e λ , distribuídos de forma logarítmica de 10^{-1} até 10^9 são utilizados, totalizando 100 possibilidades de estimativas iniciais dos parâmetros ajustáveis para cada iteração do programa. Assim, o ajuste final selecionado para um dado conjunto de pontos experimentais em cada iteração é na realidade o resultado com menor resíduo dos 100 ajustes conduzidos com as possíveis diferentes combinações de estimativas iniciais de η_0 e λ . Um fluxograma explicativo do algoritmo do programa é apresentado na Figura 4.8.

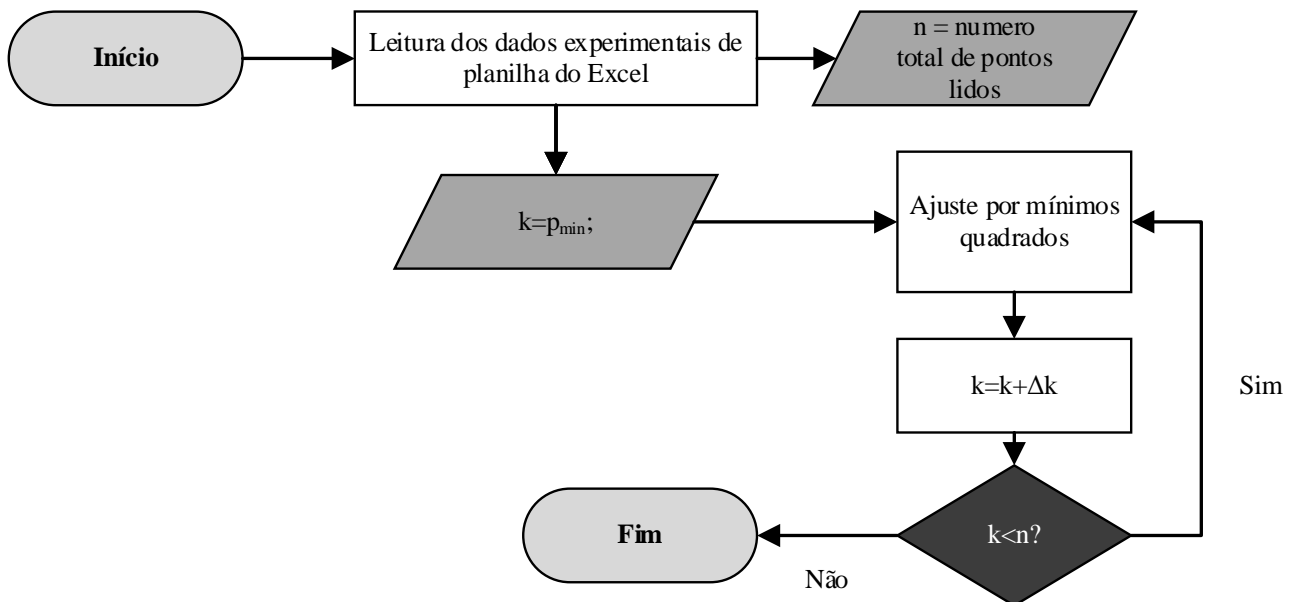


Figura 4.8 – Fluxograma ilustrativo do algoritmo de ajuste do modelo de viscoelasticidade linear de Maxwell

Após a leitura dos dados, o número total de pontos experimentais, n , é registrado. Em experimentos com taxas de deformação constante, é comum que os dados coletados nos

primeiros instantes de tempo sejam bastante ruidosos, devido à inércia do sistema de medição e ao *loop* fechado de controle do reômetro utilizado, que opera com controle de tensão de cisalhamento. Por isso, deve-se selecionar o número de pontos iniciais a serem descartados, p_{\min} , que foi adotado como 50. O parâmetro que identifica cada uma das iterações do programa foi denominado de k . Entre as iterações do programa, varia-se tanto o ponto inicial quanto o ponto final dos intervalos, de forma a manter o número de pontos utilizados para o ajuste, n_{ajuste} , constante entre as diferentes iterações do programa. O valor adotado para n_{ajuste} foi 50. Por padrão, o parâmetro que controla quantos pontos foram variados entre duas iterações consecutivas foi definido como $\Delta k = 1$. Entretanto, Δk pode assumir valores maiores caso se deseje reduzir o tempo computacional exigido pelo programa.

4.3.2 Varredura oscilatória de tensões: transformada de Fourier

Em experimentos oscilatórios com controle de tensões de cisalhamento, é possível representar o sinal de resposta de deformações como uma série de Fourier, ou seja, como uma soma de senos com frequências em fase com os diferentes harmônicos que compõe o sinal de saída, de acordo com a Equação (4.11). Na Equação (4.11), γ_n e δ_n representam a amplitude e o ângulo de defasagem de cada um dos n harmônicos, enquanto ω é a frequência do primeiro harmônico.

$$\gamma(t) = \sum_{n=1, \text{ímpar}} \gamma_n \text{sen}(n\omega t + \delta_n) \quad (4.11)$$

Conforme mencionado na seção 4.2.3, a resposta de deformações $\gamma(t)$ de um material submetido a uma excitação senoidal de tensões de cisalhamento $\tau(t)$, Equação (4.4), é também senoidal apenas se o material é solicitado dentro do regime de viscoelasticidade linear. Se as amplitudes de tensões τ_a da excitação forem altas o suficiente para que o material saia do regime de viscoelasticidade linear, a resposta de deformações continua sendo periódica, mas não senoidal. Dessa forma, enquanto o material estiver respondendo dentro do regime de viscoelasticidade linear, o seu sinal de resposta de deformações $\gamma(t)$ é

adequadamente descrito apenas pelo primeiro harmônico. No regime de viscoelasticidade não linear, por sua vez, os harmônicos de ordem superior passam a contribuir significativamente para o sinal de resposta de deformações (Hyun et al., 2011; Wilhelm et al., 1998). No regime não linear, portanto, o sinal de resposta de deformações é composto por uma soma de sinais correspondentes aos harmônicos de ordem superior. Assim, uma forma de quantificar a presença de não linearidades no comportamento reológico de um material em testes oscilatórios é através da análise do sinal de resposta de deformações.

As frequências, amplitudes e ângulos de fase dos harmônicos que compõem o sinal de resposta podem ser obtidos através de uma transformada de Fourier, que transforma o sinal de resposta do domínio do tempo, $\gamma = \gamma(t)$, para o domínio da frequência, $\gamma = \gamma(\omega)$. Para um experimento oscilatório, no qual se registram k pontos para cada ciclo de tensões de cisalhamento, a transformada discreta de Fourier do sinal de deformações $\gamma = \gamma(t)$ é dada pela Equação (4.12) (Kreyszig, 2006).

$$\hat{\gamma}_n = \sum_{k=0}^{N-1} \gamma_k e^{-in\gamma_k} \quad (4.12)$$

Nessa equação, $\hat{\gamma}_n$ é o valor da transformada discreta de Fourier para cada um dos n harmônicos, N é o número total de pontos armazenados em cada ciclo de tensões de cisalhamento, e k é o índice utilizado para identificar o valor da deformação dentro do ciclo de resposta. Através dos valores da transformada de Fourier, é possível obter o sinal original no domínio do tempo $\gamma(t)$ através da Equação (4.13) (Wilhelm et al., 1998). Nessa equação, cada um dos n harmônicos que compõe o sinal de resposta é definido pelas intensidades I_n , pelos ângulos de defasagem ϕ_n e pelas frequências $n\omega_1$, que são múltiplas inteiras da frequência do primeiro harmônico ω_1 .

$$\gamma(t) = \sum_n I_n \cos(n\omega_1 t + \phi_n) \quad (4.13)$$

É interessante notar que os n harmônicos que compõe o sinal de saída são todos ímpares, uma vez que os harmônicos pares do sinal se cancelam durante o desenvolvimento da série de Fourier (Hyun et al., 2011; Wilhelm et al., 1998). A presença de harmônicos pares é normalmente associada fenômenos indesejados, como deslizamento de amostra próximo às paredes das geometrias de medição (Hatzikiriakos, 1992a, 1992b), à presença de um efeito de memória dependente do tempo devido a uma contribuição elástica não linear no comportamento reológico do material (Wilhelm et al., 1998) ou a desalinhamentos na geometria de medição do reômetro (Carotenuto et al., 2008). De qualquer forma, a presença de harmônicos pares significativos é usualmente atribuída a erros de medição, e por isso eles devem ser desconsiderados na análise dos resultados.

As contribuições dos harmônicos ímpares nos experimentos com grandes amplitudes de tensão ou de deformação, *LAOS*, são decrescentes de acordo com a ordem do harmônico. Em outras palavras, a contribuição do primeiro harmônico é muito maior do que a do terceiro harmônico, que por sua vez é maior do que a do quinto harmônico, e assim sucessivamente. Na medida em que as amplitudes de tensão aumentam, a intensidade do terceiro harmônico relativa à intensidade do primeiro harmônico $I_{3/1}$, dada pela equação (4.14), aumenta, de forma que $I_{3/1}$ tende assintoticamente a zero no limite de pequenas deformações.

$$I_{3/1} = \frac{I_3}{I_1} \quad (4.14)$$

Assim, o limite da região de viscoelasticidade linear pode ser entendida como a condição na qual as não linearidades não são necessariamente nulas, mas pequenas o suficiente para poderem ser desprezadas. Hyun et al. (2002) estabelecem $I_{3/1} < 0,5\%$ como critério para definir o limite de viscoelasticidade linear. Esse critério também foi utilizado por Kumar et al. (2012), e por isso foi utilizado no presente trabalho para capturar o limite do regime de viscoelasticidade linear em ensaios oscilatórios.

Outro método que pode ser utilizado para determinar o limite de viscoelasticidade linear em experimentos oscilatórios é a análise das curvas de Lissajous que representam a tensão em função da deformação para cada um dos ciclos. Quando o material responde dentro da região

de viscoelasticidade linear, as curvas de tensão em função da deformação, ou curvas de Lissajous, apresentam formatos elípticos (Hyun et al., 2002, 2011; Kumar et al., 2012; Souza Mendes et al., 2014). Quando o material responde no regime não linear, as curvas de Lissajous apresentam formato não-elíptico. Assim, o formato da curva de Lissajous para cada um dos ciclos do teste oscilatório pode ser usado para definir a transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear. Kumar et al. (2012) utilizam essa técnica para avaliar o limite de viscoelasticidade linear em uma suspensão de alumina. Os resultados obtidos pelos autores são apresentados na Figura 4.9. A Figura 4.9 (a) apresenta as curvas de Lissajous para os testes conduzidos no regime de viscoelasticidade linear, enquanto a Figura 4.9 (b) apresenta as curvas de Lissajous para os testes conduzidos com amplitudes de tensão maiores, e, portanto, no regime de viscoelasticidade não linear. Nota-se claramente que, dentro do regime de viscoelasticidade linear, as curvas de Lissajous apresentam formatos elípticos, enquanto que no regime não linear, as curvas são alongadas nas extremidades.

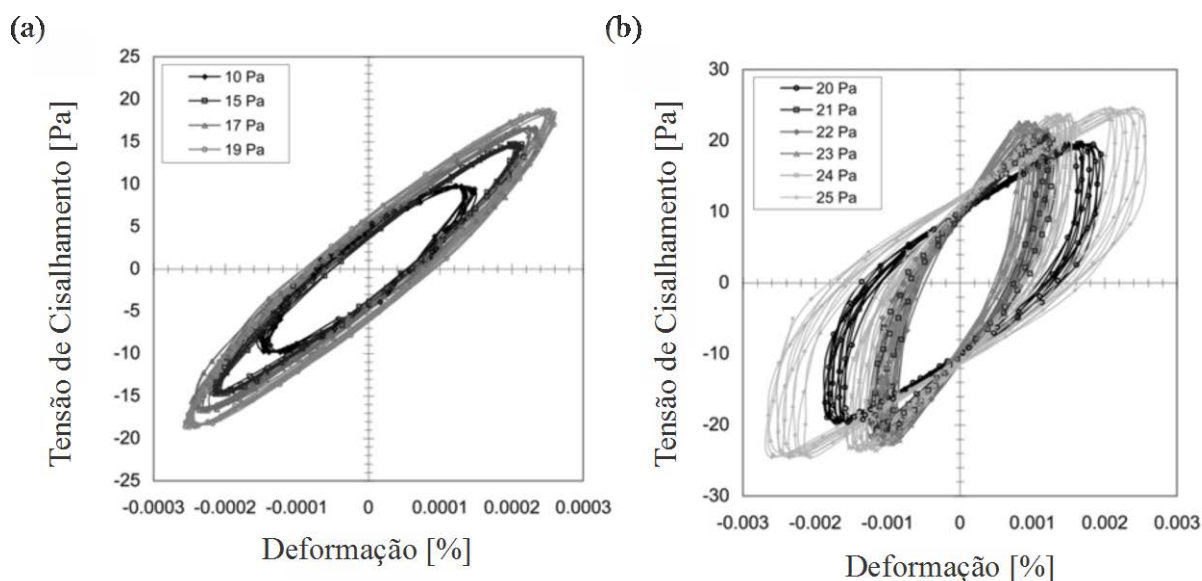


Figura 4.9 – Curvas de Lissajous obtidas para uma solução de alumina em ensaios oscilatórios com amplitude de tensão constante, explicitando respostas no regime de viscoelasticidade linear (a) e não linear (b)

Adaptado de Kumar et al. (2012)

Uma das vantagens desse método é a sua simplicidade, uma vez que a avaliação da forma das curvas de Lissajous dispensa cálculos subsequentes. Entretanto, esse método

depende muito da acuidade visual do experimentalista, uma vez que a transição não ocorre em um ponto bem definido, e sim em uma faixa de tensões e deformações. Observa-se, na Figura 4.9, que a diferença de tensões entre a última tensão na qual o material responde dentro do regime de viscoelasticidade linear e a primeira tensão na qual o material responde no regime não linear é de 1,0 Pa, o que representa uma variação de 5,26% em relação à tensão de 19,0 Pa. Dessa forma, a mudança do formato das curvas de Lissajous não é abrupta, mas sim gradual, o que dificulta a identificação do ponto limite de viscoelasticidade linear. Dessa maneira, o uso das transformadas de Fourier torna-se mais interessante, uma vez que estabelece um critério quantitativo, e não qualitativo, para determinar o limite de viscoelasticidade linear em ensaios oscilatórios.

4.3.3 Testes de fluência: construção de curvas isocrônicas

Um tipo de experimento bastante comum em reologia para determinar o limite de escoamento de fluidos estruturados são os experimentos de fluência múltipla, ou de patamares de tensão, conforme discutido na Seção 4.2.4. Apesar da sua popularidade na determinação do limite de escoamento, foram encontrados poucos trabalhos que tratam da determinação do limite de viscoelasticidade linear em ensaios de fluência. Riande et al. (2000) sugerem a realização de testes de patamares de tensão em fluidos viscoelásticos, nos quais se observa a deformação ao longo do tempo. O resultado típico de um ensaio de fluência são curvas de deformação em função do tempo para cada patamar de tensões impostas. Riande et al. (2000) propõe a construção de curvas isocrônicas baseadas nos resultados dos testes de fluência. As curvas isocrônicas são construídas com os valores dos diversos patamares de tensões impostos e os correspondentes valores de deformação após diferentes intervalos de tempo pré-definidos. Assim, as curvas isocrônicas representam a deformação do material a vários níveis de tensão após o mesmo intervalo de tempo. Riande et al. (2000) sugerem que as curvas isocrônicas construídas a partir de resultados de testes de fluência com materiais viscoelásticos possuem o comportamento qualitativo mostrado na Figura 4.10.

A baixas deformações, ou seja, dentro do regime de viscoelasticidade linear, as respostas de deformações são proporcionais às tensão impostas. Na medida em que tensões acima da tensão limite de viscoelasticidade linear são impostas, as deformações sofridas pelo material aumentam consideravelmente ao longo do tempo, fazendo com que as curvas

isocrônicas percam o seu caráter linear. É possível observar que a deformação de transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear para materiais viscoelásticos não é necessariamente constante de acordo com Riande et al. (2000), mas depende da escala de tempo do experimento realizado. Dessa forma, a transição entre as regiões de viscoelasticidade linear e não linear é um processo dependente do tempo de duração dos patamares de tensão de cisalhamento. Observa-se na Figura 4.10 que para uma mesma tensão σ_i o material responde de forma linear para a isocrônica que representa o comportamento após o tempo t_a , e de forma não linear após o intervalo de tempo t_b .

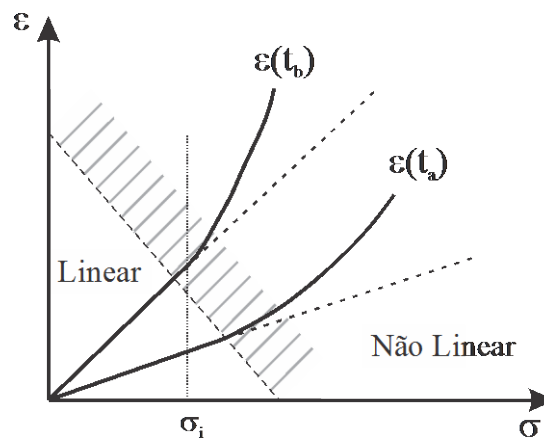


Figura 4.10 – Curvas isocrônicas de tensão e deformação construídas com testes de patamares de tensões para materiais viscoelásticos

Adaptado de Riande et al. (2000)

Esse tipo de abordagem para determinar o limite de viscoelasticidade linear foi utilizada por Golub e Fernati (2005), que realizaram testes de fluência com diversos materiais viscoelásticos: aramida, poliamida e nylon. A partir dos resultados obtidos pelos autores, é possível verificar que a deformação de transição entre os regimes de viscoelasticidade linear não é constante, mas aumenta com a escala de tempo do experimento. Knauss e Zhu (2002), por sua vez, também construíram curvas isocrônicas, mas com dados de testes de fluência realizados com policarbonato de bisfenol A. Os autores relatam que a deformação crítica de transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear aumenta com a escala de tempo do experimento, e concluem que o material escoava quando supera uma deformação limite de aproximadamente 0,01. Dessa forma, a construção de curvas isocrônicas aparenta

ser um método satisfatoriamente adequado para determinar o limite de viscoelasticidade linear em testes de fluência múltipla, e por isso foi utilizado no presente trabalho.

4.4 Síntese do Capítulo

No Capítulo 4 delinear-se os principais pontos da metodologia a ser empregada na dissertação. Primeiramente, os equipamentos e materiais utilizados foram apresentados. A seguir, os tipos de teste realizados foram detalhados: construção de curvas de equilíbrio, varredura oscilatória de amplitude de deformações, patamares de taxas de deformação, testes de fluência e de recuperação foram utilizados para determinar o limite de escoamento de um gel de cabelo. A avaliação do limite de viscoelasticidade linear, por sua vez, foi realizada por métodos distintos para cada tipo de experimento que foi conduzido. O limite de viscoelasticidade linear foi avaliado através de um programa elaborado na plataforma MATLAB para experimentos de patamares de taxas de deformação, da análise dos harmônicos que compõe o sinal de saída dos testes oscilatórios através de uma transformada de Fourier, e da construção de curvas isocrônicas em experimentos de fluência múltipla. É importante ressaltar que a determinação do limite de viscoelasticidade linear é um assunto pouco abordado na literatura. Além disso, a transição entre os regimes de viscoelasticidade não é um processo pontual, e sim gradual, ocorrendo ao longo de uma faixa de tensões e deformações. Os resultados obtidos a respeito do limite de escoamento e do limite de viscoelasticidade linear são apresentados no Capítulo 5 a seguir.

5 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos, com o objetivo de comparar o limite de viscoelasticidade linear do material com o limite de escoamento de um material elastoviscoplastico.

5.1 Curva de Escoamento

A determinação da curva de escoamento do material elastoviscoplastico avaliado, um gel de cabelo, foi obtida através de ensaios com controle de taxas de deformação no reômetro TA DHR-3. Foram conduzidos experimentos com placas ranhuradas e lisas, de forma a evidenciar a ocorrência de deslizamento da amostra a baixas taxas de deformação. Cada experimento foi repetido três vezes, e as curvas apresentadas na Figura 5.1 (a) são as médias das três repetições para as placas lisas e ranhuradas, nas quais se exibe a tensão de cisalhamento em função das taxas de deformação impostas. Como pode ser observado, taxas de deformação menores que $0,1 \text{ s}^{-1}$ levam à ocorrência de deslizamento da amostra na placa com superfície lisa, uma vez que apresentam valores de tensão de cisalhamento consideravelmente menores do que as obtidas com a geometria ranhurada. Por esse motivo, a placa ranhurada foi utilizada nos experimentos subsequentes do projeto, uma vez que o objetivo é avaliar o comportamento do material submetido a baixas deformações e baixas taxas de deformação.

