

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

FERNANDO MACHADO KROETZ

**ANÁLISE E CALIBRAÇÃO DE MODELO CONSTITUTIVO PARA FLUIDOS
DEPENDENTES DO TEMPO**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2020

FERNANDO MACHADO KROETZ

**ANÁLISE E CALIBRAÇÃO DE MODELO CONSTITUTIVO PARA FLUIDOS
DEPENDENTES DO TEMPO**

DISSERTAÇÃO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia Térmica, do Campus de Curitiba, da UTFPR.

Orientador: Prof. Cezar Otaviano Ribeiro Negrão, PhD.
Co-orientador: Tainan Gabardo Miranda dos Santos, MSc.

CURITIBA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Kroetz, Fernando Machado

Análise e calibração de modelo constitutivo para fluidos dependentes do tempo [recurso eletrônico] / Fernando Machado Kroetz. -- 2020.

1 arquivo texto (161 f.): PDF; 4,51 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Título extraído da tela de título (visualizado em 05 maio 2020).

Texto em português com resumo em inglês.

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

Bibliografia: p. 142-150.

1. Engenharia Mecânica e de Materiais - Dissertações. 2. Calibração - Processamento de dados. 3. Cisalhamento. 4. Deformações (Mecânica). 5. Argila - Análise. 6. Lamas de perfuração. I. Negrão, Cezar Otaviano Ribeiro, orient. II. Santos, Tainan Gabardo Miranda dos, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, inst. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 620.1

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



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO N° 385

A Dissertação de Mestrado intitulada: **ANÁLISE E CALIBRAÇÃO DE MODELO CONSTITUTIVO PARA FLUIDOS DEPENDENTES DO TEMPO**, defendida em sessão pública pelo Candidato **Fernando Machado Kroetz**, no dia 17 de abril de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica E De Materiais, área de concentração: Engenharia Térmica, linha de pesquisa: Mecânica dos Fluidos, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica E De Materiais.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Ph.D. Cezar Otaviano Ribeiro Negrão - Presidente - UTFPR

Prof. Dr. Admilson Teixeira Franco - UTFPR

Prof. Dr. Roney Leon Thompson - UFRJ

Dr. Gabriel Merhy de Oliveira - FUNTEF

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

Curitiba, **17 de abril de 2020.**

Dedico este trabalho ao meu amado avô Murillo,
que sempre buscou me ensinar a ser uma pessoa melhor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Henrique, por trilhar com maestria o caminho da ciência e me ensinar e apoiar. Aos meus pais, pelo apoio incondicional e por ouvirem minhas discussões filosóficas sobre o trabalho mesmo quando não entendiam nada (e agora a palavra tixotrópico faz parte do vocabulário da minha mãe). À Nicole, pelo apoio nos dias difíceis e por torná-los um pouco mais fáceis, e aos meus avós, Murillo e Ivone, por incentivarem minha educação desde os primeiros passos.

Agradeço ao Tainan, meu co-orientador oficial, e ao Diogo, que no fim das contas também me apoiou tanto quanto um co-orientador. Sem vocês dois esse trabalho e meu próprio desenvolvimento pessoal não seriam os mesmos. Seja na hora de discutir testes, buscar hipóteses, ajudar em horas cruciais ou mesmo dar risada nos churrascos, vocês sempre estiveram lá por mim, sem falha.

Agradeço ao Professor Negrão pelo excepcional conhecimento científico, que diversas vezes aparecia com uma ideia genial que eu levava uma semana para sequer entender. Aprendi muito a como fazer ciência sob sua orientação.

Agradeço também aos membros da banca avaliadora, que se dispuseram a avaliar esse trabalho e contribuir com ele: Prof. Roney Thompson, Prof. Admilson Franco e Dr. Gabriel Merhy.

Agradeço aos membros do CERNN em geral. Foram tantas amizades e pessoas boas que encontrei que prefiro não citar nomes, para não correr o risco de erroneamente esquecer alguém, mas vocês sabem quem são!

Por fim, agradeço à PETROBRAS pelo apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)

If you want peace,

Prepare for war.

RESUMO

KROETZ, Fernando Machado. **Análise e Calibração de Modelo Constitutivo para Fluidos Dependentes do Tempo**. 2020. 161 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2020.