Para taxas de deformações acima de 1 s^{-1} observa-se que as placas paralelas ranhuradas apresentam tensões menores do que as placas lisas. É provável que isso seja uma consequência de escoamentos secundários que ocorrem entre as ranhuras da placa a altas taxas, conforme reportado por Alicke (2013). Dessa forma, experimentos conduzidos com taxas de deformações acima de 1 s^{-1} devem ser realizados com o uso do sensor liso. A curva de escoamento é utilizada para o ajuste da equação de Herschel-Bulkley, com o objetivo de estimar a tensão limite de escoamento por extrapolação do modelo no limite de taxas de deformação nulas. É importante salientar que a tensão avaliada por esse método - bem como as tensões críticas avaliadas pelos métodos dos patamares de taxas de deformação, varredura oscilatória de tensões e fluência, que serão apresentadas ao longo do Capítulo 5 - são estimativas da tensão limite de escoamento do material. Isso não significa que o valor

avaliado pela extrapolação da curva de escoamento no limite de baixas taxas seja necessariamente a TLE, uma vez que para avaliar τ_0 a partir da construção da curva de escoamento do material, seria necessário medir a tensão de cisalhamento correspondente à taxa de deformação nula, o que não é possível. A curva de escoamento utilizada nesse ajuste foi construída com os dados obtidos com a placa ranhurada a taxas inferiores a 1 s^{-1} e com a placa lisa a taxas de deformação superiores a 1 s^{-1} . Essa curva de escoamento é apresentada na Figura 5.1 (b), juntamente com a equação de Herschel-Bulkley ajustada pelo método dos mínimos quadrados. Além disso, os parâmetros da equação ajustada são apresentados juntamente com a Figura 5.1 (b). A tensão de extrapolação da curva de escoamento τ_{ex} , que é uma estimativa da tensão limite de escoamento τ_0 , avaliada pelo ajuste da equação de Herschel-Bulkley equivale a 111,5 Pa. Como taxas superiores a 1 s^{-1} não foram utilizadas nas etapas subsequentes desse trabalho, todos os demais experimentos foram realizados com o uso da placa ranhurada.

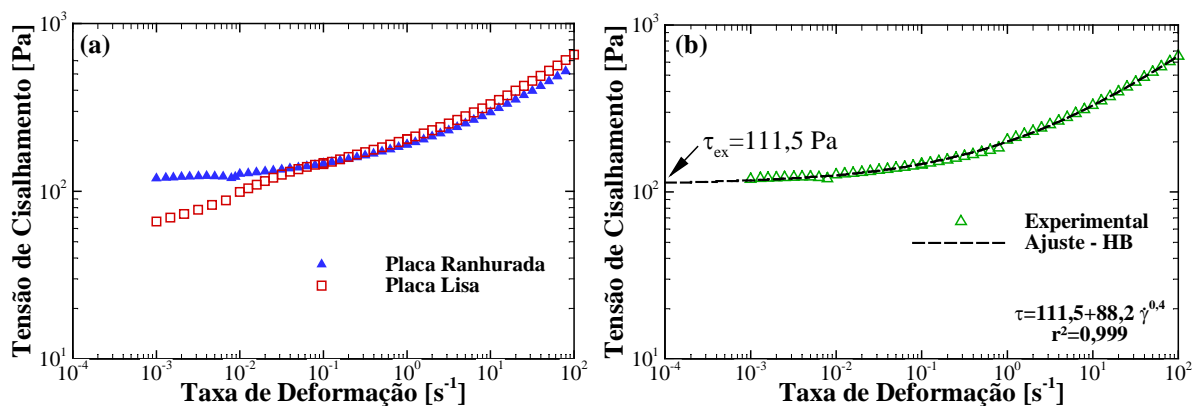


Figura 5.1 – Curvas de escoamento obtidas com sensores do tipo placa com diferentes superfícies (a) e curva de escoamento obtida com a placa ranhurada a taxas de deformação abaixo de 1 s^{-1} e com a placa lisa a taxas de deformação acima de 1 s^{-1} ajustada pela equação de Herschel-Bulkley (b)

5.2 Patamares de Taxas de Deformação

Dispersões de Carbopol são materiais elastoviscoelásticos (Ewoldt et al., 2010), ou seja, possuem comportamento viscoelástico mesmo abaixo da tensão limite de escoamento. Portanto, é possível que alguns fenômenos característicos de substâncias viscoelásticas também possam ser observados em dispersões de Carbopol. Ao avaliar os resultados dos

testes realizados por Wagner e Meissner (1980) em uma solução de polietileno, um material viscoelástico, Bird et al. (1987) concluíram que a deformação de transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear é constante. Esses resultados são apresentados na Figura 5.2 (a), na qual o eixo vertical representa a viscosidade e o eixo horizontal representa o tempo.

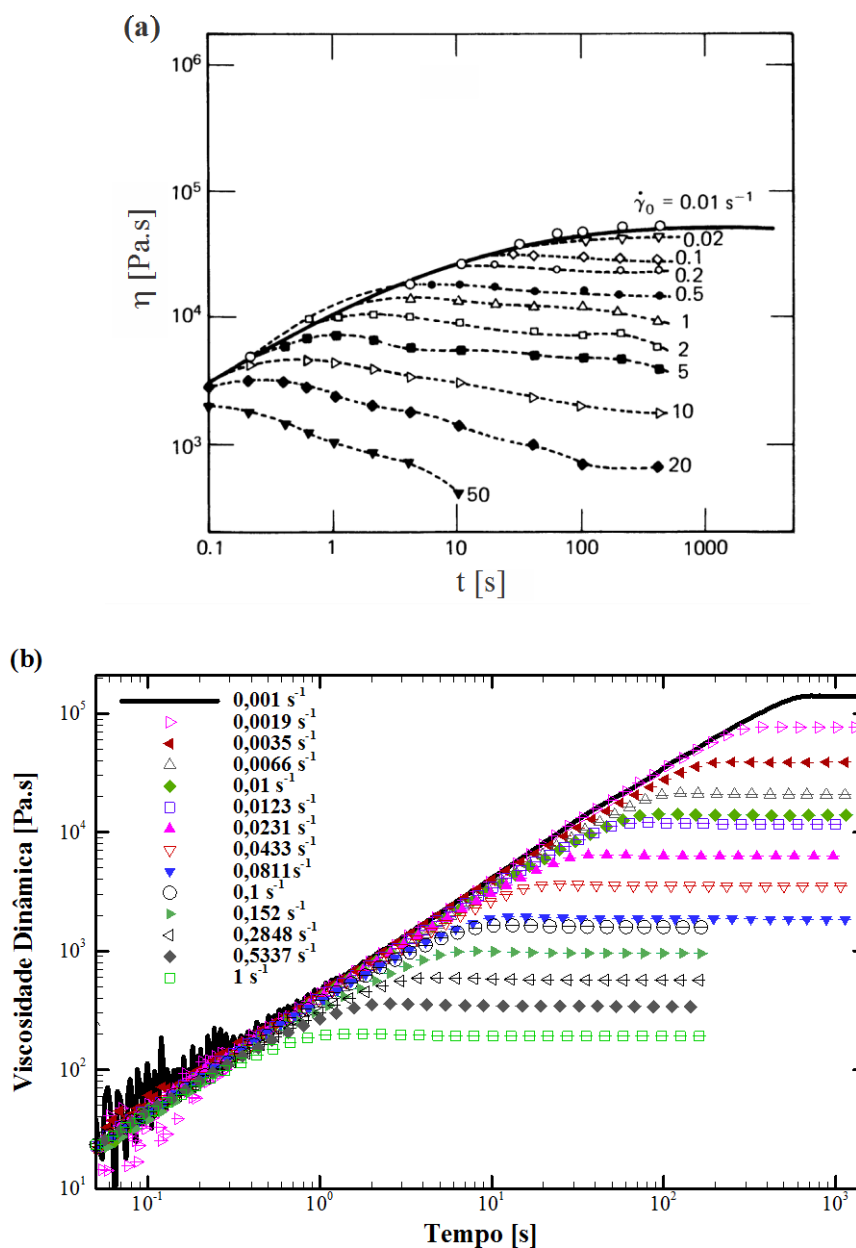


Figura 5.2 - Curvas de viscosidade em função do tempo para testes de patamares de taxas de deformação realizados por Wagner e Meissner (1980) com um material viscoelástico (a) e realizados pelo autor com um material elastoviscoplastico, um gel de cabelo (b)

Resultados para esse mesmo tipo de teste, realizados pelo autor com o gel de cabelo, são apresentados na Figura 5.2 (b). Nessa figura, os pontos representam as médias de três medições realizadas, enquanto que as barras de erro representam o desvio padrão dos dados avaliados. Observa-se que o desvio entre os resultados experimentais é tão pequeno que as barras de erro são praticamente imperceptíveis. Por esse motivo, os demais resultados das grandezas medidas nos experimentos de patamares de taxas de deformação, ou seja, os valores medidos de viscosidade e tensão de cisalhamento, não serão apresentados na presente seção juntamente com as barras de erro. Nota-se ainda, a partir da análise da Figura 5.2 (b), que o desvio das curvas obtidas com taxas de deformações maiores em relação à curva de referência, obtida com a taxa de 10^{-3} s^{-1} , é gradual e não acontece em pontos bem definidos. Como todas as curvas de viscosidade apresentam comportamentos semelhantes no limite de baixas deformações, pode-se entender que as propriedades do material são aproximadamente constantes nessa região para os diferentes experimentos conduzidos. Isso é um indicativo de que o gel de cabelo realmente se comporta dentro do regime de viscoelasticidade linear no limite de baixas deformações.

Observa-se ainda na Figura 5.2 (b) que para a menor taxa de deformação imposta, $\dot{\gamma} = 0,001 \text{ s}^{-1}$, o crescimento da viscosidade é monotônico, o que indica uma resposta dentro do regime de viscoelasticidade linear. Para taxas de deformação maiores, a viscosidade comporta-se de forma semelhante à do patamar de taxas de $\dot{\gamma} = 0,001 \text{ s}^{-1}$ apenas nos instantes iniciais. O instante no qual as curvas de viscosidade em função do tempo se desviam dessa curva de referência, obtida para a taxa de $\dot{\gamma} = 0,001 \text{ s}^{-1}$, indica a transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear. Bird et al. (1987) perceberam que quanto maior a taxa de deformação imposta, menor o tempo que o material leva para desviar do regime de viscoelasticidade linear, de tal forma que a deformação de transição $\gamma_c^{vl} = \int_0^{t_c} \dot{\gamma} dt$ observada após o tempo crítico⁷ t_c é aproximadamente constante.

Entretanto, quando os resultados desses experimentos são apresentados em termos da tensão de cisalhamento em função da deformação, conforme mostrado na Figura 5.3, nota-se que os picos de tensões não ocorrem na mesma deformação. Como já mencionado na Seção 4.2.2, essa tensão de pico τ_p pode ser compreendida como uma medida da tensão limite de

⁷ t_c é o tempo que as curvas levam para se desviar da curva de referência.

escoamento do material de acordo com a visão de alguns autores (Barnes e Nguyen, 2001; Bonn et al., 2015; Bonnecaze, 1992; Carrier e Petekidis, 2009; Liddel e Boger, 1996; Sentjabrskaja et al., 2014; Stokes e Telford, 2004; Varnik et al., 2003), e como evidenciado pela Figura 5.3, depende da taxa de deformação imposta ao material. A deformação correspondente ao pico de tensões, ou seja, a deformação de pico γ_p , pode então ser compreendida como uma medida da deformação limite de escoamento γ_0 de acordo com esses autores. Entretanto, os valores de γ_p em função da taxa de deformação imposta seguem uma relação exponencial, conforme representado pelo gráfico em detalhe na Figura 5.3. Nesse detalhe, os pontos representam a média das deformações de pico avaliadas com as três medições realizadas, enquanto as barras de erro representam o desvio padrão dos dados. Dessa forma, pode-se perceber que a deformação de pico γ_p não é uma característica constante para esse material nas condições experimentais avaliadas, mas varia de 0,74 a 1,54 – uma variação de aproximadamente 108%. A tensão de pico τ_p , por sua vez, aumentou de 134 Pa a 203 Pa, o que corresponde a uma variação percentual de aproximadamente 51%.

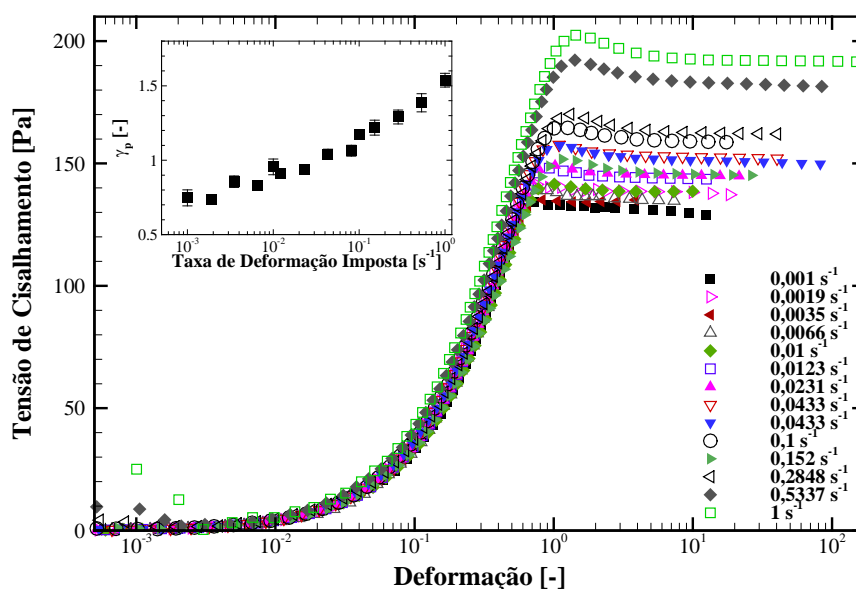


Figura 5.3 – Curvas de tensão de cisalhamento em função da deformação para os patamares de taxas de deformação.

O gráfico em detalhe apresenta as deformações de pico γ_p em função das taxas de deformação impostas

Para evidenciar a deformação limite de viscoelasticidade linear, foi utilizado o programa para ajustes consecutivos do modelo de Maxwell - apresentado na Seção 4.3.1 - nos dados obtidos com cada uma das taxas de deformação impostas. O programa realiza diversos ajustes consecutivos do modelo de Maxwell, Equação (2.11), ao longo do espectro de tensões e deformações avaliados. Para tanto, considera-se um intervalo fixo de 50 pontos experimentais para o ajuste e varia-se o último e o primeiro ponto do intervalo entre duas iterações consecutivas, de forma a varrer todo o conjunto de dados experimentais avaliado pelo reômetro.

O modelo de Maxwell, Equação (2.11), foi calibrado com os dados do experimento de patamar de taxas de deformação de 10^{-3} s^{-1} , e utilizado para simular o comportamento do material submetido a taxas de deformação maiores. A Figura 5.4 apresenta os valores experimentais de viscosidade em função da deformação para os experimentos de patamares de taxas de deformação, juntamente com os valores calculados de viscosidade dinâmica através do modelo de Maxwell.

Os patamares de taxas foram divididos em duas figuras distintas, Figura 5.4 (a) e (b) de forma a facilitar a visualização dos resultados. Nota-se, a partir da análise da Figura 5.4, que o modelo de Maxwell, representado pelas linhas, é capaz de prever satisfatoriamente o comportamento do material submetido a todas as taxas de deformação impostas no limite de baixas deformações. Entretanto, para deformações acima de 0,01 o comportamento simulado difere do comportamento experimental do material. Isso ocorre porque o modelo de Maxwell prevê a resposta do gel de cabelo apenas dentro do regime de viscoelasticidade linear, ou seja, no limite de pequenas deformações.

Quando submetido a deformações significativas, o material passa a responder de forma não linear, e o modelo de viscoelasticidade linear de Maxwell deixa de ser adequado para prever o comportamento da dispersão de Carbopol. Segundo Macosko (1994), o módulo de relaxação, $G(t)$, de um fluido viscoelástico dentro do regime de viscoelasticidade linear é independente da deformação. Entretanto, o módulo de relaxação $G(t)$ é uma propriedade medida a partir de testes de relaxação de tensões, e não necessariamente em experimentos de patamares de taxas de deformação. Porém, o módulo de relaxação $G(t)$ medido em experimentos de relaxação de tensões pode ser aproximado pelo módulo de elasticidade G_0 do

modelo de Maxwell (Macosko, 1994), dado pela Equação (5.1), caso o material se encontre no regime de viscoelasticidade linear.

$$G_0 = \frac{\eta_0}{\lambda} \quad (5.1)$$

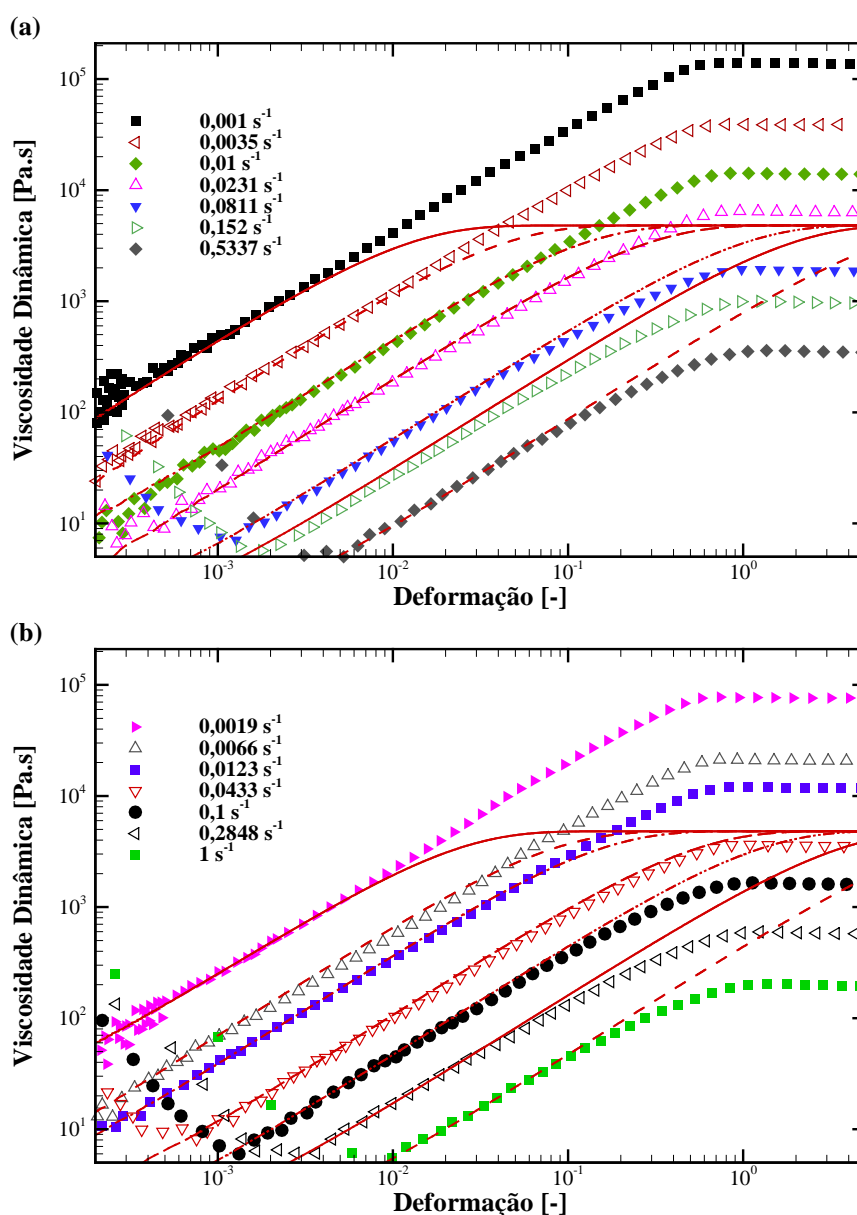


Figura 5.4 – Resultados experimentais de viscosidade dinâmica em função da deformação para os testes de patamares de taxas de deformação (símbolos) e ajustes do modelo de Maxwell calibrados com relação ao teste de patamar de taxas com a menor taxa de deformação imposta (linhas) para as taxas de 0,001; 0,0035; 0,01; 0,0231; 0,0811; 0,152 e 0,5337 s⁻¹ (a) e 0,0019; 0,0066; 0,0123; 0,0433; 0,1; 0,2848 e 1 s⁻¹ (b)

O módulo elástico G , por sua vez, pode ser definido como a razão entre a tensão τ e a deformação γ para outros tipos de experimentos, incluindo os patamares de taxas de deformação. Como os materiais elastoviscopoplásticos apresentam comportamento majoritariamente elástico no limite de baixas deformações, entende-se que as propriedades elásticas desses materiais também devem ser constantes no limite de baixas deformações, quando esses materiais se encontram gelificados. Tendo isso em vista, faz sentido que o módulo elástico do material seja constante nos instantes iniciais dos patamares de taxas, nos quais as deformações impostas ao material são pequenas. Assim, a Figura 5.5 apresenta os valores do módulo de elasticidade G_0 do modelo de Maxwell no eixo vertical em função da deformação final do intervalo ajustado para cada iteração do programa para o experimento conduzido com a taxa de deformação de $0,0019 \text{ s}^{-1}$. Além disso, a Figura 5.5 também apresenta no eixo vertical a relação entre a tensão e a deformação medidas, que será denominada no presente trabalho de módulo elástico, G , dado pela Equação (5.2).