Neste trabalho é realizada a modelagem matemática e simulação numérica de ensaios reométricos de fluidos dependentes do tempo. É proposto um modelo matemático que considera a tixotropia do material a partir da abordagem microestrutural indireta, mas sem a utilização de parâmetros estruturais. A evolução das propriedades do material é admitida a partir do desbalanço entre os estados instantâneo e de equilíbrio das propriedades. Para execução do trabalho foram utilizados dois fluidos diferentes: suspensão de laponita e fluido de perfuração. Ensaios reométricos foram conduzidos nas dependências do CERNN/UTFPR nos reômetros Anton Paar MCR 702 TD e TA DHR 3. Os ensaios consistiram na obtenção da curva de escoamento, reinícios de escoamento por patamares de taxa de deformação e testes de fluência, bem como reestruturação dos materiais através de testes oscilatórios a baixas amplitudes de deformação. Estes ensaios foram utilizados para ajuste e validação do modelo matemático. A amostra de laponita apresentou complexidade em seu comportamento, com a ocorrência de bandas de cisalhamento e o não atingimento de regime permanente para testes oscilatórios e de fluência. Tais comportamentos não foram observados para o fluido de perfuração. Para o reinício de escoamento sob taxa de deformação controlada o modelo matemático apresenta desenvolvimento elástico da tensão de cisalhamento nos primeiros instantes, presença de pico de tensão de cisalhamento e posterior redução da tensão de cisalhamento até atingir o regime permanente. Para o teste oscilatório de reestruturação os módulos de armazenamento e dissipação aumentam até atingirem o regime permanente, e para os testes de fluência o modelo é capaz de simular o efeito avalanche. Apesar de o modelo ser mais simples do que diversos da literatura, as simulações numéricas para os dois fluidos demonstram que representa as principais características de materiais elasto-viscoplástico tixotrópicos, podendo ser alternativa viável aos modelos clássicos que utilizam parâmetros estruturais.

Palavras-chave: Fluidos dependentes do tempo; equação constitutiva, modelagem matemática, testes reométricos, ajuste de parâmetros.

ABSTRACT

KROETZ, Fernando Machado. **Analysis and Calibration of a Constitutive Model for Time-Dependent Fluids**. 2020. 161 p. Master's thesis – Postgraduate Program in Mechanical and Materials Engineering, Federal University of Technology – Paraná. Curitiba, 2020.

In the present work a mathematical model is developed and numerical simulations are conducted regarding rheometrical experiments for time-dependent fluids. The mathematical model considers the material thixotropy from the microstructural indirect approach, without using structural parameters. The properties evolution is ruled by the unbalance between their instantaneous values and the equilibrium ones. Two main materials were employed for the rheometrical experiments: laponite suspension and drilling fluid. Rheometrical experiments were developed at CERNN/UTFPR using the rheometers Anton Paar MCR 702 TD and TA DHR 3. The experiments consisted on obtaining the flow curve, start-up from controlled shear rate and creep tests, as well as restructuring experiments from oscillatory tests. These experiments were employed in order to fit the parameters from the mathematical model. The laponite sample showed a complex behavior, where shear bands were found and the steady state was not achieved for both the oscillatory and creep experiments. These behaviors were not found for the drilling fluid. For the start-up from a shear rate step the mathematical model presents initially the elastic growth of the shear stress, followed by the shear stress overshoot and further material relaxation until the steady state is achieved. For the restructuring oscillatory experiment, the storage and loss moduli increase until reaching the steady state, and for the creep experiments the mathematical model is able to predict the avalanche effect. The numerical simulations for both materials show that the model is able to represent the main characteristics of elasto-viscoplastic thixotropic materials and can be a useful alternative to classic microstructural models that employ microstructural parameters.