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (5.2)$$

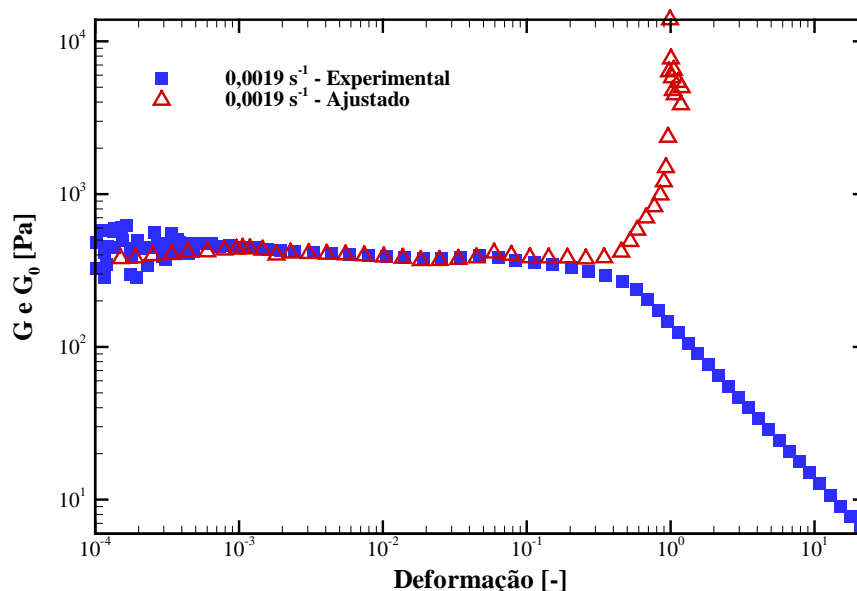


Figura 5.5 –Módulo de elasticidade obtido com o programa de múltiplos ajustes do modelo de Maxwell, G_0 , e módulo de elasticidade experimental, G , em função das deformações finais dos intervalos de ajuste para cada iteração do programa para o patamar de taxas de deformação de $0,0019 \text{ s}^{-1}$

A partir da análise da Figura 5.5, nota-se que o módulo elástico experimental apresenta valores aproximadamente constantes para uma ampla faixa de deformações, o que indica que o material responde dentro do regime de viscoelasticidade linear para essa faixa de deformações. Além disso, observa-se que o módulo de elasticidade calculado pelo modelo de Maxwell apresenta valores bastante próximos dos valores do módulo elástico experimental do gel de cabelo no limite de baixas deformações. Dessa maneira, define-se a deformação limite de viscoelasticidade linear γ_c^{vl} para experimentos de patamares de taxas de deformação como a deformação na qual a diferença relativa entre os módulos de elasticidade experimental e calculado pelo modelo de Maxwell é maior do que um limite arbitrariamente definido, que nesse caso foi adotado como 1%.

Com isso em mente, torna-se possível avaliar os valores das tensões e deformações críticas para os demais experimentos de patamar de taxas de deformação. A tensão e a deformação de pico, τ_p e γ_p , são definidas com a tensão e a deformação observadas no pico de tensões. A tensão e a deformação limite de viscoelasticidade linear, τ_c^{vl} e γ_c^{vl} , por sua vez, são definidas como as grandezas avaliadas no ponto em que o desvio entre G experimental e G_0 calculado pelo modelo de Maxwell é superior a 1%. A Figura 5.6 (a) apresenta os valores das duas deformações críticas, γ_p e γ_c^{vl} , em função das taxas de deformação impostas, enquanto a Figura 5.6 (b) apresenta os valores das tensões críticas τ_p e τ_c^{vl} também em função das taxas de deformação impostas. Os pontos representam as médias dos valores medidos, enquanto as barras de erro representam o desvio padrão dos dados.

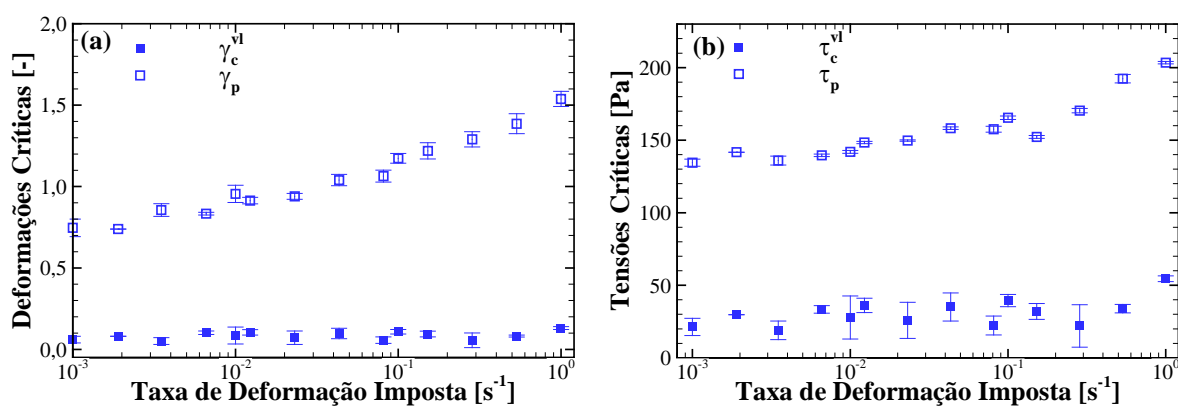


Figura 5.6 – Deformações de pico e de viscoelasticidade linear (a) e tensões de pico e de viscoelasticidade linear (b) em função das taxas de deformação impostas em experimentos de patamares de taxas de deformação

Duas características principais devem ser ressaltadas na análise da Figura 5.6 (a) e da Figura 5.6 (b). Primeiramente, nota-se que transição entre o regime de viscoelasticidade linear e não linear ocorre a deformações e a tensões menores do que o ponto tradicionalmente associado ao escoamento do material, ou seja, o ponto de tensão máxima. Isso indica que o material sai do regime de viscoelasticidade linear antes de culminar no pico de tensões, que é associado ao ponto característico de escoamento do material por diversos autores (Barnes e Nguyen, 2001; Bonn et al., 2015; Bonnecaze, 1992; Liddel e Boger, 1996; Sentjabrskaja et al., 2014; Stokes e Telford, 2004; Varnik et al., 2003). Em segundo lugar, nota-se uma variação considerável das grandezas avaliadas no pico de tensões, τ_p e γ_p , com a escala de tempo característica do experimento, ou seja, com a taxa de deformação imposta. Esse comportamento já foi relatado na literatura (Fernandes et al., 2016; Nguyen e Boger, 1983), a ponto do pico de tensões ser referenciado como uma medida transiente da tensão limite de escoamento, que depende da taxa de deformação imposta (Bonn et al., 2015).

Entretanto, as grandezas críticas que definem o limite de viscoelasticidade linear aparentam ser aproximadamente constantes, de forma semelhante ao que foi relatado por Bird et al. (1987) para materiais puramente viscoelásticos. Além disso, as propriedades elásticas do material, representadas pelo módulo elástico experimental G e pelo módulo de elasticidade do modelo de Maxwell, G_0 , são constantes para uma taxa de deformações aplicada dentro do regime de viscoelasticidade linear. O ponto que caracteriza o desvio do comportamento linear em experimentos com controle de taxas de deformação é pouco relatado na literatura (Lin e Brodkey, 1985; Nagase e Okada, 1986), apesar de se adequar à definição de limite de escoamento, ou seja, o ponto no qual o material deixa de se comportar como um sólido elástico e passa a se deformar como um fluido (Bonn et al., 2015).

5.3 Patamares de Tensão de Cisalhamento

Conforme discutido na seção 4.2.4, testes de fluência múltipla com tensões de cisalhamento constantes podem ser utilizados para determinar a tensão limite de escoamento de materiais estruturados (Coussot et al., 2002b, 2006; Da Cruz et al., 2002; Møller et al., 2009a, 2006). A Figura 5.7 apresenta a deformação em função do tempo para diferentes níveis de tensão impostos, de 40 a 140 Pa.

Nota-se na Figura 5.7 que a deformação tende a valores praticamente constantes para tensões abaixo de 100 Pa, e cresce nitidamente para tensões impostas superiores a 126 Pa. O acréscimo de deformações para tensões impostas entre 100 e 126 Pa é bastante gradual, indicando que o gel de cabelo apresenta certo grau de dependência do tempo próximo à sua tensão limite de escoamento, de acordo com o que foi observado por Souza Mendes et al. (2014). Entretanto, uma mudança repentina no comportamento da deformação é observada entre as tensões impostas de 125,8 Pa e 126 Pa. A deformação passa a aumentar significativamente ao longo do tempo para a tensão imposta de 126 Pa quando comparado com a tensão de 125,8 Pa, ainda que a diferença entre as tensões impostas seja de apenas 0,2 Pa. Esse aumento da deformação é uma evidência da bifurcação de viscosidades (Coussot et al., 2002b; Da Cruz et al., 2002; Møller et al., 2009b), e ocorre devido ao colapso da estrutura do material quando a tensão limite de escoamento é superada devido à propagação da perturbação da estrutura do material, em um efeito conhecido como ‘efeito avalanche’ (Coussot et al., 2002a).

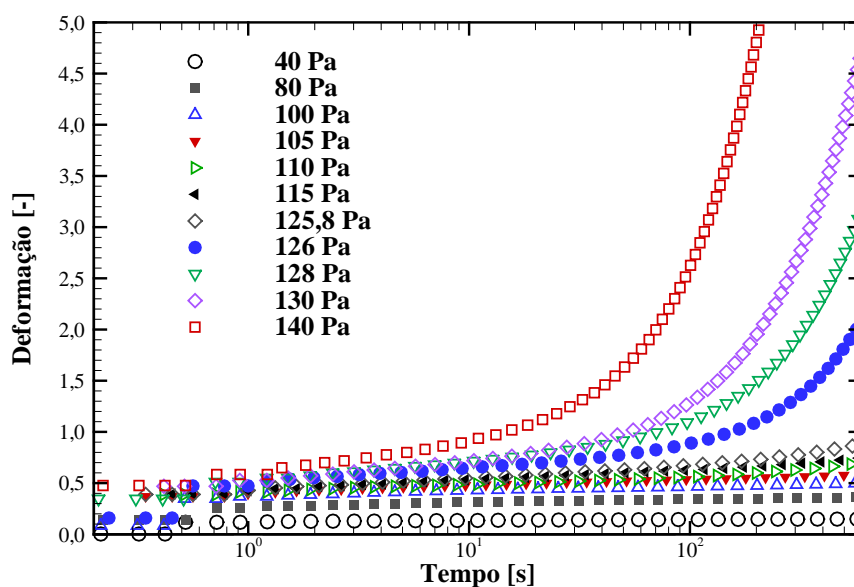


Figura 5.7 - Deformação em função do tempo para ensaios de fluência múltipla

Isso fica mais claro a partir da análise da Figura 5.8 (a), que apresenta a viscosidade em função da deformação para as tensões impostas de 125,8 e 126 Pa. Nota-se uma bifurcação de viscosidades do material para essas duas tensões impostas, que é tradicionalmente associada

ao limite de escoamento do material (Coussot et al., 2002b; Da Cruz et al., 2002; Møller et al., 2009b): a viscosidade tende a um valor finito quando o material é submetido à tensão de 126 Pa, ao contrário do que ocorre com a tensão de 125,8 Pa. A elevada dispersão dos pontos para a tensão de 125,8 Pa indica que o material se reestruturou durante o patamar de tensões após 100 s de teste, uma vez que a taxa de deformações resultante tende a zero. Dessa forma, entende-se que a tensão de bifurcação de viscosidades τ_{bv} do gel de cabelo em experimentos de fluência é de aproximadamente 125,8 Pa.

A determinação da deformação de bifurcação de viscosidades, γ_{bf} , pode ser feita através da avaliação da deformação para o maior patamar de tensões que define a bifurcação de viscosidades dentro da escala de tempo considerada para o experimento. A variação da deformação com o tempo para o patamar de tensão de 126 Pa é gradual, e não apresenta um ponto de inflexão bem definido como os observados por Hou (2012) e Tarcha et al. (2015) em seus experimentos conduzidos com petróleos parafínicos, ou nos experimentos conduzidos com um fluido de perfuração em um trabalho anterior (Fernandes, 2014). Por esse motivo, a deformação de bifurcação de viscosidades do material foi avaliada pelo cruzamento de duas curvas do tipo lei de potência ajustadas aos dados avaliados na tensão de 126 Pa, bem abaixo e bem acima da faixa em que ocorre a quebra da estrutura do material. Assim, obtém-se o valor de 0,9 para a deformação limite de escoamento γ_0 avaliada com os testes de patamares de tensões de cisalhamento de 125,8 e 126 Pa, conforme representado na Figura 5.8 (b).

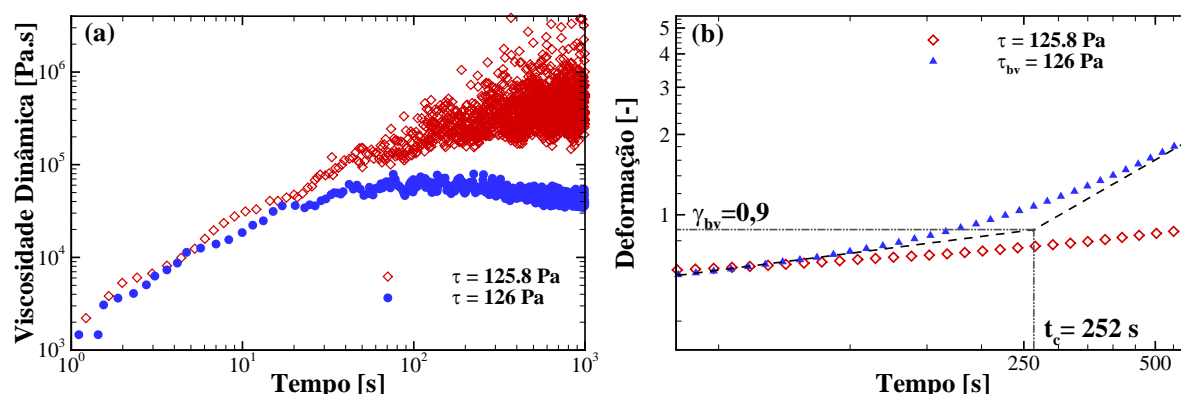


Figura 5.8 – Viscosidade em função da deformação (a) e deformação em função do tempo (b) para os patamares de tensões de 125,8 e 126 Pa.

Para cada um dos patamares de tensão impostos que é superior à tensão mínima para romper a estrutura do material, é possível obter uma deformação característica para a quebra da estrutura do material, ou seja, uma deformação de bifurcação de viscosidades, γ_{bv} , e um tempo característico para a quebra. Caso patamares de tensão de cisalhamento maiores do que 126 Pa (nesse caso, os patamares de 128, 130 e 140 Pa mostrados na Figura 5.7) sejam usados para avaliar a deformação crítica de bifurcação de viscosidades, valores diferentes para γ_{bv} e para os tempos característicos para a desestruturação são encontrados. Assim, é possível avaliar valores distintos de γ_{bv} - e conseqüentemente, de τ_{bv} - para diferentes escalas de tempos característicos, através de ajustes de curvas do tipo lei de potência semelhantes à apresentada na Figura 5.8 (b). Essas curvas são apresentadas na Figura 5.9 a seguir, onde se observam os diferentes valores de γ_{bv} para os diferentes patamares de tensões de 128 Pa (a), 130 Pa (b) e 140 Pa (c).

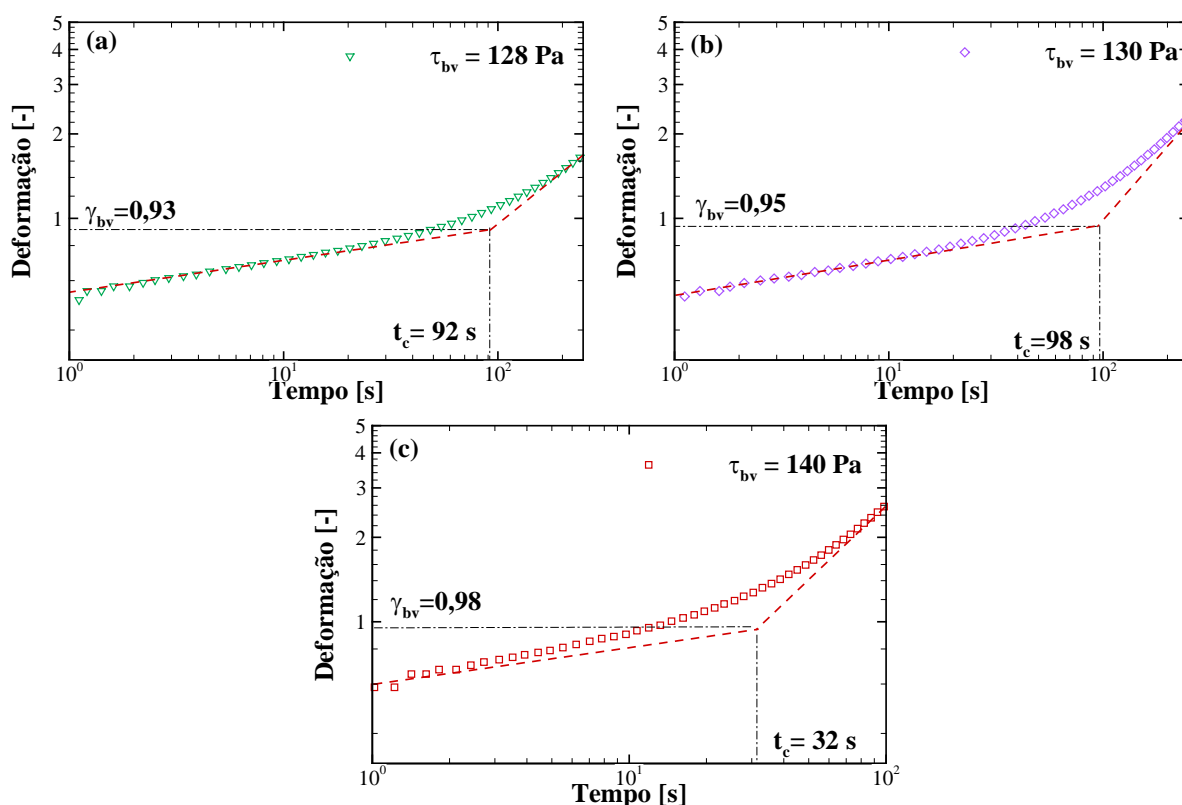


Figura 5.9 – Curvas de deformação em função do tempo para os patamares de tensão de 128 Pa (a), 130 Pa (b) e 140 Pa (c)

A escala de tempo dos eixos horizontais das curvas apresentadas na Figura 5.9 (a), (b) e (c) foram reduzidas quando comparadas à Figura 5.8 (b), uma vez que quando patamares de tensão maiores são aplicados, o material se rompe mais rapidamente. Observa-se, na Figura 5.9, que as deformações de bifurcação de viscosidades avaliadas com as diferentes duplas de patamares de tensões são aproximadamente constantes, e próximas a 0,95. Dessa forma, entende-se que a estrutura do material se rompe quando se atingem deformações da ordem de 1, corroborando os resultados obtidos por diversos autores (Andrade et al., 2013; Fernandes et al., 2014; Hou, 2012; Tarcha et al., 2015) que observaram que as deformações críticas para o escoamento de diferentes materiais são da ordem de 1 em experimentos de fluência.

A determinação do limite de viscoelasticidade linear pode ser feita através da construção de curvas isocrônicas com os dados dos patamares de tensão de cisalhamento (Golub e Fernati, 2005; Knauss e Zhu, 2002; Riande et al., 2000), conforme discutido na seção 4.3.3. O tempo característico dos experimentos nesse tipo de análise pode ser entendido como o tempo decorrido a partir do início de cada um dos patamares de tensões. Dessa forma, pode-se obter a resposta do material após diferentes tempos característicos a partir de um único conjunto de testes de fluência. As curvas isocrônicas construídas com os valores dos patamares de tensão após 50, 100, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 e 550 s são apresentadas na Figura 5.10 abaixo, em que as deformações após diferentes intervalos de tempo são apresentadas em função das correspondentes tensões de cisalhamento impostas.