Keywords: Time-dependent materials, constitutive equation, mathematical modeling, rheometrical tests, parameter fitting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema de produção de petróleo <i>offshore</i>	25
Figura 1.2 - Seção transversal de uma tubulação transportadora de petróleo com redução de área devido à deposição de parafina.....	26
Figura 2.1 - Analogia mecânica de amortecedor para representar o comportamento viscoso de materiais.	32
Figura 2.2 - Analogia mecânica de mola ideal para representar o comportamento elástico de materiais.	33
Figura 2.3 - Analogia mecânica do modelo de viscoelasticidade linear de Maxwell.	34
Figura 2.4 - Analogia mecânica do modelo de viscoelasticidade linear de Kelvin-Voigt.	34
Figura 2.5 - Analogia mecânica do modelo de viscoelasticidade linear de Jeffreys.	35
Figura 2.6 – (a) Patamar de taxa de deformação e (b) resposta da tensão de cisalhamento para diferentes materiais submetidos ao degrau de taxa de deformação.....	36
Figura 2.7 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação aplicada para um material em que ocorrem bandas de cisalhamento a baixas taxas de deformação.	39
Figura 2.8 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para curva de escoamento e teste de fluência.....	40
Figura 3.1 – (a) Evolução da taxa de deformação em função do tempo para a laponita submetida a teste de fluência e (b) evolução da tensão de cisalhamento em função da deformação para fluido de perfuração submetido a diferentes taxas de deformação para reinício de escoamento	57
Figura 3.2 - Resposta da tensão de cisalhamento em função da deformação para testes de reinício de escoamento para diferentes tempos de repouso para fluido de perfuração, submetido a patamar de taxa de deformação de 2 s^{-1}	59
Figura 3.3 - Evolução dos módulos G' e G'' em função do tempo para fluido de perfuração em teste oscilatório de reconstrução.....	59
Figura 3.4 - Analogia mecânica do modelo de Jeffreys modificado.....	60

Figura 3.5 – Exemplo de problema de transferência de calor utilizado como motivação para desenvolvimento das equações de evolução dos parâmetros dependentes do tempo da equação constitutiva.	62
Figura 4.1 – Fluxograma da solução numérica do modelo matemático de tixotropia.....	70
Figura 4.2 – Verificação da influência do passo de tempo nos valores de pico e de vale de tensão de cisalhamento para o teste de reinício de escoamento a partir de taxa de deformação constante de 1 s^{-1}	71
Figura 5.1 - pHmetro Q400AS Quimis® utilizado para a medição de pH da amostra de laponita.	74
Figura 5.2 - Amostra de suspensão de laponita utilizada na execução da dissertação, com composição de 2,0% de laponita em massa.....	74
Figura 5.3 – Amostra de fluido de perfuração utilizada no trabalho, com base olefínica e 9,5 ppg de CaCl_2	75
Figura 5.4 – (a) Reômetro Anton Paar MCR 702TD instalado nas dependências do CERNN e (b) geometrias de cilindros jateados utilizados nos testes reométricos com laponita.	76
Figura 5.5 - Ressecamento da amostra de laponita em placas paralelas, (a) representa a amostra ao ser inserida no reômetro e (b) a amostra após 30 min sendo cisalhada à taxa de deformação de 100 s^{-1} a 25°C	77
Figura 5.6 - (a) Reômetro TA DHR 3 e (b) geometrias ranhuradas utilizadas nesse reômetro.	78
Figura 5.7 – (a) Agitador industrial Hammilton Beach, utilizado na homogeneização das amostras de fluido de perfuração e (b) configuração do reômetro TA DHR 3 com <i>sample hood</i>	79
Figura 5.8 – Fluxograma do protocolo experimental genérico para os testes reológicos.	80
Figura 5.9 - Evolução da tensão de cisalhamento em função da deformação para reinício do escoamento a diferentes taxas de deformação.	83
Figura 5.10 - Comparação entre resultados experimentais sem e com a aplicação de filtro baseado em média móvel com janela de dados definida em 25 pontos.	84
Figura 5.11 - (a) degraus de patamar de taxa de deformação e (b) evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo para material elasto-viscoplástico tixotrópico.	85

Figura 6.1 - Evolução da viscosidade aparente da amostra de suspensão de laponita em função do tempo a partir da formulação, submetida à taxa de deformação de 100 s^{-1} a 25°C	90
Figura 6.2 - Influência do tempo de repouso na tensão de cisalhamento de pico da amostra de laponita, submetida a reinício de escoamento com taxa de deformação de 1 s^{-1} a 25°C	91
Figura 6.3 – Curva de escoamento experimental e numérica para a amostra de suspensão de laponita a 25°C	93
Figura 6.4 – Evolução da viscosidade estrutural numérica em função da taxa de deformação a partir da curva de escoamento para a laponita.....	93
Figura 6.5 - Evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo para reinício de escoamento com 1 s^{-1} para a laponita, a 25°C	94
Figura 6.6 - Tensão de cisalhamento em função da deformação para o teste de reinício de escoamento da suspensão de laponita à taxa de deformação de 1 s^{-1} a 25°C , para ajuste dos parâmetros transientes.	97
Figura 6.7 - Comparação entre resultados experimentais e numéricos do reinício de escoamento da suspensão de laponita, sob taxa de deformação de 1 s^{-1} a 25°C com estimativa de G_0 e G_{eq} a partir da lei de Hooke.	98
Figura 6.8 – Evolução do módulo elástico e viscosidade estrutural da laponita em função do tempo para teste de reinício de escoamento com taxa de deformação de 1 s^{-1}	99
Figura 6.9 – Comparação entre resultados experimentais e numéricos do reinício de escoamento da suspensão de laponita, sob taxa de deformação de 1 s^{-1} a 25°C com estimativa de G_0 a partir do teste oscilatório.....	101
Figura 6.10 – Evolução dos módulos de armazenamento (G') e de dissipação (G'') para teste oscilatório com amplitude de deformação constante e 10^{-3} e frequência de 1 Hz com pré-cisalhamento para a laponita a 25°C	102
Figura 6.11 - Evolução dos módulos de armazenamento (G') e de dissipação (G'') para teste oscilatório com amplitude de deformação constante de 10^{-3} e frequência de 1 Hz com repouso para reconstrução do material durante 1 h , para a laponita a 25°C	104
Figura 6.12 - Evolução dos módulos de armazenamento (G') e de dissipação (G'') para teste oscilatório com amplitude de deformação constante de 10^{-3} e frequência de 1 Hz sem pré-cisalhamento ou tempo de repouso para a laponita a 25°C	104

Figura 6.13 – Evolução da taxa de deformação em função do tempo para teste de fluência com tensões de cisalhamento variando de 8 a 22 Pa para a laponita a 25°C e resultados numéricos para tensões de cisalhamento de 16 e 22 Pa.	106
Figura 6.14 – Comparação da curva de escoamento experimental e numérica para o fluido de perfuração a 25°C.	110
Figura 6.15 – Evolução da tensão de cisalhamento em função da deformação para diferentes patamares de taxa de deformação para o fluido de perfuração a 25°C.	111
Figura 6.16 – Controle da taxa de deformação do reômetro TA DHR 3 para teste de patamar de taxa de deformação a 25°C.	112
Figura 6.17 – Resposta da tensão de cisalhamento em função da deformação para reinício de escoamento com taxa de deformação controlada em 1 s ⁻¹ para o fluido de perfuração no reômetro Anton Paar MCR 702 TD a 25°C.	113
Figura 6.18 – Controle da taxa de deformação em função da deformação para reinício de escoamento com taxa de deformação controlada em 1 s ⁻¹ para o fluido de perfuração no reômetro Anton Paar MCR 702 TD a 25°C.	113
Figura 6.19 – Evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo para a simulação numérica com o fluido de perfuração impondo-se o patamar de 1 s ⁻¹ e o sinal do reômetro referente ao mesmo patamar de taxa de deformação.	114
Figura 6.20 – Evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo para ensaio reológico e simulação numérica de reinício de escoamento com as seguintes taxas de deformação: (a) 1 s ⁻¹ (b) 2 s ⁻¹ (c) 3 s ⁻¹ (d) 5 s ⁻¹ (e) 7 s ⁻¹ (f) 10 s ⁻¹ considerando-se η_0 e γ_c constantes para o fluido de perfuração a 25°C.	118
Figura 6.21 – Evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo para patamares sucessivos de taxa de deformação de 1, 10 e 1 s ⁻¹ para o ensaio reológico e comparação com o modelo matemático para o fluido de perfuração a 25°C. As ampliações (b) e (c) indicam o patamar de 10 s ⁻¹ e o último patamar de 1 s ⁻¹ , respectivamente.	121
Figura 6.22 – Evolução do módulo de elasticidade e da viscosidade estrutural em função do tempo para o teste de patamares sucessivos de taxas de deformação de 1, 10 e 1 s ⁻¹ , para o fluido de perfuração.	122

Figura 6.23 - Resposta dos módulos de armazenamento e dissipação em função da amplitude de deformação para teste oscilatório com frequência de 1 Hz para o fluido de perfuração a 25°C.	124
Figura 6.24 – Comparação entre valores medidos e calculados de evolução de G' e G'' durante teste oscilatório de reconstrução com amplitude de deformação constante $\gamma_a = 10^{-3}$ e frequência 1 Hz.	126
Figura 6.25 – Influência da frequência nos módulos de armazenamento e dissipação do fluido de perfuração a 25°C a partir de ensaio reométrico comparada com a resposta do modelo matemático.....	128
Figura 6.26 – Evolução da taxa de deformação em função do tempo para o teste de fluência do fluido de perfuração a 25°C após 600 s de repouso.	129
Figura 6.27 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para o teste de fluência do fluido de perfuração a 25°C com tensões de cisalhamento de 6 e 8 Pa.....	131
Figura 6.28 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para o teste de fluência do fluido de perfuração a 25°C com tensão de cisalhamento de 2 Pa.....	132
Figura 6.29 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para o teste de fluência do fluido de perfuração a 25°C com tensão de cisalhamento de 2 Pa considerando que o material pode se estruturar até $\eta_v = 10^4$ Pa.....	133
Figura A.1 - Análogo mecânico do modelo de Jeffreys modificado com definição das tensões e deformações parciais.	151
Figura C.1 – Evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo para taxas de deformação de 1 e 50 s ⁻¹ no reômetro TA DHR3 para diferentes <i>gaps</i> entre geometrias a 25°C.....	161