A avaliação do limite de viscoelasticidade linear pode ser feita através do limite de linearidade das curvas isocrônicas (Golub e Fernati, 2005; Golub e Oleinik, 1990; Riande et al., 2000). Nota-se que as curvas apresentadas na Figura 5.10 são aproximadamente lineares no limite de baixas deformações, evidenciando uma resposta dentro da região de viscoelasticidade linear. Dessa forma, pode-se entender o limite de viscoelasticidade linear como o ponto no qual as curvas isocrônicas apresentam um desvio superior a um limite arbitrário com relação a uma reta ajustada aos primeiros pontos. Não foi encontrada na literatura nenhuma informação que indicasse o número correto de pontos utilizados para o ajuste linear. A norma ASTM E111 (2010), que apresenta as diretrizes para o cálculo do módulo de Young de metais, indica que o número de pontos utilizados para o ajuste de uma reta com o objetivo de verificar o limite de linearidade em curvas de tensão em função da deformação é arbitrário. Como o princípio de cálculo do limite de linearidade das curvas

isocrônicas de um material elastoviscoplastico é semelhante ao princípio de cálculo do módulo de Young, as diretrizes da norma ASTM E111 (2010) foram adotadas.

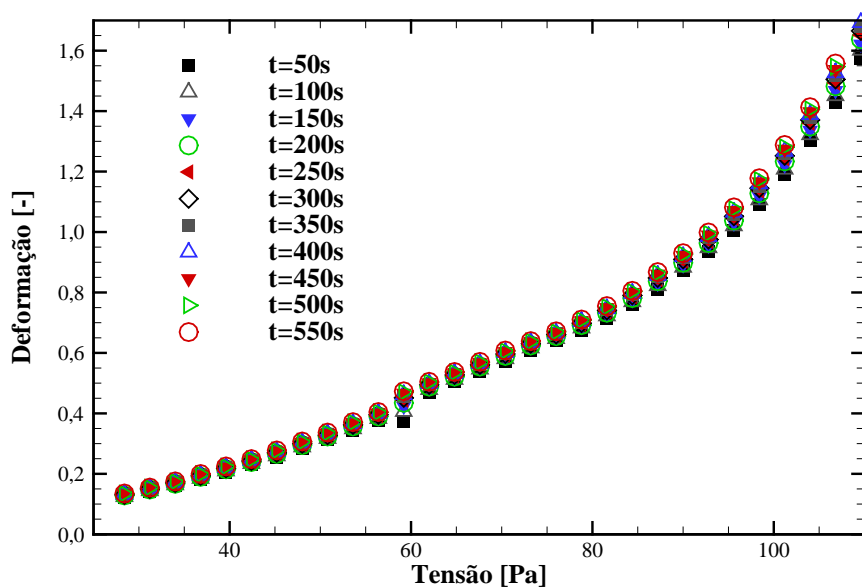


Figura 5.10 – Curvas isocrônicas construídas com os dados de experimentos de fluência múltipla

Assim, podem-se ajustar retas aos quatro primeiros pontos de cada uma das curvas isocrônicas, conforme apresentado na Figura 5.11 para a isocrônica construída com os dados dos patamares de tensões após 50 s.

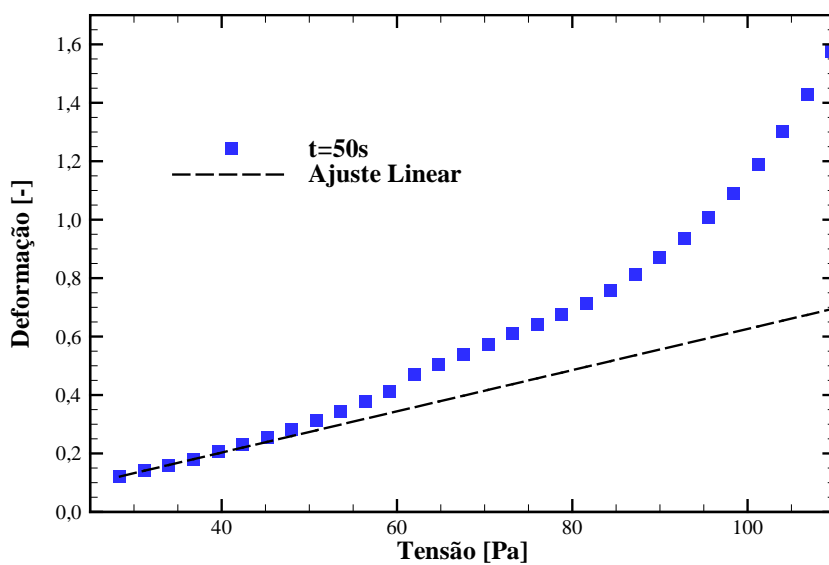


Figura 5.11 – Curva isocrônica de deformação em função da tensão para os experimentos de fluência múltipla após 50 s.

A linha tracejada representa uma reta ajustada aos quatro primeiros pontos experimentais

Para todas as curvas isocrônicas avaliadas, o ajuste da reta aos quatro primeiros pontos das curvas apresentou um coeficiente de determinação de Pearson (R^2) superior a 0,99. A deformação e a tensão limites de viscoelasticidade linear, γ_c^{vl} e τ_c^{vl} , são identificadas no ponto em que o desvio entre a curva isocrônica e a reta ajustada é superior a um valor arbitrário, adotado como 1%. Com essa metodologia, é possível avaliar γ_c^{vl} e τ_c^{vl} para todas as curvas isocrônicas apresentadas na Figura 5.10.

Finalmente, podem-se apresentar as grandezas definidas pela bifurcação de viscosidades, τ_{bv} e γ_{bv} , e de viscoelasticidade linear, γ_c^{vl} e τ_c^{vl} , em função do tempo característico dos patamares de tensões, ou seja, em função de diferentes intervalos de duração dos patamares de tensões. A Figura 5.12 (a) apresenta os valores das deformações críticas, γ_{bv} e γ_c^{vl} , em função dos tempos característicos dos experimentos, enquanto a Figura 5.12 (b) apresenta os valores das tensões críticas τ_{bv} e τ_c^{vl} .

Os tempos característicos utilizados para caracterizar as grandezas críticas avaliadas na bifurcação de viscosidades, γ_{bv} e τ_{bv} , são os tempos obtidos no cruzamento das duas curvas tipo lei de potência apresentadas na Figura 5.8 e na Figura 5.9. Por sua vez, os tempos característicos usados para caracterizar as grandezas que definem o limite de viscoelasticidade linear, γ_c^{vl} e τ_c^{vl} , são as durações dos patamares de tensões usados na construção das curvas isocrônicas.

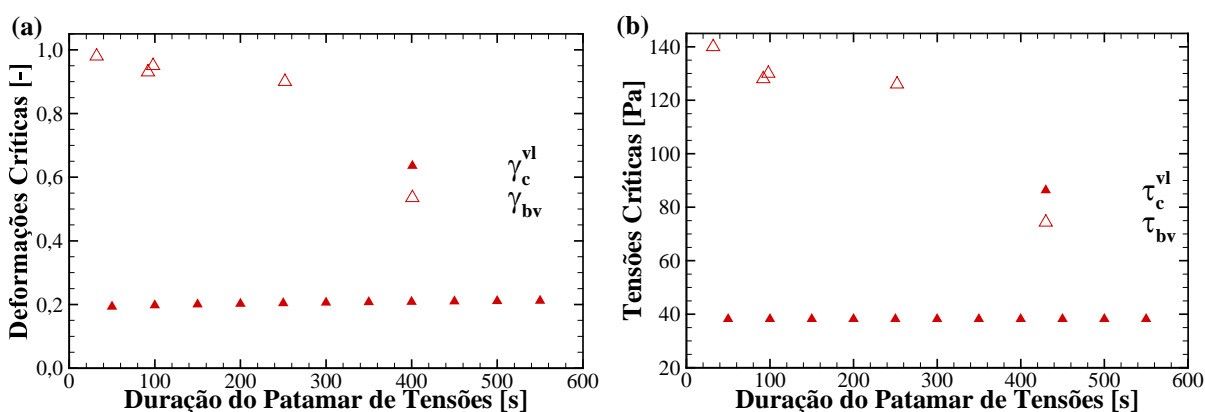


Figura 5.12 – Deformações (a) e tensões (b) críticas em função do tempo de duração dos patamares de tensões para os experimentos de fluência múltipla

A partir da análise da Figura 5.12, pode-se observar que os valores de τ_{bv} , τ_c^{vl} , γ_{bv} e γ_c^{vl} avaliados são da mesma ordem das grandezas críticas avaliadas nos experimentos de patamar de taxas de deformação constante apresentados na seção 5.2. Além disso, nota-se que as grandezas correspondentes ao limite de viscoelasticidade linear, τ_c^{vl} e γ_c^{vl} , variam pouco com o tempo de duração dos patamares de tensões impostos.

5.4 Varredura Oscilatória de Amplitude de Tensões

Varreduras oscilatórias de amplitudes de tensões foram realizadas a diferentes frequências com o objetivo de avaliar o comportamento do material solicitado ao longo de diferentes faixas de excitação. Um resultado típico desse tipo de experimento, obtido com a frequência de 1 Hz, é apresentado na Figura 5.13.

Cada experimento foi repetido três vezes, e as curvas de G' e G'' apresentadas em função da tensão de cisalhamento, Figura 5.13 (a), e da deformação, Figura 5.13 (b), representam as médias das três medições, realizadas no reômetro MARS III. As barras de erro, por sua vez, representam o desvio padrão dos valores medidos dos módulos dinâmicos. Nota-se que o módulo de armazenamento, G' , do material a baixas tensões e deformações é maior do que o módulo de dissipação, G'' , o que indica um comportamento majoritariamente elástico do gel.

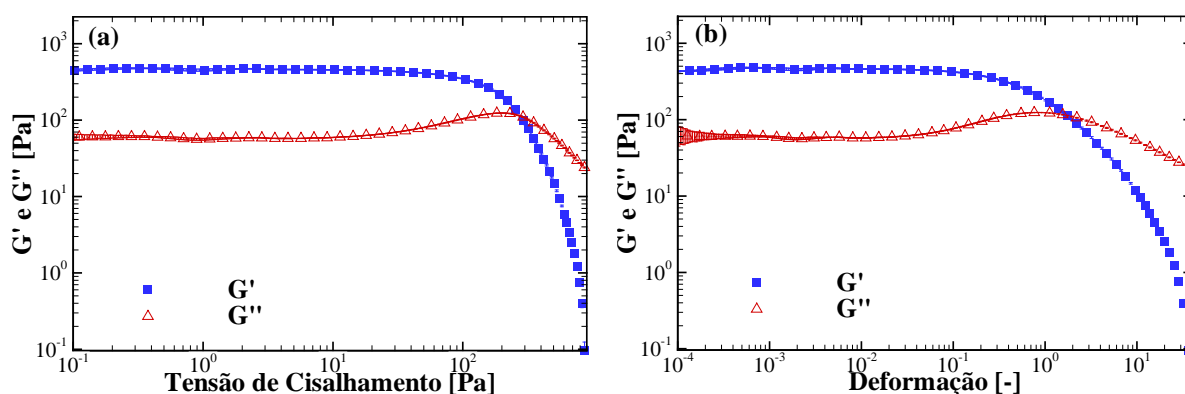


Figura 5.13 – Módulos dinâmicos em função da amplitude de tensão (a) e de deformação (b) para o experimento de varredura oscilatória de amplitude de tensões com frequência de 1 Hz

Adicionalmente, nota-se na Figura 5.13 (b) que os valores de ambos os módulos dinâmicos são aproximadamente constantes para deformações de até 0,1, indicando que o material responde dentro do regime de viscoelasticidade linear nessas condições (Hyun et al., 2002, 2011; Larson, 1999). Também é possível observar que, após o decréscimo de G' , ambos os módulos dinâmicos se cruzam em uma tensão de cisalhamento de cruzamento τ_{cr} e em uma deformação de cruzamento γ_{cr} bem definidas. Esse ponto de cruzamento, também conhecido por *crossover*, é tradicionalmente utilizado como uma estimativa do ponto limite de escoamento (Bonn et al., 2015), e tem sido utilizado por diversos autores para determinar o ponto limite de escoamento de fluidos estruturados (Andrade et al., 2015; Hermes e Clegg, 2013; Koumakis e Petekidis, 2011; Larson, 1999; Mason et al., 1996; Møller et al., 2009a; Patel et al., 2015; Rogers et al., 2010; Segovia-Gutiérrez et al., 2012; Vaart et al., 2013). Apesar disso, o uso do *crossover* como estimativa da tensão limite de escoamento pode ser contestado, uma vez que a partir do momento em que G' e G'' não são mais constantes, o material se encontra no regime de viscoelasticidade não linear, no qual as definições de G' e G'' não são mais válidas (Bonn et al., 2015). Dessa forma, a estimativa do limite de escoamento através do *crossover* deve ser usada com a ressalva de que, apesar de ser um ponto de fácil identificação nos resultados, pode não representar de forma adequada a tensão e a deformação limites de escoamento do material devido às não linearidades presentes quando G' e G'' deixam de ser constantes.

Conforme discutido na seção 4.3.2, o limite de viscoelasticidade linear pode ser inferido através de uma transformada de Fourier. Um resultado típico da análise de Fourier é apresentado a seguir, para um ciclo de tensões que se encontra no regime de viscoelasticidade não linear para a frequência de 1 Hz. A Figura 5.14 (a) apresenta os valores da tensão de cisalhamento impostos e a resposta de deformações resultante em função do tempo de duração do ciclo. Nota-se que, apesar da tensão de cisalhamento ser imposta de forma senoidal, a resposta em termos de deformação é periódica, mas não senoidal. Isso fica mais claro a partir da análise da Figura 5.14 (b), que apresenta a tensão imposta em função da deformação resultante, ou a curva de Lissajous (Hyun et al., 2011) para o ciclo em questão. Nota-se que o formato da curva de Lissajous não é elíptico, o que indica que a resposta do material não corresponde ao regime de viscoelasticidade linear.

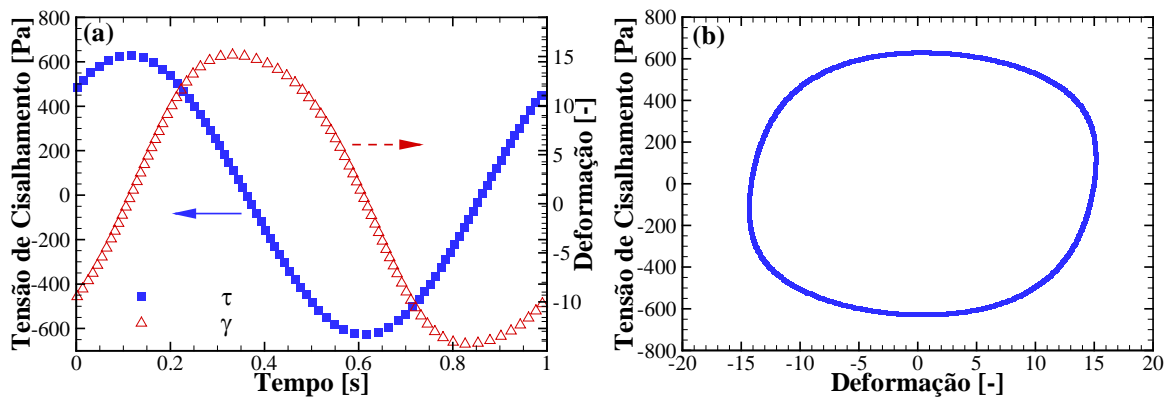


Figura 5.14 – Tensão de cisalhamento e deformação em função do tempo para um ciclo na região não linear da varredura oscilatória de amplitude de tensões com frequência de 1 Hz (a) e a correspondente curva de Lissajous (b)

A transformada de Fourier, realizada com o sinal de resposta da deformação, traz mais uma evidência de que o comportamento do material nesse ciclo de tensões é não linear. A Figura 5.15 (a) apresenta os valores das intensidades de cada um dos harmônicos normalizados pela intensidade do primeiro harmônico, ou seja, I_n/I_1 , em função das frequências de cada harmônico normalizadas em relação à frequência do primeiro harmônico, ω_n/ω_1 . A linha tracejada representa o critério que define o limite de viscoelasticidade linear de acordo com Hyun et al. (2011): se a intensidade do terceiro harmônico for maior do que 0,5% da intensidade do primeiro harmônico, entende-se que o material já não responde mais no regime de viscoelasticidade linear. Como pode ser observado, o ciclo avaliado não se encontra no regime de viscoelasticidade linear, uma vez que $I_3/I_1 > 0,5\%$.

A Figura 5.15 (b) apresenta as contribuições dos harmônicos ímpares no sinal de respostas de deformações apresentado na Figura 5.15 (a). São apresentadas as contribuições do 1º harmônico, do 3º harmônico, da soma do 1º e do 3º harmônicos e a soma de todos os harmônicos ímpares. A resposta de deformações não é bem representada pela reconstrução do sinal usando apenas o 1º harmônico, que é uma senóide pura. Entretanto, quando se somam as contribuições do 1º e do 3º harmônicos, nota-se que o resultado é muito próximo da resposta do sinal de deformações experimental. Assim, fica claro a partir da análise da Figura 5.15 (b) que a contribuição do terceiro harmônico é considerável, o que indica a presença de não linearidades na resposta do material.

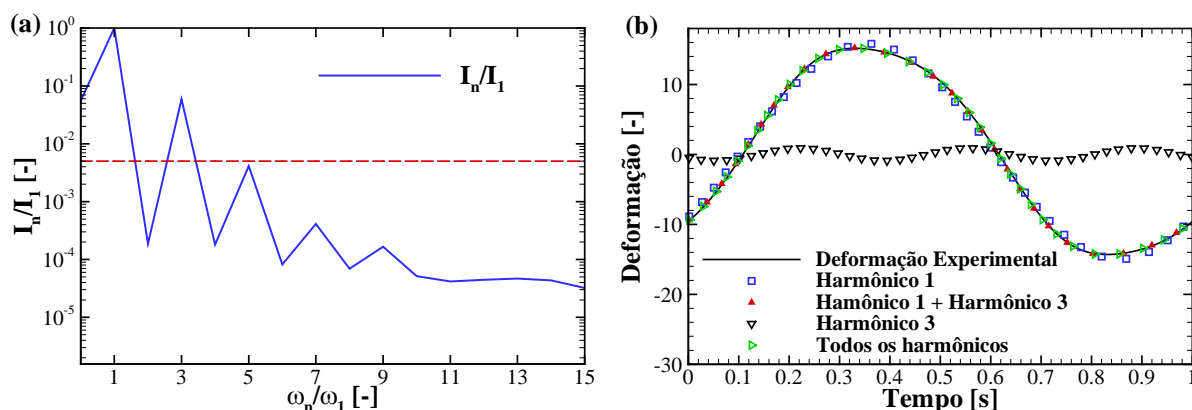


Figura 5.15 – Intensidades dos diferentes harmônicos relativas à do 1º harmônico em função das frequências normalizadas (a) e reconstrução do sinal de resposta de deformações em função do tempo com os harmônicos ímpares (b)

Com essa técnica, é possível obter os valores da deformação e da tensão limite de viscoelasticidade linear para cada uma das varreduras oscilatórias. A Figura 5.16 (a) apresenta os valores da deformação limite de viscoelasticidade linear, definida pela transformada de Fourier, e da deformação de cruzamento, definida pelo cruzamento de G' e G'' , em função das frequências das varreduras oscilatórias de tensões. Cada ponto representa a média das grandezas críticas avaliadas, enquanto as barras representam o desvio padrão. De forma análoga, a Figura 5.16 (b) apresenta os valores da tensão de cruzamento e da tensão limite de viscoelasticidade linear em função das frequências avaliadas.