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais equações e características dos modelos matemáticos avaliados na revisão bibliográfica.....	49
Tabela 4.1 – Verificação da influência do passo temporal nos valores de pico e de vale de tensão de cisalhamento para o teste de patamar de taxa de deformação constante de 1 s^{-1}	72
Tabela 6.1 - Evolução da viscosidade aparente da amostra de laponita submetida à taxa de deformação de 100 s^{-1} em função do tempo após formulação da amostra, a 25°C	89
Tabela 6.2 – Parâmetros de regime permanente obtidos a partir da curva de escoamento da amostra de suspensão de laponita a 25°C	92
Tabela 6.3 – Valores dos parâmetros de regime permanente obtidos a partir da curva de escoamento da amostra de fluido de perfuração a 25°C	109
Tabela 6.4 – Tensão de cisalhamento de regime permanente em função da taxa de deformação imposta para o fluido de perfuração a 25°C	115
Tabela 6.5 – Deformação crítica do fluido de perfuração em função da taxa de deformação imposta a 25°C	116
Tabela 6.6 – Comparação entre o modelo matemático e os resultados reológicos para as tensões de cisalhamento de pico e diferença entre tempos para atingi-las para o fluido de perfuração com η_0 e γ_c constantes para o fluido de perfuração a 25°C	119

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
CERNN	Centro de Pesquisas em Reologia e Fluidos Não Newtonianos
COBEM	<i>International Congress of Mechanical Engineering</i>
ENAHPE	Encontro Nacional de Construção de Poços de Petróleo e Gás
ENCIT	<i>Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering</i>
HB	Herschel-Bulkley
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
TLE	Tensão Limite de Escoamento

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Romanas

dif	Diferença máxima admitida na solução numérica	[-]
G	Módulo elástico	[Pa]
k	Índice de consistência	[Pa.s ⁿ]
m	Parâmetro de regularização de Papanastasiou (1987)	[s]
n	Índice de lei de potência	[-]
t_{eq}	Tempo característico de estruturação	[s]
t_{min}	Tempo inicial de simulação	[s]
$t_{máx}$	Tempo máximo de simulação	[s]
t_{temp}	Tempo de equalização de temperatura no reômetro	[s]
$t_{pré}$	Tempo de pré-cisalhamento da amostra	[s]
t_{rep}	Tempo de repouso da amostra	[s]

Letras Gregas

λ	Parâmetro estrutural	[-]
λ_{eq}	Parâmetro estrutural de equilíbrio	[-]
η	Viscosidade aparente	[Pa.s]
η_v	Viscosidade estrutural	[Pa.s]
η_∞	Viscosidade do material completamente desestruturado	[Pa.s]
τ	Tensor tensão de cisalhamento	[Pa]
τ	Componente do tensor τ	[Pa]
τ_c	Tensão de cisalhamento crítica	[Pa]
τ_f	Patamar de tensão de cisalhamento imposto na simulação	[Pa]
$\dot{\tau}$	Derivada temporal da tensão de cisalhamento	[Pa/s]

τ_0	Tensão limite de escoamento	[Pa]
γ	Tensor deformação	[-]
γ_a	Amplitude de deformação do teste oscilatório	[-]
$\dot{\gamma}$	Tensor taxa de deformação	[s ⁻¹]
$\dot{\gamma}$	Segundo invariante do tensor taxa de deformação	[s ⁻¹]
$\dot{\gamma}_c$	Taxa de deformação crítica	[s ⁻¹]
$\dot{\gamma}_f$	Patamar de taxa de deformação imposto na simulação	[s ⁻¹]
$\dot{\gamma}_1$	Taxa de deformação após repouso	[s ⁻¹]
$\dot{\gamma}_2$	Taxa de deformação após $\dot{\gamma}_1$	[s ⁻¹]
$\ddot{\gamma}$	Derivada temporal do segundo invariante do tensor taxa de deformação	[s ⁻²]
μ	Viscosidade dinâmica de fluido newtoniano	[Pa.s]
μ_p	Viscosidade plástica de fluido de Bingham	[Pa.s]