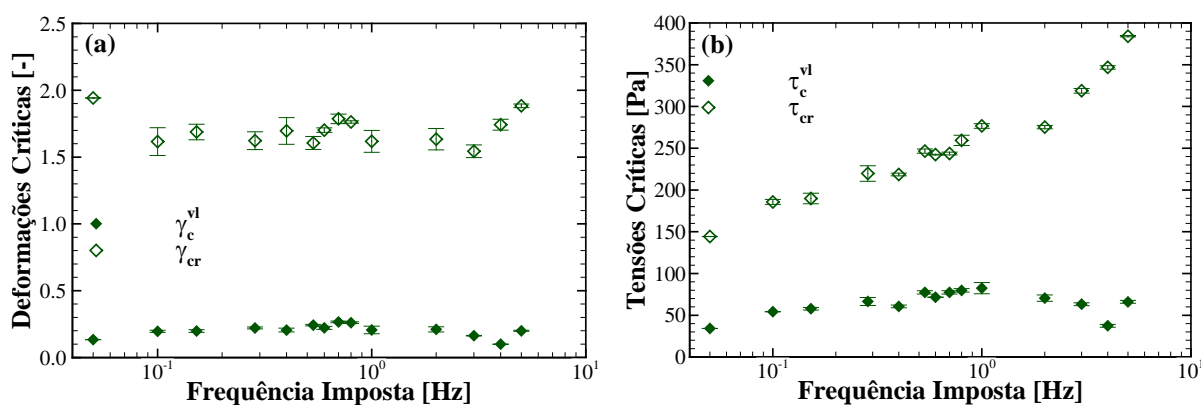


Figura 5.16 – Deformações de *crossover* e de viscoelasticidade linear (a) e tensões de *crossover* e de viscoelasticidade linear (b) em função da frequência para as varreduras oscilatórias de amplitude de tensões

Dessa forma, fica claro a partir da análise da Figura 5.16 que a tensão de cruzamento τ_{cr} , definida pelo cruzamento dos módulos dinâmicos G' e G'' , depende bastante da frequência utilizada na varredura, ao contrário da deformação de cruzamento γ_{cr} . É interessante notar também que as duas grandezas críticas que definem o limite de viscoelasticidade linear, γ_c^{vl} e τ_c^{vl} , variam pouco com a frequência de excitação. Adicionalmente, a transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear nos ensaios oscilatórios cujos resultados são apresentados na Figura 5.16 acontece a tensões e deformações menores do que as tensões e deformações tradicionalmente associadas ao escoamento do material, ou seja, no cruzamento de G' e G'' . Os resultados obtidos com os ensaios oscilatórios são semelhantes àqueles obtidos nos patamares de taxas de deformação e de tensão de cisalhamento, apresentados nas seções 5.2 e 5.3 respectivamente.

5.5 Fluência, relaxação de tensões e recuperação

A partir dos três tipos de ensaios apresentados nas seções 5.2 a 5.4, nota-se que as grandezas que são tradicionalmente associadas ao limite de escoamento de acordo com diferentes métodos apresentados na literatura (pico de tensões, bifurcação de viscosidades e cruzamento de G' e G'') apresentam valores maiores do que as grandezas críticas que definem o limite de viscoelasticidade linear, τ_c^{vl} e γ_c^{vl} . Tendo isso em vista, foram realizados testes de fluência e de relaxação de tensões seguidos por etapas de recuperação nas quais a tensão é nula, de forma a captar o ponto ou a região na qual deformações do material passam a ser irreversíveis. Em outras palavras, busca-se determinar o instante em que o material deixa de responder de forma completamente reversível e passa a apresentar as primeiras irreversibilidades de deformações. O ponto no qual as deformações sofridas pelo material passam a ser irreversíveis pode ser compreendido como uma medida da tensão limite de escoamento (Bohlin, 1988; Malkin e Kulichikhin, 2015; Nguyen e Boger, 1992; Yang et al., 1986), e corresponde ao surgimento das deformações plásticas do material (Nguyen e Boger, 1992; Vicente e Berli, 2013).

A Figura 5.17 apresenta os resultados de experimentos conduzidos com patamares de deformações (testes de relaxação de tensões) seguidos por etapas de recuperação, conforme discutido na Seção 4.2.5.

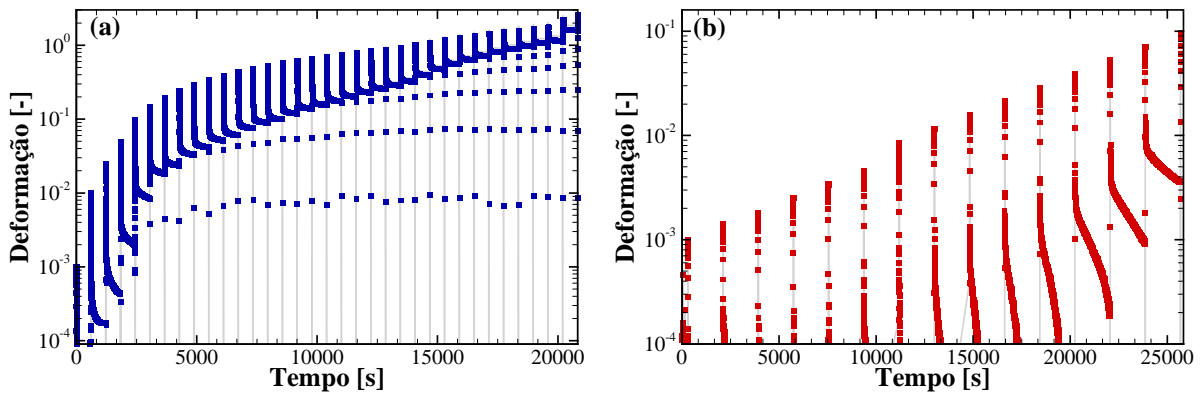


Figura 5.17 – Curvas de recuperação da deformação em função do tempo para experimentos com patamares de deformação impostos e etapas de recuperação de 10 min (a) e 30 min (b)

A Figura 5.17 (a) apresenta as curvas de deformação em função do tempo para sucessivos patamares de deformação de 0,001 a 3 durando 10 s cada, seguidos por etapas de recuperação de 10 min. A Figura 5.17 (b), por sua vez, também apresenta os resultados de patamares de deformação sucessivos de 0,001 a 0,1 durando 10 s cada, porém seguidos por etapas de recuperação com duração de 30 minutos.

A partir da análise da Figura 5.17, nota-se que o material se recupera significativamente quando deformações pequenas são impostas, mas que a recuperação da deformação não é completa para deformações maiores. Isso fica mais claro quando se avalia a porcentagem da deformação recuperada γ_{rec} , Equação (5.3), conforme sugerido por Ding et al. (2014), Lin e Navailles (2012) e Ruiz Martinez et al. (2007). Nessa equação, γ_p é a deformação imposta no patamar, enquanto γ_{res} é a deformação residual observada no fim de cada etapa de recuperação da deformação.

$$\gamma_{rec} [\%] = \frac{\gamma_p - \gamma_{res}}{\gamma_p} \cdot 100 \quad (5.3)$$

A Figura 5.18 apresenta a porcentagem da deformação recuperada γ_{rec} para os experimentos com duração de 10 min e 30 min nas etapas de recuperação em função da deformação imposta em cada um dos patamares, γ_p .

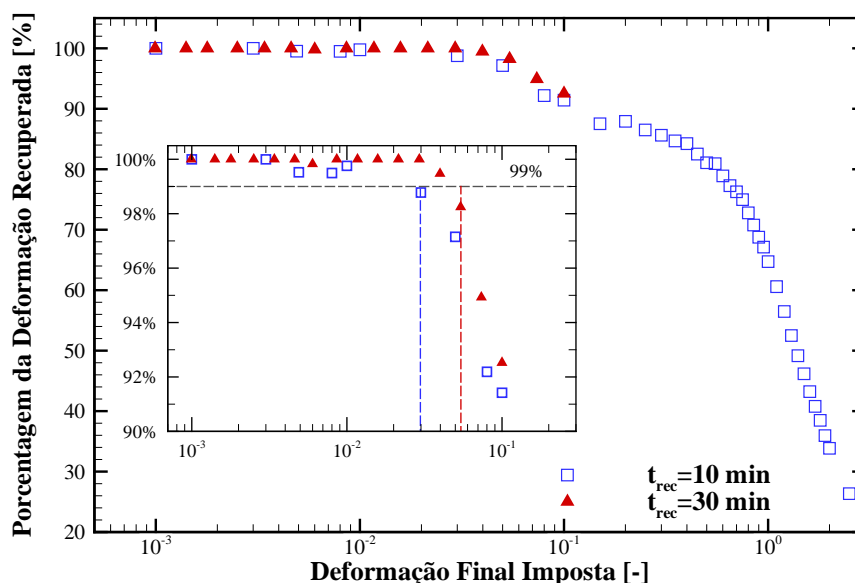


Figura 5.18 – Porcentagem da deformação recuperada em função da deformação imposta para os experimentos com tempos de recuperação de 10 e 30 min
O detalhe representa uma ampliação da região limite de reversibilidade

Nota-se na Figura 5.18 que, para deformações até aproximadamente 0,02, os dois experimentos levaram a recuperações próximas de 100%, o que indica um comportamento de sólido viscoelástico completamente reversível (Macosko, 1994). Além disso, a porcentagem recuperada com as duas durações de patamar de deformações é equivalente, indicando que o tempo de 10 min pode ser usado satisfatoriamente para avaliar a porcentagem da recuperação das deformações na região de baixas deformações. Finalmente, observa-se no detalhe da Figura 5.18 que a deformação que caracteriza o limite de 99% de recuperação corresponde a aproximadamente 0,025 para o teste com recuperação de 10 min e a 0,039 para o teste com recuperação de 30 min.

Uma abordagem semelhante pode ser conduzida para ensaios com controle de tensões de cisalhamento. Nesse caso, tensões de cisalhamento de 1 a 64 Pa foram impostas de forma sucessiva durante 10 s, seguidas por etapas de recuperação durando 30 min. A Figura 5.19 apresenta a deformação em função do tempo para os experimentos de fluência seguidos por etapas de recuperação.

De forma análoga aos experimentos com patamares de deformações apresentados na Figura 5.17, o material se deforma durante a aplicação dos patamares de tensão e a seguir se

recupera ao longo do tempo nos resultados apresentados na Figura 5.19. No limite de pequenas tensões, a recuperação das deformações do gel de cabelo é praticamente total. Quanto maior a tensão imposta, mais o material se deforma e conseqüentemente, menor a porcentagem da deformação recuperada. Dessa forma, pode-se avaliar também a porcentagem da recuperação das deformações de acordo com a Equação (5.4). Nessa equação, γ_{rec} é a porcentagem da deformação recuperada, γ_f é a deformação final de cada patamar de tensões, e γ_{res} é a deformação residual ao fim de cada etapa de recuperação.

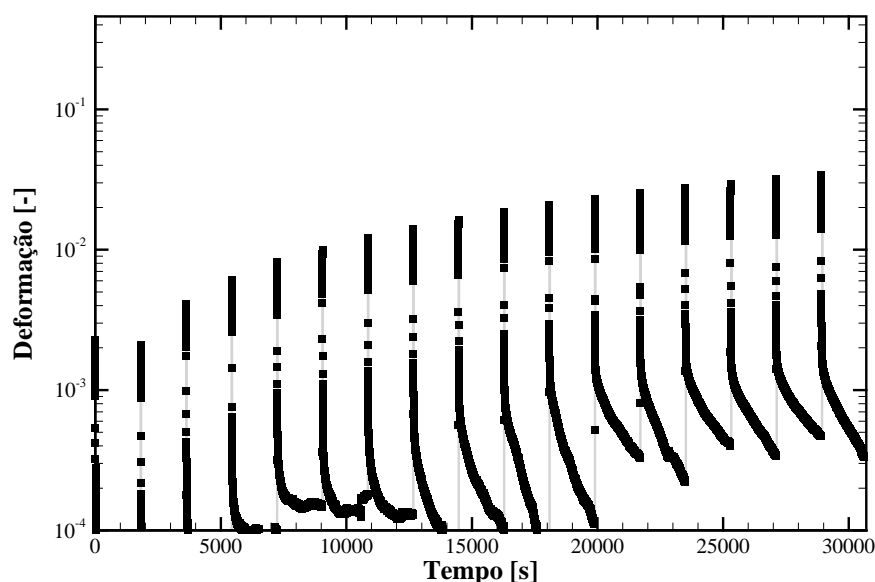


Figura 5.19 - Curvas de recuperação da deformação em função do tempo para experimentos com patamares de tensão impostos com etapas de recuperação de 30 min.

$$\gamma_{rec} [\%] = \frac{\gamma_f - \gamma_{res}}{\gamma_f} \cdot 100 \quad (5.4)$$

Finalmente, é possível descrever a porcentagem da deformação recuperada, γ_{rec} , em função da deformação e da tensão final de cada patamar de tensões e de deformações, conforme apresentado na Figura 5.20 (a) e na Figura 5.20 (b), respectivamente.

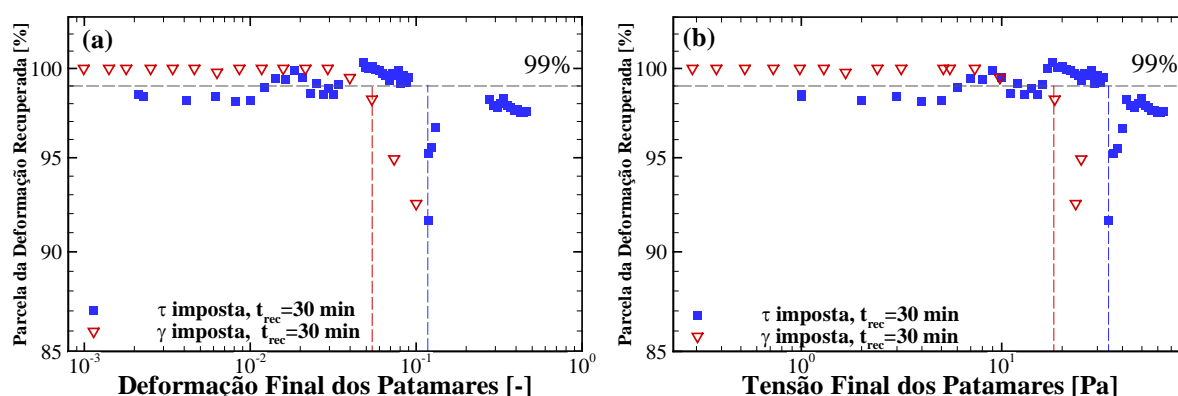
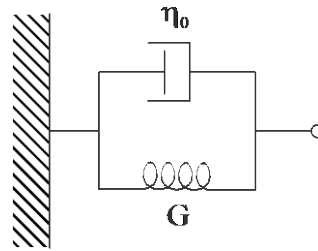


Figura 5.20 – Porcentagem da deformação recuperada em função da deformação final de cada patamar (a) e da tensão final de cada patamar (b) para os experimentos com imposição de deformações e tensões com tempo de recuperação de 30 min

O teste com controle de deformações, representado pelos triângulos vazados na Figura 5.20 (a) e na Figura 5.20 (b), revelou que o ponto acima do qual a reversibilidade de deformações do material passa a ser inferior a 99% corresponde a uma deformação crítica de 0,054 e a uma tensão crítica de 18,4 Pa. O teste com controle de tensões, por sua vez, indica que a reversibilidade no comportamento do material com relação à deformação passa a ser inferior a 99% com uma deformação crítica de 0,117 e com uma tensão crítica de 34,0 Pa. Esse ponto crítico, definido pelo limite de reversibilidade, é uma forma criteriosa de avaliar o ponto limite de escoamento, de acordo com o método proposto por Nguyen e Boger (1992). Assim, considera-se o escoamento como o limite a partir do qual o comportamento do material deixa de ser próximo ao de um sólido, uma vez que o limite de reversibilidade define a região com comportamento quase que completamente dominado pela parcela elástica do material.

Quando submetido a deformações de até 0,1 com o reômetro DHR-3, o gel de cabelo utilizado no experimento recupera completamente sua deformação. Se o material fosse puramente elástico, essa recuperação seria instantânea, de acordo com a lei de Hooke. Entretanto, a recuperação do material é retardada pela parcela viscosa, ainda que após um tempo se recupere completamente. Esse comportamento é análogo ao de um sólido viscoelástico de Kelvin-Voigt (Macosko, 1994), representado pela Figura 5.21 abaixo. A mola com constante elástica G é capaz de recuperar completamente a deformação do material, mas tem o seu efeito de recuperação retardado pela parcela viscosa com viscosidade η_0 .



**Figura 5.21 - Representação esquemática do sólido viscoelástico de Kelvin-Voigt.
Adaptado de Deshpande et al. (2010).**

Acima do limite de escoamento, deformações irreversíveis passam a ser observadas, caracterizando o surgimento da dissipação viscosa irreversível. Isso é coerente com a modelagem proposta por Souza Mendes e Thompson (2013), que propõe que a viscosidade estrutural η_s , que descreve a resposta puramente viscosa da microestrutura, varia de acordo com o carregamento imposto ao material. A baixas tensões, enquanto o material ainda se encontra completamente estruturado, o material se comporta de forma completamente reversível, com um comportamento análogo ao de um sólido viscoelástico de Kelvin Voigt. A tensões e deformações acima do limite de escoamento o material passa a apresentar uma dissipação viscosa irreversível, passando a se comportar de forma análoga a um fluido viscoelástico. Isso também é coerente com a descrição proposta por Ewoldt et al. (2010), que descrevem a tensão limite de escoamento como a tensão que caracteriza a transição entre o comportamento de um sólido viscoelástico abaixo da TLE e de fluido viscoelástico acima da TLE. Por esse motivo, pode-se compreender a tensão e a deformação limites de reversibilidade avaliadas através do experimento de recuperação como medidas criteriosas da tensão e da deformação limites de escoamento.

5.6 Comparação entre as grandezas associadas ao limite de escoamento e de viscoelasticidade linear

A partir dos resultados apresentados nas seções 5.1 a 5.5, torna-se possível comparar os valores das grandezas críticas que definem o limite de viscoelasticidade linear e com as grandezas tradicionalmente associadas ao limite de escoamento para os diferentes tipos de experimento realizados: patamares de taxas de deformação, patamares de tensão de cisalhamento e varreduras oscilatórias de amplitude de tensões. Os experimentos de

patamares de taxas de deformação e varreduras oscilatórias de amplitude de tensões foram conduzidos ao longo de uma ampla faixa de tempos característicos. Por exemplo, foram realizados patamares com diferentes taxas de deformação e varreduras oscilatórias de tensões com diferentes frequências. Os patamares de tensão de cisalhamento, por sua vez, foram avaliados após diferentes intervalos de tempo de duração dos patamares.

Dessa forma, os tempos característicos nos quais os experimentos foram conduzidos possuem ordens de grandeza bastante diferentes entre si. É interessante estabelecer um critério de normalização dos tempos característicos para que todos os experimentos possam ser comparados na mesma escala. Esse critério de normalização consiste em dividir os tempos característicos avaliados para cada tipo de experimento pelos respectivos tempos característicos máximos avaliados. A Tabela 5.1 apresenta os tempos característicos para cada experimento, bem como o critério utilizado para a normalização dos tempos característicos. Os tempos característicos dos experimentos de patamares de tensões de cisalhamento foram adotados como a duração dos patamares de tensão para a análise das curvas isocrônicas, e como os tempos observados no cruzamento das curvas do tipo lei de potência para cada tensão de cisalhamento que provoca a quebra da estrutura do material. Os tempos característicos dos experimentos de patamares de taxas de deformação e varreduras oscilatórias de amplitudes de tensões, por sua vez, foram adotados como os inversos das taxas e das frequências aplicadas, respectivamente.

Tabela 5.1 – Tempos característicos e equações de normalização para os diferentes tipos de experimentos conduzidos com o gel de cabelo

Tipo de teste	Tempo característico [s]	Tempo característico máximo [s]	Técnica de Normalização
Patamar de taxas de deformação	$t_c = \frac{1}{\dot{\gamma}}$	$t_{c,max} = 1000\text{ s}$	$t_{c,norm} = \frac{t_c}{t_{c,max}}$
Fluência Múltipla	$t_c =$ Tempo de duração do patamar de tensões	$t_{c,max} = 600\text{ s}$	
Varredura Oscilatória de Amplitude de Tensões	$t_c = \frac{1}{\omega}$	$t_{c,max} = 20\text{ s}$	

Assim, é finalmente possível comparar as diferentes deformações críticas para cada um dos experimentos conduzidos ao apresentá-las em função dos tempos característicos normalizados, conforme mostrado na Figura 5.22 (a). Os símbolos vazios representam as deformações que são comumente associadas ao limite de escoamento para os diferentes tipos

de experimentos conduzidos, enquanto os símbolos cheios representam as deformações limite de viscoelasticidade linear. As barras de erro, por sua vez, representam os desvios-padrão das três medições realizadas com os experimentos de patamares de taxas de deformação e de varredura oscilatória de tensões. A linha tracejada estabelece o valor da deformação limite de reversibilidade definida pelos experimentos de recuperação com controle de tensões de cisalhamento com 30 min de recuperação, enquanto a linha contínua define a deformação limite de reversibilidade obtida com os testes de recuperação com controle de deformação e com 30 min de recuperação.

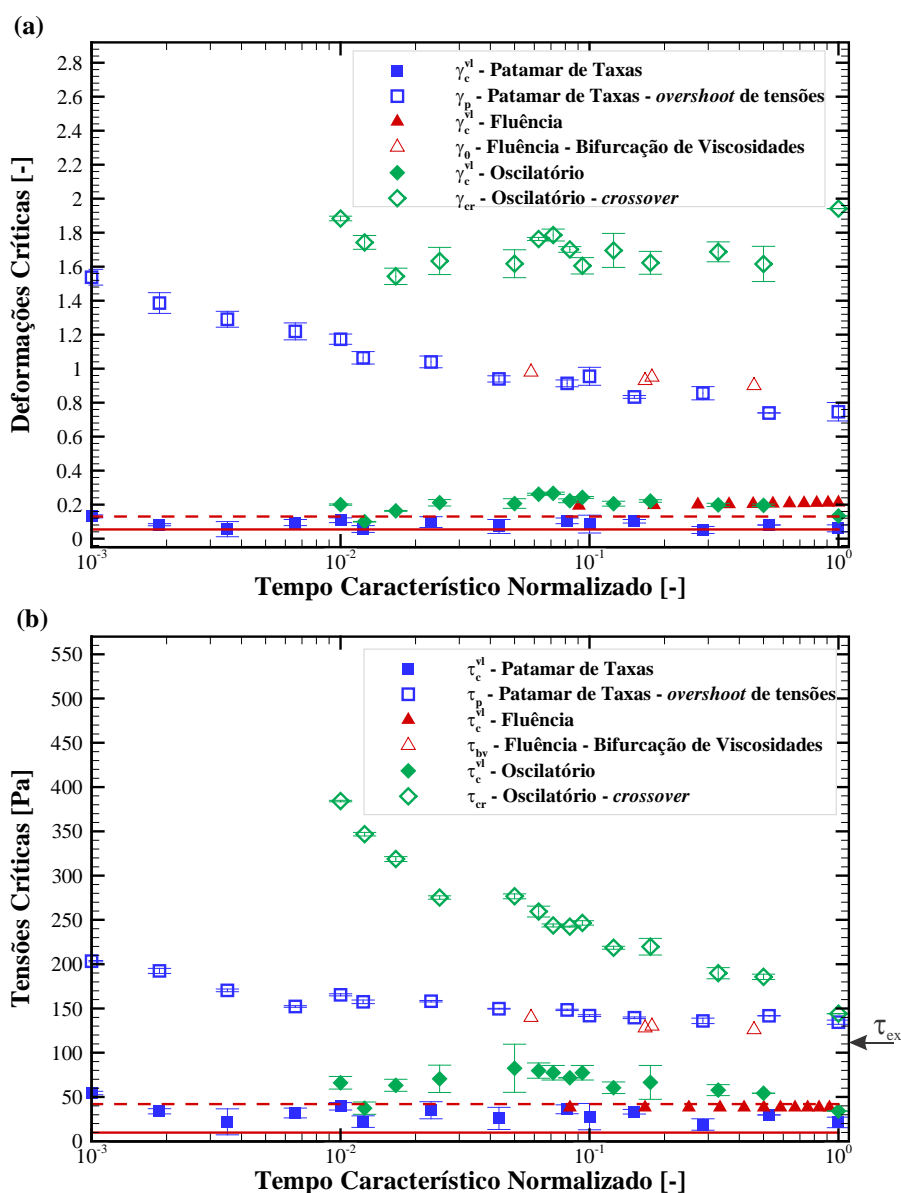


Figura 5.22 – Deformações críticas (a) e tensões críticas (b) em função dos tempos característicos normalizados para os diferentes tipos de experimentos conduzidos com o gel de cabelo

De forma análoga, a Figura 5.22 (b) apresenta os valores das tensões críticas medidas com os diferentes tipos de experimentos, juntamente com as linhas que definem as tensões limite de reversibilidade avaliadas com os experimentos de recuperação com patamares de tensão e deformação impostos. É importante ressaltar que os valores medidos das deformações e tensões que são tradicionalmente associadas ao limite de escoamento foram obtidos através dos métodos descritos na literatura: *overshoot* de tensões nos testes de patamares de taxas de deformação, cruzamento de G' e G'' nas varreduras oscilatórias de amplitude de tensões, e bifurcação de viscosidades nos patamares de tensão de cisalhamento. A seta no lado direito da Figura 5.22 (b) representa o valor da estimativa da tensão limite de escoamento através da extrapolação da curva de escoamento no limite de baixas taxas de deformação, ou seja, $\tau_{ex} = 111,5 Pa$.

Algumas características interessantes devem ser ressaltadas a partir da análise da Figura 5.22. Primeiramente, observa-se que as grandezas críticas relacionadas ao limite de escoamento de acordo com diversos trabalhos da literatura são maiores do que as grandezas críticas que definem o limite de viscoelasticidade linear, γ_c^{vl} e τ_c^{vl} , para todos os tipos de experimento conduzidos. Isso indica que o gel de cabelo sai do regime de viscoelasticidade linear antes dos pontos que são tradicionalmente associados ao escoamento do material. Além disso, os pontos que são associados ao limite de escoamento apresentam grande dispersão, não apenas entre os tipos de experimento conduzidos, mas também para diferentes tempos característicos avaliados com o mesmo tipo de experimento. Isso indica que os critérios utilizados na literatura para definir os pontos característicos de escoamento de fluidos estruturados (o *crossover* em ensaios oscilatórios, o pico de tensões nos patamares de taxas de deformação e a bifurcação de viscosidades em ensaios de fluência) provavelmente não são os mais adequados para representar o limite de escoamento do material.

Uma possível explicação para a variação de γ_p , τ_p , γ_{cr} , τ_{cr} , γ_{bv} e τ_{bv} com a escala de tempo dos experimentos reside na tixotropia. Quanto mais rápida a sollicitação mecânica, ou seja, quanto maior a frequência nos ensaios oscilatórios, a taxa de deformação nos testes de reinício de escoamento ou a tensão imposta nos experimentos de fluência, menor o tempo característico do experimento e menor o tempo disponível para que a estrutura do material se acomode ao carregamento imposto, fazendo com que as longas cadeias poliméricas do material não tenham tempo de sair de suas posições emaranhadas durante a sollicitação. Dessa

forma, os experimentos oscilatórios, de patamares de taxas de deformação e de fluência conduzidos com tempos característicos pequenos apresentam tensões e deformações limite de escoamento maiores do que os experimentos conduzidos com tempos característicos mais elevados.

Uma característica interessante que deve ser ressaltada na Figura 5.22 (b) é que os valores das tensões críticas relacionadas ao limite de escoamento (τ_p , τ_{bv} e τ_{cr}) parecem tender ao mesmo valor quando o tempo característico tende a infinito. Esse valor aparenta ser próximo à estimativa da tensão limite de escoamento através da extrapolação da curva de escoamento no limite de baixas taxa de deformação, τ_{ex} , representada pela seta na parte direita da Figura 5.22 (b). O tempo característico é definido como o inverso da taxa de deformação e da frequência nos testes de patamares de taxas e oscilatórios, respectivamente, e como o tempo necessário para a quebra da estrutura do material nos experimentos de fluência. Assim, entende-se que $t_c \rightarrow \infty$ é o limite das condições nas quais os experimentos são realizados permitindo a maior acomodação possível da estrutura do material ao carregamento imposto. Dessa forma, é possível que τ_p , τ_{bv} e τ_{cr} atinjam um mesmo valor caso fosse possível realizar os experimentos com tempos característicos infinitos. Entretanto, não se pode afirmar que esse valor teórico seja de fato a tensão limite de escoamento do material, uma vez que o escoamento dos materiais pode ocorrer ao longo de diferentes escalas de tempo (Bonn et al., 2015; Cheng, 1986). Finalmente, é interessante que se tenha um valor para o limite de escoamento que (i) seja mensurável em escalas de tempo finitas, de forma a permitir sua medição em termos experimentais; e (ii) leve a valores similares com os diferentes tipos de experimentos realizados. Assim, o limite de viscoelasticidade linear pode ser visto como uma alternativa interessante para avaliar o limite de escoamento do material.

As grandezas que definem o limite de viscoelasticidade linear, γ_c^{vl} e τ_c^{vl} , apresentam uma variação muito menor com relação aos diferentes tipos de experimentos realizados e com relação aos tempos característicos dos experimentos conduzidos quando comparados às grandezas associadas ao limite de escoamento. Isso é provavelmente o resultado da baixa influência da tixotropia do material nessas condições, uma vez que as tensões e deformações são tão baixas que não sofrem influência significativa da tixotropia, que é um fenômeno essencialmente dinâmico. Finalmente, o limite de reversibilidade determinado a partir de experimentos de recuperação, que caracteriza o ponto em que as primeiras irreversibilidades

passam a ser observadas nas deformações sofridas pelo material, é muito mais próximo do limite de viscoelasticidade linear do que do limite de escoamento avaliado nos diferentes experimentos. Dessa maneira, supõe-se que a região de transição entre os regimes de viscoelasticidade linear e não linear é provavelmente coincidente com a região na qual as irreversibilidades passam a ser observadas no comportamento reológico do material. Dessa forma, pode-se entender que o início da região de viscoelasticidade não linear, ou seja, o limite da viscoelasticidade linear, é coerente com a definição de escoamento, ou seja, o ponto em que o material deixa de se comportar como um sólido e passa a apresentar efeitos associados à dissipação viscosa.

A grande variação nos valores observados das grandezas críticas relacionadas ao escoamento quando comparadas às grandezas que definem o limite de viscoelasticidade linear podem ser observadas através dos gráficos do tipo *boxplot* apresentados na Figura 5.23. Gráficos *boxplot* apresentam de forma gráfica resumida os principais aspectos de uma distribuição de pontos. A amplitude da distribuição, ou seja, os maiores e menores valores é representada pelas barras verticais, enquanto o 2º e o 3º quartis são representados pelos limites superior e inferior do retângulo principal. A média da distribuição de pontos, por sua vez, é representada pela linha central localizada dentro do retângulo (Levine et al., 2008). A Figura 5.23 (a) apresenta os valores das deformações limite de escoamento e de viscoelasticidade linear na forma de um *boxplot*, enquanto a Figura 5.23 (b) representa os valores das tensões limite de escoamento e de viscoelasticidade linear avaliadas pelos diferentes métodos.

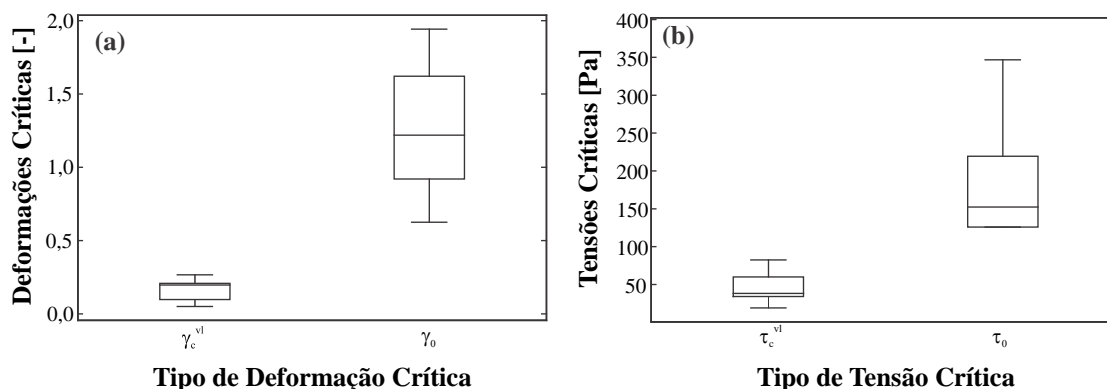


Figura 5.23 –*Boxplots* das deformações críticas (a) e das tensões críticas (b) avaliadas por diferentes métodos.

Nota-se, a partir da análise da Figura 5.23, que as grandezas que definem o limite de viscoelasticidade linear realmente variam menos entre os diferentes tipos de experimentos conduzidos do que as grandezas relacionadas ao limite de escoamento. A amplitude das deformações associadas ao limite de escoamento avaliadas a partir de diferentes métodos é quase seis vezes maior que a amplitude das deformações limite de viscoelasticidade linear, enquanto a razão de amplitudes das tensões críticas, por sua vez, equivale a quatro. À luz desses resultados, supõe-se que o limite de viscoelasticidade linear provavelmente indica o ponto a partir do qual as deformações irreversíveis passam a ser observadas, atuando assim como uma estimativa do limite de escoamento. Entretanto, é possível que deformações não lineares e reversíveis ocorram, de forma que mais investigações são necessárias para comprovar a relação entre o limite de viscoelasticidade linear e o limite de escoamento do material.

A presença de irreversibilidades no comportamento reológico do gel de cabelo na região de limite do regime de viscoelasticidade linear, ou seja, a deformações e tensões abaixo das que são tradicionalmente associadas ao escoamento do material não invalidam os resultados obtidos por outros autores, uma vez que o *crossover* de G' e G'' , a bifurcação de viscosidades e o *overshoot* de tensões servem como pontos de referência para caracterizar o limite de escoamento. Como os materiais elastoviscopoplásticos apresentam simultaneamente comportamentos elástico e viscoso, pode-se entender que a intensidade do comportamento elástico é muito superior à do comportamento viscoso quando o material está gelificado. Na medida em que o material é submetido a carregamentos cada vez maiores, a parcela elástica é sobrepujada pela parcela viscosa, fazendo com que o material passe a escoar gradativamente. Isso é ilustrado na Figura 5.24, que apresenta de forma qualitativa a contribuição das parcelas elástica e viscosa no comportamento reológico de um material elastoviscopoplástico em função da solicitação mecânica na forma de cisalhamento.

As primeiras irreversibilidades de deformações são observadas na região em que o material deixa a região de viscoelasticidade linear, de acordo com o que foi discutido nas seções 5.2 a 5.5. Em seguida, na medida em que as deformações atuantes sobre o material aumentam, o comportamento elástico passa a diminuir ao mesmo tempo em que o comportamento viscoso passa a se tornar mais significativo. Quando o comportamento viscoso se torna mais significativo do que o comportamento elástico, atinge-se a condição de carregamento mecânico que é tradicionalmente associada ao limite de escoamento do

material. Essa condição de carregamento mecânico é a condição limiar antes que o material comece a escoar.

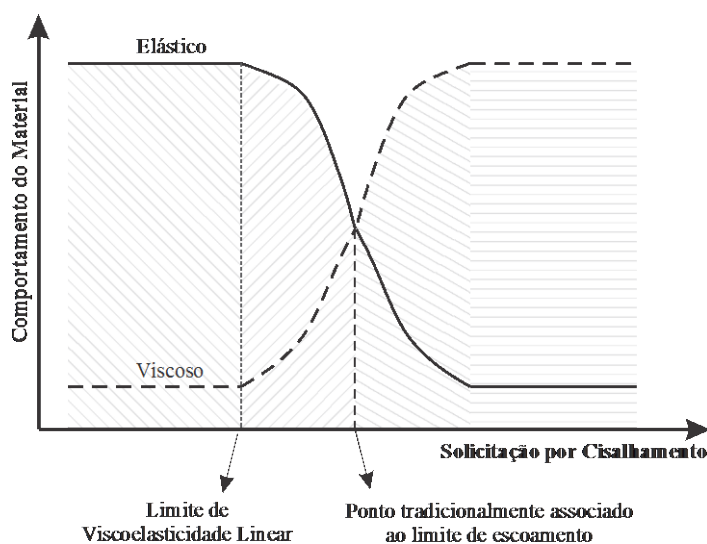


Figura 5.24 – Representação qualitativa das contribuições das parcelas elástica e viscosa no comportamento reológico do material em função da solitação por cisalhamento

Entretanto, até atingir a condição na qual o material apresenta comportamento majoritariamente viscoso, o material elastoviscopoplástico se encontra em uma região de transição, caracterizada pela diminuição da importância do comportamento elástico e do aumento da importância da parcela viscosa. Por esse motivo, determinar um único ponto crítico que defina o limite de viscoelasticidade linear e o limite de reversibilidade de um material é uma tarefa desafiadora, uma vez que o processo de escoamento do material ocorre ao longo de uma faixa de deformações e de tensões. Essa região de escoamento tem início no ponto associado ao limite de viscoelasticidade linear, definido por τ_c^{vl} e γ_c^{vl} . Se o limite de escoamento for compreendido como o menor carregamento mecânico na forma de cisalhamento acima do qual as deformações sofridas passam a ser irreversíveis, pode-se dizer que o limite de viscoelasticidade linear coincide com o limite de escoamento, definido pelas grandezas τ_0 e γ_0 .

5.7 Síntese e Conclusão do Capítulo

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos com o gel de cabelo, que é uma dispersão comercial de Carbopol. Experimentos de patamares de taxas de deformação, varreduras oscilatórias de amplitudes de tensão e testes de fluência foram realizados, com o objetivo de avaliar as tensões e deformações tradicionalmente associadas ao limite de escoamento (γ_p e τ_p para os patamares de taxas, γ_{bv} e τ_{bv} para os testes de fluência e γ_{cr} e τ_{cr} para os testes oscilatórios) e a tensão e a deformação limites de viscoelasticidade linear, τ_c^{vl} e γ_c^{vl} . Observou-se que nos três tipos de experimentos, as grandezas avaliadas que definem o limite de viscoelasticidade linear foram inferiores às grandezas que definem o limite de escoamento de acordo com os métodos consagrados na literatura. Além disso, o limite de reversibilidade do material, que pode ser compreendido como uma estimativa do limite de escoamento, foi avaliado a partir de experimentos de recuperação do material após submetê-lo a tensões e deformações constantes.

Observou-se que o limite de reversibilidade de deformação é muito mais próximo do limite de viscoelasticidade linear do que do limite de escoamento tradicionalmente adotado na literatura para os três tipos de experimentos avaliados: patamares de taxas de deformação, varredura oscilatória de tensões de cisalhamento e fluência. Assim, entende-se que quando o material estruturado se encontra no regime de viscoelasticidade linear, as ligações entre suas partículas são tão intensas que o material responde de forma muito mais elástica do que viscosa. No instante em que o material se desestrutura, ou seja, passa do estado gelificado para o estado predominantemente viscoso, a resposta viscosa do material passa a ser muito mais intensa do que a resposta elástica. Entretanto, o aparecimento de não linearidades aparentemente ocorre antes da completa desestruturação do material, ou seja, a tensões e deformações menores do que as tensões e deformações críticas que são tradicionalmente associadas ao limite de escoamento. A faixa na qual deformações irreversíveis passaram a ser observadas coincide com o surgimento da região de viscoelasticidade não linear. Esse resultado corrobora as observações numéricas de Whittle e Dickinson (1998) e experimentais de Lexis e Willenbacher (2014b).

Finalmente, entende-se a partir dos resultados apresentados que o limite de viscoelasticidade linear provavelmente está relacionado com o limite de escoamento da dispersão de Carbopol avaliada no presente trabalho. Conforme discutido na Seção 3.3, tanto

o limite de escoamento quando o limite de viscoelasticidade linear são alcançados na medida em que as deformações que o material sofre aumentam. Dessa forma, faz sentido que os dois fenômenos estejam relacionados. Além disso, tanto o escoamento quando a viscoelasticidade não linear são caracterizadas pelo aumento considerável das dissipações viscosas na estrutura do material. O aumento dessas dissipações foi caracterizado tanto pelo limite de viscoelasticidade linear, avaliado nas varreduras oscilatórias de amplitudes de tensões e nos patamares de taxas de deformação e de tensões de cisalhamento, quanto pelos experimentos de recuperação. Os resultados desses experimentos de recuperação são cruciais para que se relacione o limite de viscoelasticidade linear ao escoamento do material. A incapacidade do material de recuperar completamente as suas deformações indica, de forma bastante clara, que as dissipações viscosas observadas após superar o limite de viscoelasticidade linear do material acarretam no processo de escoamento do material.

É interessante ressaltar que o escoamento do material não ocorre em um ponto bem definido de tensão e deformação, mas sim em uma faixa de tensões e de deformações. Ainda, deve-se enfatizar que as tensões e deformações limites de viscoelasticidade linear avaliadas pelos métodos propostos no presente trabalho apresentaram valores muito inferiores às tensões e deformações limites de escoamento avaliadas por métodos consagrados na literatura. Dessa forma, propõe-se que o limite de viscoelasticidade linear deva ser considerado como uma condição mais próxima ao limite de escoamento de materiais elastoviscoplasticos, como o gel de cabelo utilizado, do que as grandezas comumente associadas ao limite de escoamento em trabalhos da literatura.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Materiais elastoviscoplasticos são aqueles que apresentam uma transição entre dois estados distintos quando submetidos ao cisalhamento: um estado gelificado predominantemente elástico quando sujeito a deformações abaixo do limite de escoamento, e um estado majoritariamente viscoso a deformações acima da condição limite de escoamento. Um exemplo típico de material elastoviscoplastico são as dispersões de Carbopol, como o gel de cabelo utilizado no presente trabalho. Esses materiais apresentam características viscoelásticas, uma vez que podem ser descritos como sólidos viscoelásticos quando gelificados e como fluidos viscoelásticos no estado desestruturado. Dessa forma, a teoria de viscoelasticidade também pode ser utilizada para descrever o comportamento do material, tanto no estado estruturado quanto no estado desestruturado. Quando os materiais elastoviscoplasticos se encontram no estado estruturado, é usual assumir que esses materiais respondem dentro do regime de viscoelasticidade linear. De forma análoga, quando esses materiais se encontram desestruturados, normalmente assume-se que se encontram no regime de viscoelasticidade não linear.

O limite de escoamento é usualmente determinado utilizando os valores de: (i) a extrapolação da curva de escoamento quando a taxa de deformações tende a zero, (ii) o pico de tensões em testes de patamares de taxa de deformação, (iii) a inflexão da curva de deformação em testes de patamares de tensão e (iv) o cruzamento de G' e G'' em testes de varredura oscilatória de amplitude de tensões. Para os experimentos de patamares de taxas de deformação, patamares de tensão de cisalhamento e varredura oscilatória de amplitude de tensões também foi determinado o limite de viscoelasticidade linear para os diferentes tempos característicos avaliados com cada um dos experimentos realizados. Por fim, foram realizados testes de fluência e recuperação. Nesse tipo de experimento pode-se determinar a partir de que tensão ou deformação imposta o material passa a não recuperar totalmente a deformação. Nesse ponto, o material passa a não responder mais como um sólido viscoelástico, e pode-se afirmar que houve escoamento do material. As principais conclusões obtidas são:

- (i) Ao utilizar os métodos tradicionais (i.e. pico de tensões, inflexão da curva de deformação em testes de patamares de tensão e cruzamento de G' e G'') não apenas a tensão críticas como também a deformação crítica são dependentes do tempo característico do teste;

- (ii) Quando o tempo característico tende ao infinito os valores de tensão crítica obtidos com os métodos tradicionais tendem a um valor muito próximo ao obtido com a extrapolação da curva de escoamento;
- (iii) São observados valores da deformação e da tensão de transição entre os regimes de viscoelasticidade linear para não linear que são praticamente independentes da escala de tempo do experimento. Ainda, essas grandezas são muito próximas entre diferentes tipos de experimentos;
- (iv) Foi definido o ponto em que o material não mais recupera toda a sua deformação, a partir de testes de fluência e recuperação. A deformação e a tensão desse ponto são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos entre a transição de regime de viscoelasticidade linear e não linear;
- (v) A transição entre regime de viscoelasticidade linear e não linear pode ser utilizada de forma criteriosa como a melhor maneira de se determinar o limite de escoamento do material elastoviscoplastico analisado.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se que, para trabalhos futuros, uma análise semelhante seja conduzida com um material que apresente características tixotrópicas mais evidentes do que a dispersão de Carbopol, como um fluido de perfuração, uma dispersão de bentonita em água ou uma emulsão de óleo em água. Dessa forma, pode-se verificar se o limite de viscoelasticidade linear é coincidente com o limite de reversibilidade de deformações também para materiais com maiores graus de tixotropia.

REFERÊNCIAS

- ALICKE, A. A. **LAOS Rheological characterization of an elasto-viscoplastic material**. Master's thesis: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E111-04 - Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus**. West Conshohocken: ASTM, 2010.
- ANDRADE, D. E. V.; DA CRUZ, A. C. B.; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. R. Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils. **Rheologica Acta**, v. 54, n. 2, p. 149–157, 2015.
- ANDRADE, D. E. V.; FERNANDES, R. R.; SANTOS, T. G. M.; CECCON, E. V.; DA CRUZ, A. C. B.; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. R. Curve fitting equation for prediction of the start-up stress overshoot of an oil-based drilling fluid (Artigo aceito para publicação). **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 2016.
- ANDRADE, D. E. V.; RODRIGUES, M. T.; CECCON, E. V.; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. R. Proposal of curve fitting for shear stress during gel breaking of thixotropic drilling fluids. **22nd International Congress of Mechanical Engineering - COBEM**. Ribeirão Preto, Brazil: ABCM, 2013
- ANDRADE, D. E. V.; TAKII, B. A.; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. R. The influence of the initial cooling condition on the flow curve of waxy crude oil. **15th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering2**. Belém: ABCM, 2014
- ANDRADE, E. N. C. **Viscosity and Plasticity**. London: W. Heffer, 1947.
- ARAL, B. K.; KALYON, D. M. Effects of temperature and surface roughness on time-dependent development of wall slip in steady torsional flow of concentrated suspensions. **Journal of Rheology**, v. 38, n. 4, p. 957, jul. 1994.
- ASTARITA, G. Letter to the Editor: The engineering reality of the yield stress. **Journal of Rheology**, v. 34, n. 2, p. 275–277, fev. 1990.
- BALLESTA, P.; PETEKIDIS, G.; ISA, L.; POON, W. C. K.; BESSELING, R. Wall slip and flow of concentrated hard-sphere colloidal suspensions. **Journal of Rheology**, v. 56, n. 5, p. 1005, 2012.
- BALMFORTH, N. J.; FRIGAARD, I. A.; OVARLEZ, G. Yielding to Stress: Recent Developments in Viscoplastic Fluid Mechanics. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 46, n. 1, p. 121–146, 2014.
- BALVEDI, G. A. S.; ANDRADE, D. E. V.; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. R. Experimental investigation of critical strain for viscoplastic materials with different

geometries and rheometers **Anais do VI Encontro Nacional de Hidráulica de Poços de Petróleo e Gás**. Rio Quente: VI ENAHPE, 2015

BARNES, H. A. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 56, n. 3, p. 221–251, 1995.

BARNES, H. A. Thixotropy - a review. **Journal of non-Newtonian fluid mechanics**, v. 70, n. 97, p. 1–33, 1997.

BARNES, H. A. The yield stress—a review or “*παντα ρει*”—everything flows? **Journal of Non-Newtonian Fluid Mech**, v. 81, n. May 1998, p. 133–178, 1999.

BARNES, H. A. A.; NGUYEN, Q. D. D. Rotating vane rheometry - a review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 98, n. 1, p. 1–14, mar. 2001.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. First edit ed. .Amsterdam: Elsevier, 1989.

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

BARRY, B. W.; MEYER, M. C. The rheological properties of carbopol gels II. Oscillatory properties of carbopol gels. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 2, n. 1, p. 27–40, 1979a.

BARRY, B. W. W.; MEYER, M. C. C. The rheological properties of carbopol gels I. Continuous shear and creep properties of carbopol gels. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 2, n. 1, p. 1–25, 1979b.

BATISTA, A. P.; RAYMUNDO, A.; SOUSA, I.; EMPIS, J.; FRANCO, J. M. Colored food emulsions-implications of pigment addition on the rheological behavior and microstructure. **Food Biophysics**, v. 1, n. 4, p. 216–227, 2006.

BERRY, G. C.; HAGER, B. L.; WONG, C.-P. Rheological studies on concentrated solutions of heterocyclic polymers. **Macromolecules**, v. 10, n. 2, p. 361–365, 1977.

BERTOLA, V.; BERTRAND, F.; TABUTEAU, H.; BONN, D.; COUSSOT, P. Wall slip and yielding in pasty materials. **Journal of Rheology**, v. 47, n. 5, p. 1211, 2003.

BHARADWAJ, N. A.; EWOLDT, R. H. Single-point parallel disk correction for asymptotically nonlinear oscillatory shear. **Rheologica Acta**, v. 54, n. 3, p. 223–233, 2015.

BIGONE, D. **Nonlinear solid mechanics : bifurcation theory and material instability**. 1. ed. New York: Cambridge University Press, 2012.

BINGHAM, E. C. **Fluidity and plasticity**. New York: McGraw-Hill New York, 1922. v. 1

BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. **Dynamics of Polymeric Liquids**,

Volume 1: Fluid mechanics. New York: John Wiley & Sons, 1987.

BOHLIN, L. New instrumentation for controlled stress rheometry **Proceedings of the 10th International Congress on Rheology.** Sydney: P. H. T. Uhlherr, 1988

BONN, D.; DENN, M. M. Yield Stress Fluids Slowly Yield to Analysis. **Science**, v. 324, n. 5933, p. 1401–1402, jun. 2009.

BONN, D.; PAREDES, J.; DENN, M. M.; BERTHIER, L.; DIVOUX, T.; MANNEVILLE, S. Yield Stress Materials in Soft Condensed Matter. **arXiv**, v. 1502.05281, p. [cond-mat.soft], 18 fev. 2015.

BONNECAZE, R. T. Yield stresses in electrorheological fluids. **Journal of Rheology**, v. 36, n. 1992, p. 73, 1992.

BUSCALL, R. The rheology of concentrated dispersions of weakly attracting colloidal particles with and without wall slip. **Journal of Rheology**, v. 37, n. 4, p. 621, 1993.

CAROTENUTO, C.; GROSSO, M.; MAFFETTONE, P. L. Fourier transform rheology of dilute immiscible polymer blends: A novel procedure to probe blend morphology. **Macromolecules**, v. 41, n. 12, p. 4492–4500, 2008.

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

CHANG, C.; BOGER, D. V.; NGUYEN, Q. D. The Yielding of Waxy Crude Oils. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 5885, n. 97, p. 1551–1559, 1998.

CHEDDADI, I.; SARAMITO, P.; GRANER, F. Steady Couette flows of elastoviscoplastic fluids are nonunique. **Journal of Rheology**, v. 56, n. 1, p. 213, 2012.

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

CHHABRA, R. P.; RICHARDSON, J. F. **Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering Applications.** Butterworth-Heinemann, 2011.

CLOITRE, M.; BORREGA, R.; MONTI, F.; LEIBLER, L. Glassy dynamics and flow properties of soft colloidal pastes. **Physical review letters**, v. 90, n. 6, p. 068303, 2003.

COUSSOT, P.; GAULARD, F. Gravity flow instability of viscoplastic materials: The ketchup drip. **Physical Review E**, v. 72, n. 3, p. 1–5, 2005.

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

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

COUSSOT, P.; RAYNAUD, J. S.; BERTRAND, F.; MOUCHERONT, P.; GUILBAUD, J.

P.; HUYNH, H. T.; JARNY, S.; LESUEUR, D. Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft-glassy materials. **Physical review letters**, v. 88, n. 21, p. 218301, 2002c.

COUSSOT, P.; TABUTEAU, H.; CHATEAU, X.; TOCQUER, L.; OVARLEZ, G. Aging and solid or liquid behavior in pastes. **Journal of Rheology**, v. 50, n. 6, p. 975–994, nov. 2006.

COUSSOT, P.; TOCQUER, L.; LANOS, C.; OVARLEZ, G. Macroscopic vs. local rheology of yield stress fluids. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 158, n. 1–3, p. 85–90, maio 2009.

DA CRUZ, F.; CHEVOIR, F.; BONN, D.; COUSSOT, P. Viscosity bifurcation in granular materials, foams, and emulsions. **Physical Review E**, v. 66, n. 5, p. 051305, nov. 2002.

DENKOV, N. D.; SUBRAMANIAN, V.; GUROVICH, D.; LIPS, A. Wall slip and viscous dissipation in sheared foams: Effect of surface mobility. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 263, n. 1-3 SPEC. ISS., p. 129–145, 2005.

DEREC, C.; AJDARI, A.; LEQUEUX, F. Mechanics near a jamming transition: a minimalist model. **Faraday Discussions**, v. 112, p. 195–207, 1999.

DEREC, C.; DUCOURET, G.; AJDARI, A.; LEQUEUX, F. Aging and nonlinear rheology in suspensions of polyethylene oxide–protected silica particles. **Physical Review E**, v. 67, n. 6, p. 061403, jun. 2003.

DESHPANDE, K. V.; SHAPLEY, N. C. Particle migration in oscillatory torsional flows of concentrated suspensions. **Journal of Rheology**, v. 54, n. 3, p. 663, maio 2010.

DESHPANDE, A. P.; KRISHNAN, J. M.; SUNIAL KUMAR, P. B. **Rheology of Complex Fluids**. New York: Springer, 2010.

DIMITRIOU, C. J.; EWOLDT, R. H.; MCKINLEY, G. H. Describing and prescribing the constitutive response of yield stress fluids using large amplitude oscillatory shear stress (LAOStress). **Journal of Rheology**, v. 57, n. 1, p. 27, 2013.

DIMITRIOU, C. J.; MCKINLEY, G. H.; VENKATESAN, R. Rheo-PIV Analysis of the Yielding and Flow of Model Waxy Crude Oils. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 7, p. 3040–3052, jul. 2011.

DING, C.; ZHANG, M.; LI, G. Rheological Properties of Collagen / Hydroxypropyl Methylcellulose (COL / HPMC) Blended Solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 40042, p. 1–10, 2014.

DINKGREVE, M.; PAREDES, J.; MICHELS, M. A. J.; BONN, D. Universal rescaling of flow curves for yield-stress fluids close to jamming. **Physical Review E**, v. 92, n. 1, p. 012305, 2015.

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

9349, 2011a.

DIVOUX, T.; BARENTIN, C.; MANNEVILLE, S. From stress-induced fluidization processes to Herschel-Bulkley behaviour in simple yield stress fluids. **Soft Matter**, v. 7, n. 18, p. 8409–8418, set. 2011b.

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

EDALI, M.; ESMAIL, M. N.; VATISTAS, G. H. Rheological properties of high concentrations of carboxymethyl cellulose solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, n. 10, p. 1787–1801, 2001.

EVANS, I. D. Letter to the editor: On the nature of the yield stress. **Journal of Rheology**, v. 36, n. 7, p. 1313, 1992.

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

FERNANDES, R. R. **Metodologia para preparação de amostras em testes reológicos e determinação da tensão limite de escoamento de fluidos de perfuração**. Trabalho de conclusão de curso: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.

FERNANDES, R. R.; ANDRADE, D. E. V.; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. R. Sampling methodology for rheological tests of drilling fluids: a study of the aging time and pre-shearing **15th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering**. Belém: 2014

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

FERRY, J. D. **Viscoelastic properties of polymers**. Third Edit ed. .New York: John Wiley & Sons, 1980.

FREY, S. L.; NACCACHE, M. F.; SOUZA MENDES, P. R.; THOMPSON, R. L.; DOS SANTOS, D. D.; LINK, F. B.; FONSECA, C. Performance of an elasto-viscoplastic model in some benchmark problems. **Mechanics of Time-Dependent Materials**, v. 19, n. 3, p. 419–438, 2015.

GEIKER, M. R.; BRANDL, M.; THRANE, L. N.; NIELSEN, L. F. On the effect of coarse aggregate fraction and shape on the rheological properties of self-compacting concrete. **Cement, concrete and aggregates**, v. 24, n. 1, p. 3–6, 2002.

GOLUB, V. P.; FERNATI, P. V. Calculating the Linear Creep Strains of Viscoelastic Fibers. **International Applied Mechanics**, v. 41, n. 5, p. 97–106, 2005.

GOLUB, V. P.; OLEINIK, A. S. Calculation of the static creep of heat-resistance materials

- according to the method of isochrones. **Strength of Materials**, v. 22, n. 2, p. 202–208, 1990.
- GOPALAKRISHNAN, V.; ZUKOSKI, C. F. Yielding behavior of thermo-reversible colloidal gels. **Langmuir**, v. 23, n. 15, p. 8187–8193, 2007.
- GOYON, J.; COLIN, A.; OVARLEZ, G.; AJDARI, A.; BOCQUET, L. Spatial cooperativity in soft glassy flows. **Nature**, v. 454, n. 7200, p. 84–87, 2008.
- GREGOLIN, M. T.; CHIARI, B. G.; RIBEIRO, H. M.; LUCIA, V.; GREGOLIN, M. T.; CHIARI, B. G.; RIBEIRO, H. M.; LUCIA, V.; ISAAC, B. Rheological Characterization of Hydrophylic Gels Rheological Characterization of Hydrophylic Gels. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 31, n. 6, p. 820–825, 2010.
- GRENARD, V.; DIVOUX, T.; TABERLET, N.; MANNEVILLE, S. Timescales in creep and yielding of attractive gels. **Soft Matter**, v. 10, n. 10, p. 1555, 2014.
- GUTOWSKI, I. A.; LEE, D.; DE BRUYN, J. R.; FRISKEN, B. J. Scaling and mesostructure of Carbopol dispersions. **Rheologica Acta**, v. 51, n. 5, p. 441–450, 2012.
- HAMMADI, L.; BOUDJENANE, N.; BELHADRI, M. Applied Clay Science Effect of polyethylene oxide (PEO) and shear rate on rheological properties of bentonite clay. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 306–311, 2014.
- HARTMAN KOK, P. J. A.; KAZARIAN, S. G.; BRISCOE, B. J.; LAWRENCE, C. J. Effects of particle size on near-wall depletion in mono-dispersed colloidal suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p. 511–517, 2004.
- HARTNETT, J. P.; HU, R. Y. Z. Technical note: The yield stress—An engineering reality. **Journal of Rheology**, v. 33, n. 4, p. 671, maio 1989.
- HATZIKIRIAKOS, S. G. Wall slip of molten high density polyethylenes. II. Capillary rheometer studies. **Journal of Rheology**, v. 36, n. 4, p. 703, 1992a.
- HATZIKIRIAKOS, S. G. Role of slip and fracture in the oscillating flow of HDPE in a capillary. **Journal of Rheology**, v. 36, n. 5, p. 845, 1992b.
- HERMES, M.; CLEGG, P. S. Yielding and flow of concentrated Pickering emulsions. **Soft Matter**, v. 9, n. 31, p. 7568, 2013.
- HÖHLER, R.; COHEN-ADDAD, S. Rheology of liquid foam. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, n. 41, p. R1041–R1069, 2005.
- HOU, L. Experimental study on yield behavior of Daqing crude oil. **Rheologica Acta**, v. 51, p. 603–607, 2012.
- HOUWINK, R. **Second Report on Viscosity and Plasticity**. Amsterdam: Noord-Hollandsche Uitgeversmaatschappij, 1938.
- HYUN, K.; KIM, S. H.; AHN, K. H.; LEE, S. J. Large amplitude oscillatory shear as a way to

classify the complex fluids. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 107, n. 1-3, p. 51–65, 2002.

HYUN, K.; WILHELM, M.; KLEIN, C. O.; CHO, K. S.; NAM, J. G.; AHN, K. H.; LEE, S. J.; EWOLDT, R. H.; MCKINLEY, G. H. A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS). **Prog. Polym. Sci.**, v. 36, n. 12, p. 1697–1753, 2011.

IRGENS, F. **Continuum Mechanics**. 1. ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.

JAGER-LÉZER, N.; TRANCHANT, J.-F.; ALARD, V.; VU, C.; GROSSIORD, J.-L.; TCHORELOFF, P. C. Rheological analysis of highly concentrated w/o emulsions. **Rheologica Acta**, v. 37, n. 2, p. 129–138, 1998.

JAMES, A. E.; WILLIAMS, D. J. A.; WILLIAMS, P. R. Direct measurement of static yield properties of cohesive suspensions. **Rheologica Acta**, v. 26, n. 5, p. 437–446, set. 1987.

KANÉ, M.; DJABOUROV, M.; VOLLE, J. L.; KANE, M. Rheology and structure of waxy crude oils in quiescent and under shearing conditions **Fuel**. 2004

KATGERT, G.; MÖBIUS, M. E.; VAN HECKE, M. Rate dependence and role of disorder in linearly sheared two-dimensional foams. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 5, p. 3–6, 2008.

KNAUSS, W. G.; ZHU, W. Nonlinearly Viscoelastic Behavior of Polycarbonate. I. Response under Pure Shear. **Mechanics of Time-Dependent Materials**, v. 6, p. 231–269, 2002.

KOROBKO, E. V.; ZHURAUUSKI, M. A.; MAKHANIOK, A. A. Elastoviscoplastic behavior model of electrorheological fluids in various deformation modes. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 412, p. 012015, 2013.

KOUMAKIS, N.; PETEKIDIS, G. Two step yielding in attractive colloids: transition from gels to attractive glasses. **Soft Matter**, v. 7, n. 6, p. 2456, 2011.

KREYSZIG, E. **Advanced Engineering Mathematics**. 9. ed. Singapore: John Wiley & Sons, 2006.

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

LARSON, R. G. **The Structure and Rheology of Complex Fluids**. New York: Oxford University Press, 1999.

LETWIMOLNUN, W.; VERGNES, B.; AUSIAS, G.; CARREAU, P. J. Stress overshoots of organoclay nanocomposites in transient shear flow. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 141, n. 2-3, p. 167–179, 2007.

LEVINE, D. M.; BERENSON, M. L.; STEPHAN, D. **Estatística: teoria e aplicações : usando o Microsoft Excel em português**. Livros Técnicos e Científicos, 2008.

LEXIS, M.; WILLENBACHER, N. Relating foam and interfacial rheological properties of β -lactoglobulin solutions. **Soft Matter**, v. 10, n. 48, p. 9626–9636, 2014a.

LEXIS, M.; WILLENBACHER, N. Yield stress and elasticity of aqueous foams from protein and surfactant solutions – The role of continuous phase viscosity and interfacial properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 459, p. 177–185, 2014b.

LIDDEL, P. V.; BOGER, D. V. Yield stress measurements with the vane. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 63, n. 2–3, p. 235–261, abr. 1996.

LIN, S.; BRODKEY, R. S. Rheological Properties of Slurry Fuels. **Journal of Rheology**, v. 29, p. 147, 1985.

LIN, X.; NAVAILLES, L. Influence of Phosphonium Alkyl Substituents on the Rheological and Thermal Properties of Phosphonium-PAA-Based Supramolecular Polymeric Assemblies. **Macromolecules**, 2012.

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

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

MAHAUT, F.; CHATEAU, X.; COUSSOT, P.; OVARLEZ, G. Yield stress and elastic modulus of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids. **Journal of Rheology**, v. 52, n. 1, p. 287–313, jan. 2008.

MALKIN, A. Y.; KULICHIKHIN, V. G. Structure and rheology of highly concentrated emulsions: a modern look. **Russian Chemical Reviews**, v. 84, n. 8, p. 803–825, 2015.

MARZE, S.; GUILLERMIC, R. M.; SAINT-JALMES, A. Oscillatory rheology of aqueous foams: surfactant, liquid fraction, experimental protocol and aging effects. **Soft Matter**, v. 5, n. 9, p. 1937, 2009.

MARZE, S.; LANGEVIN, D.; SAINT-JALMES, A. Aqueous foam slip and shear regimes determined by rheometry and multiple light scattering. **Journal of Rheology**, v. 52, n. 5, p. 1091, 2008.

MASON, T. G.; BIBETTE, J.; WEITZ, D. A. Yielding and Flow of Monodisperse Emulsions. **Journal of colloid and interface science**, v. 179, n. 179, p. 439–448, 1996.

MATHWORKS. MatLab, Natick,, Natick,MathWorks, , 2012.

MCMILLEN, E. L. Thixotropy and plasticity. I - The measurement of thixotropy. **Journal of Rheology**, v. 3, n. 1, 1932.

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

- MEWIS, J.; WAGNER, N. J. **Colloidal Suspension Rheology**. Cambridge University Press, 2012.
- MOHAN, L.; PELLET, C.; CLOITRE, M.; BONNECAZE, R. Local mobility and microstructure in periodically sheared soft particle glasses and their connection to macroscopic rheology. **Journal of Rheology**, v. 57, n. 3, p. 1023, 2013.
- MØLLER, P. C. F.; FALL, A.; BONN, D. Origin of apparent viscosity in yield stress fluids below yielding. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 87, n. 3, p. 38004, ago. 2009a.
- MØLLER, P. C. F.; FALL, A.; CHIKKADI, V.; DERKS, D.; BONN, D. An attempt to categorize yield stress fluid behaviour. **Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences**, v. 367, n. 1909, p. 5139–5155, 16 nov. 2009b.
- MØLLER, P. C. F.; MEWIS, J.; BONN, D. Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice. **Soft Matter**, v. 2, n. 4, p. 274, 2006.
- MØLLER, P. C. F.; RODTS, S.; MICHELS, M. A. J.; BONN, D. Shear banding and yield stress in soft glassy materials. **Physical Review E**, v. 77, n. 4, p. 1–5, 2008.
- MONTGOMERY, D. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. [s.l: s.n.]. v. 37
- NAGASE, Y.; OKADA, K. Heterogeneous Behavior after Yielding of Solid Suspensions. **Journal of Rheology**, v. 30, n. 6, p. 1123, 1986.
- NGUYEN, Q. D.; BOGER, D. V. Yield Stress Measurement for Concentrated Suspensions. **Journal of Rheology**, v. 27, n. 4, p. 321–349, ago. 1983.
- NGUYEN, Q. D.; BOGER, D. V. Measuring the Flow Properties of Yield Stress Fluids. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 24, n. 1, p. 47–88, 1992.
- OBER, T. J.; HAWARD, S. J.; PIPE, C. J.; MCKINLEY, S. G. H. Microfluidic Extensional Rheometry using a Hyperbolic Contraction Geometry. n. 2009, 2012.
- OSAKI, K.; EINAGA, Y.; YAMADA, N.; KURATA, M. Flow properties of polymer solutions. III. non-newtonian viscosity and relaxation mechanisms with long relaxation times. **Polymer Journal**, v. 6, n. 2, p. 179–184, 1974.
- OVARLEZ, G.; COHEN-ADDAD, S.; KRISHAN, K.; GOYON, J.; COUSSOT, P. On the existence of a simple yield stress fluid behavior. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, Viscoplastic Fluids: From Theory to Application. v. 193, p. 68–79, mar. 2013.
- OVARLEZ, G.; MAHAUT, F.; BERTRAND, F.; CHATEAU, X. Flows and heterogeneities with a vane tool: Magnetic resonance imaging measurements. **Journal of Rheology**, v. 55, n. 2, p. 197, 2011.
- OZKAN, S.; GILLECE, T. W.; SENAK, L.; MOORE, D. J. Characterization of yield stress and slip behaviour of skin/hair care gels using steady flow and LAOS measurements and their correlation with sensorial attributes. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 34, n. 2,

p. 193–201, 2012.

PAPANASTASIOU, T. C. Flows of Materials with Yield. **Journal of Rheology**, v. 31, n. 5, p. 385–404, jul. 1987.

PAPENHUIJZEN, J. M. P. The role of particle interactions in the rheology of dispersed systems. **Rheologica Acta**, v. 11, n. 1, p. 73–88, 1972.

PAREDES ROJAS, J. F. **Understanding the rheology of yield stress materials**. PhD thesis: University of Amsterdam, 2013.

PATEL, A. R.; DUMLU, P.; VERMEIR, L.; LEWILLE, B.; LESAFFER, A. Food Hydrocolloids Rheological characterization of gel-in-oil-in-gel type structured emulsions. **Food hydrocolloids**, v. 46, p. 84–92, 2015.

PIAU, J. M. Carbopol gels: Elastoviscoplastic and slippery glasses made of individual swollen sponges. Meso- and macroscopic properties, constitutive equations and scaling laws. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 144, n. 1, p. 1–29, 2007.

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

PRINCEN, H. .; KISS, A. . Rheology of foams and highly concentrated emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 128, n. 1, p. 176–187, 1989.

PTASZEK, P. Large amplitudes oscillatory shear (LAOS) behavior of egg white foams with apple pectins and xanthan gum. **Food Research International**, v. 62, p. 299–307, ago. 2014.

PUTZ, A. M. V; BURGHELEA, T. I. The solid-fluid transition in a yield stress shear thinning physical gel. **Rheologica Acta**, v. 48, n. 6, p. 673–689, 2009.

RAGOUILLIAUX, A.; HERZHAFT, B.; BERTRAND, F.; COUSSOT, P. Flow instability and shear localization in a drilling mud. **Rheologica Acta**, v. 46, n. 2, p. 261–271, dez. 2006.

REINER, M. **Ten lectures on theoretical rheology**. Jerusalem: Rubin Mass, 1943.

REINER, M. The Deborah number. **Physics Today**, v. 17, n. 1, p. 62, 1964.

RIANDE, E.; DÍAZ-CALLEJA, R.; PROLONGO, M. G.; MASEGOSA, R. M.; SALOM, C. **Polymer viscoelasticity**. New York: Marcel Dekker, 2000.

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

ROUYER, F.; COHEN-ADDAD, S.; HÖHLER, R. Is the yield stress of aqueous foam a well-defined quantity? **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 263, n. 1-3 SPEC. ISS., p. 111–116, 2005.

RUIZ MARTINEZ, M. A.; LÓPEZ-VIOTA GALLARDO, J.; DE BENAVIDES, M. M.; DE DIOS GARCÍA LÓPEZ-DURAN, J.; GALLARDO LARA, V. Rheological behavior of gels and meloxicam release. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 333, n. 1-2, p. 17–23,

mar. 2007.

SADD, M. H. **Elasticity**. Oxford: Elsevier, 2005.

SANTOS, T. G. M. **Avaliação de modelos de tixotropia aplicados a fluidos de perfuração**. Trabalho de Conclusão de Curso: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.

SARAMITO, P. A new elastoviscoplastic model based on the Herschel-Bulkley viscoplastic model. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 158, n. 1-3, p. 154–161, 2009.

SCHURZ, J. The yield stress - An empirical reality. **Rheologica Acta**, v. 29, n. 2, p. 170–171, mar. 1990.

SEGOVIA-GUTIÉRREZ, J. P.; BERLI, C. L. A.; DE VICENTE, J. Nonlinear viscoelasticity and two-step yielding in magnetorheology: A colloidal gel approach to understand the effect of particle concentration. **Journal of Rheology**, v. 56, n. 6, p. 1429, 2012.

SENTJABRSKAJA, T.; HERMES, M.; POON, C. K.; ESTRADA, C. D.; CASTANEDA-PRIEGO, R.; EGELHAAF, S. U.; LAURATI, M. Transient Dynamics During Stress Overshoots in Binary Colloidal Glasses. **Soft Matter**, v. d, p. 6546–6555, 2014.

SETH, B. R. Rheological yield condition. **Rheologica Acta**, v. 13, n. 3, p. 395–399, 1974.

SETH, J. R.; CLOITRE, M.; BONNECAZE, R. T. Influence of short-range forces on wall-slip in microgel pastes. **Journal of Rheology**, v. 52, p. 1241, 2008.

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

SHENOY, A. V. **Rheology of filled polymer systems**. First ed. .Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.

SHERMAN, P. **Industrial Rheology**. London: Academic Press, 1970.

SHU, R.; SUN, W.; WANG, T.; WANG, C.; LIU, X.; TONG, Z. Linear and nonlinear viscoelasticity of water-in-oil emulsions: Effect of droplet elasticity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 434, p. 220–228, 2013.

SOENEN, O. L. H. Creep-recovery behavior of bituminous binders and its relation to asphalt mixture rutting. **Materials and Structures**, p. 4039–4053, 2015.

SOUZA MENDES, P. R. Thixotropic elasto-viscoplastic model for structured fluids. **Soft Matter**, v. 7, n. 6, p. 2471, 2011.

SOUZA MENDES, P. R.; THOMPSON, R. L. A critical overview of elasto-viscoplastic thixotropic modeling. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 187-188, p. 8–15, 2012.

SOUZA MENDES, P. R.; THOMPSON, R. L. A unified approach to model elasto-

viscoplastic thixotropic yield-stress materials and apparent yield-stress fluids. **Rheologica Acta**, v. 52, n. 7, p. 673–694, 2013.

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

STOKES, J. R.; TELFORD, J. H. Measuring the yield behaviour of structured fluids. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 124, n. 1–3, p. 137–146, dez. 2004.

TANNER, R. I. **Engineering Rheology**. OUP Oxford, 2000.

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

UHLHERR, P. H. T.; GUO, J.; TIU, C.; ZHANG, X. M.; ZHOU, J. Z. Q.; FANG, T. N. The shear-induced solid-liquid transition in yield stress materials with chemically different structures. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 125, n. 2-3, p. 101–119, 2005.

VAART, K. VAN DER; RAHMANI, Y.; ZARGAR, R.; HU, Z.; BONN, D.; SCHALL, P. Rheology of concentrated soft and hard-sphere suspensions. **Journal of Rheology**, v. 57, n. 4, p. 1195–1209, jun. 2013.

VARNIK, F.; BOCQUET, L.; BARRAT, J.-L.; BERTHIER, L. Shear localization in a model glass. **Physical review letters**, v. 90, n. 9, p. 095702, 2003.

VICENTE, J. DE; BERLI, C. L. A. Aging, rejuvenation, and thixotropy in yielding magnetorheological fluids. **Rheologica Acta**, v. 52, n. 5, p. 467–483, maio 2013.

WAGNER, M. H.; MEISSNER, J. Network disentanglement and time-dependent flow behaviour of polymer melts. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 181, n. 7, p. 1533–1550, 1980.

WALLS, H. J.; CAINES, S. B.; SANCHEZ, A. M.; KHAN, S. A. Yield stress and wall slip phenomena in colloidal silica gels. **Journal of Rheology**, v. 47, n. 4, p. 847, 2003.

WANG, Z.; SHAHRIVAR, K.; DE VICENTE, J. Creep and recovery of magnetorheological fluids: Experiments and simulations. **Journal of Rheology**, v. 58, n. 6, p. 1725–1750, 2014.

WARDHAUGH, L. T.; BOGER, D. V. The measurement and description of the yielding behavior of waxy crude oil. **Journal of Rheology**, v. 35, n. 6, p. 1121–1156, ago. 1991.

WEBBER, R. M. Yield Properties of Wax Crystal Structures Formed in Lubricant Mineral Oils. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 195–203, 2001.

WHITE, D. E.; MOGGRIDGE, G. D.; IAN WILSON, D. Solid-liquid transitions in the rheology of a structured yeast extract paste, Marmite. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 3, p. 353–363, 2008.

WHITTLE, M.; DICKINSON, E. Large deformation rheological behaviour of a model particle gel. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, n. 16, p. 2453–2462, 1998.

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

YAN, J.; JAMES, A. E. The yield surface of viscoelastic and plastic fluids in a vane viscometer. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 70, n. 3, p. 237–253, jun. 1997.

YANG, M.-C.; SCRIVEN, L. E.; MACOSKO, C. W. Some Rheological Measurements on Magnetic Iron Oxide Suspensions in Silicone Oil. **Journal of Rheology**, v. 30, n. 5, p. 1015–1029, out. 1986.

YILMAZER, U.; KALYON, D. M. Slip Effects in Capillary and Parallel Disk Torsional Flows of Highly Filled Suspensions. **Journal of Rheology**, v. 33, n. 8, p. 1197, 1989.

APÊNDICE A – EFEITO DE HETEROGENEIDADES NA REOMETRIA DE FLUIDOS ESTRUTURADOS

Quando experimentos de reometria são realizados com materiais estruturados, é fundamental que os campos de velocidades sejam homogêneos para que se garanta a qualidade dos resultados obtidos. Entretanto, alguns fenômenos podem provocar heterogeneidades nos campos de velocidades, como a formação de bandas de cisalhamento (*shear banding*) ou o deslizamento de amostra próximo às paredes das geometrias (*wall slip*). Neste apêndice, uma breve revisão a respeito desses dois fenômenos é apresentada.

A.1 Bandas de Cisalhamento e Bifurcação de Viscosidades

Materiais estruturados podem apresentar tensão limite de escoamento e não serem dependentes do tempo, enquanto outros podem apresentar TLE e tixotropia simultaneamente (materiais com TLE tixotrópicos) (Møller et al., 2009b). As curvas de escoamento dos fluidos com TLE independentes do tempo são monotônicas e contínuas. Assim, quando uma tensão de cisalhamento é imposta - por menor que seja - existe sempre uma taxa de deformação finita correspondente a essa tensão (Bonn et al., 2015). Esse tipo de comportamento é típico de microgéis (Cloitre et al., 2003; Coussot et al., 2009), emulsões (Mason et al., 1996; Princen e Kiss, 1989) e espumas (Denkov et al., 2005; Marze et al., 2008).

Por outro lado, materiais tixotrópicos e com tensão limite de escoamento, como géis coloidais e argilas (Bonn et al., 2015), apresentam uma curva de escoamento descontínua, com uma taxa de deformação crítica $\dot{\gamma}_c$ abaixo da qual não é possível obter um escoamento homogêneo e em regime permanente (Coussot et al., 2002c). Esse tipo de comportamento faz com que a obtenção da curva de escoamento em regime permanente seja difícil com esse tipo de material (Bonn et al., 2015; Divoux et al., 2013; Møller et al., 2009b; Ragouilliaux et al., 2006). Uma das consequências da existência dessa deformação crítica é a chamada *bifurcação de viscosidades* (Coussot et al., 2002b; Da Cruz et al., 2002). Quando testes de fluência múltipla são realizados com materiais que apresentam TLE e dependência do tempo, a viscosidade apresenta dois comportamentos distintos para níveis de tensão impostos logo acima e abaixo da tensão limite de escoamento. Caso a tensão imposta seja maior que a TLE,

surge um efeito similar ao de uma avalanche, em que a quebra de uma ligação induz a quebra das estruturas adjacentes em um processo súbito e catastrófico (Coussot et al., 2002a). Nesses casos, uma taxa de deformação finita é atingida em regime permanente, e a viscosidade resultante tende a um valor finito. Caso a tensão imposta seja menor que a TLE, a taxa de deformação decresce gradativamente, fazendo com que não se atinja um regime permanente e com que a viscosidade tenda a um valor infinito.

A existência da taxa de deformação crítica $\dot{\gamma}_c$ abaixo da qual não é possível obter um escoamento em regime permanente dá origem a outro fenômeno, a formação de bandas de cisalhamento (Ovarlez et al., 2013). Quando as taxas de deformação impostas (ou resultantes, no caso de experimentos realizados com controle de tensões) são próximas de $\dot{\gamma}_c$, duas regiões distintas coexistem na mesma amostra: uma sólida, gelificada, e outra fluida, viscosa (Møller et al., 2008). Dessa forma, é necessário que se tenha cuidado ao avaliar resultados obtidos com fluidos tixotrópicos e com tensão limite de escoamento a baixas taxas de deformação. Devido à formação das bandas de cisalhamento, os valores medidos de tensão de cisalhamento podem não representar o comportamento da amostra como um todo, e sim o comportamento de uma região específica da amostra no reômetro.

A.2 Deslizamento de Amostra

Em algumas situações, quando as paredes da geometria que arrasta o fluido são muito lisas, a velocidade do fluido próximo à parede pode ser menor do que a velocidade da geometria, devido a um deslizamento na região próxima às paredes. Essa diferença de velocidades é normalmente o resultado da formação de uma fina camada de menor viscosidade próxima à parede. Assim, uma das formas de se evitar esse fenômeno é através do uso de geometrias com maior rugosidade (Barnes, 1995), de forma a penetrar nessa fina camada e movimentar a amostra com maior atrito entre a geometria e o material testado. A formação dessa camada “lubrificante” é de comum ocorrência em materiais multifásicos, como suspensões (Aral e Kalyon, 1994; Ballesta et al., 2012; Hartman Kok et al., 2004; Yilmazer e Kalyon, 1989), géis coloidais (Buscall, 1993; Walls et al., 2003), emulsões e espumas (Bertola et al., 2003; Katgert et al., 2008).

Os efeitos do deslizamento nos resultados de reometria são bastante sutis para taxas de deformação elevadas. Devido à formação da camada de baixa viscosidade próxima à parede da geometria, a taxa de deformação medida próxima à parede acaba sendo maior do que a taxa no resto da amostra em testes com controle de tensão de cisalhamento. Isso faz com que as curvas de escoamento sejam superestimadas para altas taxas, ou seja: a taxa de deformação medida como resposta a uma tensão imposta é maior do que a taxa real no corpo da amostra na presença de deslizamento nas paredes (Bonn et al., 2015).

Como a baixas taxas de deformação a viscosidade dos materiais com TLE é maior do que a altas taxas, o efeito da camada lubrificante com baixa viscosidade é mais dramático a baixas taxas de deformação. Quando o deslizamento a baixas taxas se mostra presente, valores menores da viscosidade são medidos, mesmo abaixo da tensão limite de escoamento. Dessa forma, a TLE pode ser subestimada na presença de deslizamento, e cuidados devem ser tomados para que a ocorrência desse fenômeno seja evitada. Uma das soluções mais empregadas é o uso de sensores com superfícies de maior rugosidade. O acabamento superficial da geometria pode variar de acordo com a necessidade imposta pelo tamanho da microestrutura do material e da extensão da camada lubrificante (Bonn et al., 2015): geometrias com superfícies jateadas (Buscall, 1993) e ranhuradas (Andrade et al., 2015; Dimitriou et al., 2011; Magnin e Piau, 1990) são normalmente utilizadas para evitar a ocorrência de deslizamento. Caso não se tenha geometrias disponíveis com superfícies específicas para isso, é possível colar lixas nas paredes das geometrias de medição de forma a aumentar o atrito (Seth et al., 2008, 2012). O uso de geometrias do tipo *vane*, ou hélice, também é indicado para evitar o escorregamento, mas pode levar a escoamentos secundários entre as pás da geometria e comprometer a qualidade dos resultados obtidos (Ovarlez et al., 2011).

Recentemente, foi sugerido que outro tipo de deslizamento aparente além do provocado pela formação de uma fina camada líquida de baixa viscosidade próxima à parede. Esse deslizamento é devido à variação espacial de viscosidade do material devido aos intensos gradientes de taxas de deformação presentes em geometrias extremamente confinadas (Paredes Rojas, 2013), com folgas muito pequenas – da ordem de dezenas ou centenas de micrometros (Goyon et al., 2008). Entretanto, esse tipo de deslizamento não é significativo em escoamentos com folgas maiores, como as tradicionalmente usadas em ensaios com

geometrias de medição do tipo placas paralelas, e por esse motivo não será considerada no trabalho.