Símbolos Específicos dos Trabalhos Revisados

$\hat{\mu}$ B β k	Viscosidade newtoniana do material Índice de consistência Constante da equação de tixotropia Índice constante da equação de tixotropia	Petrellis e Flumerfelt (1973)
$\tau_{y,0}$ $\tau_{y,1}$ k a, b m	Tensão limite de escoamento constante TLE dependente da estrutura Índice de consistência dependente da temperatura Constantes da equação cinética Índice de lei de potência da equação cinética	Sestak et al. (1987)
ϕ_1	Constante temporal	Rønningsen (1992)
ϕ ϕ_0 ϕ_∞ λ K G_0	Fluidez Fluidez à taxa de deformação nula Fluidez à taxa de deformação alta Tempo de relaxação Parâmetro relacionado à tensão crítica Módulo de relaxação instantâneo	Bautista et al. (1999)
k_1, k_2 γ_e K	Constantes da equação de tixotropia Deformação elástica Índice de consistência	Mujumdar et al. (2002)
k_1, k_2, k_3	Constantes da equação de tixotropia	Dullaert e Mewis (2005)
k_1, k_2, k_3 β γ_e $\eta_{st,0}$ η_∞	Constantes da equação de tixotropia Constante empírica Deformação elástica Viscosidade do material completamente estruturado Viscosidade do material desestruturado	Dullaert e Mewis (2006)
μ_c ϕ_2	Viscosidade plástica do modelo de Casson Constante temporal	Davidson et al. (2007)
η_v a, b	Viscosidade dependente da estrutura Constantes da equação cinética	Souza Mendes (2009)
h k n λ_0 τ_s	Constante de Hooke Constante da deformação do material Parâmetro dependente da estrutura do material Valor inicial do parâmetro estrutural Tensão residual	Zhao et al. (2012)
θ_1 θ_2 λ_0	Tempo de relaxação Tempo de retardo Valor máximo do parâmetro estrutural	Souza Mendes e Thompson (2013)

$\dot{\gamma}_p$ τ_{eff} k_1 k_2	Taxa de deformação plástica Tensão de cisalhamento efetiva Consante de reconstrução do material Constante de destruição do material	Dimitriou e McKinley (2014)
μ_s t_0 η_{ref} α	Viscosidade do material no estado sólido Tempo característico do material Viscosidade de referência Parâmetro de distância entre o equilíbrio e o estado atual	Mendes et al. (2015) Mendes et al. (2015)
μ_s μ_g m G_0 m, n, q	Viscosidade do material completamente desestruturado Viscosidade dependente da estrutura Constante de deformação Valor inicial do módulo elástico Constantes da equação cinética	Kumar et al. (2016)
$\eta_{v,eq}$ θ_1 θ_2	Viscosidade dependente da estrutura no equilíbrio Tempo de relaxação Tempo de retardo	Santos e Negrão (2017)
m $\dot{\gamma}_p$ τ_{eff} $\tau_{th,y}$ β_y	Expoente da taxa de deformação plástica Taxa de deformação plástica Tensão de cisalhamento efetiva Tempo característico de reestruturação Coeficiente de desestruturação	Geri et al. (2017)
$\dot{\gamma}_p$ τ_{eff} k_y η_{th} λ_i a, n, k_1, k_2, k_3	Taxa de deformação plástica Tensão de cisalhamento efetiva Tensão limite de escoamento Viscosidade plástica Parâmetros estruturais Constantes da equação cinética	Wei et al (2018)
ϕ_v ϕ_v^* ϕ_{eq}^* θ_s θ_∞	Fluidez do material Fluidez normalizada Fluidez de equilíbrio normalizada Tempo de relaxação Tempo de retardo	Souza Mendes et al. (2018)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	Contexto	24
1.2	Descrição do Problema.....	25
1.3	Objetivo	28
1.4	Estrutura do Trabalho	28
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	30
2.1	Fundamentação Teórica.....	30
2.1.1	<i>Fluido Newtoniano Generalizado.....</i>	<i>30</i>
2.1.2	<i>Materiais Elásticos.....</i>	<i>33</i>
2.1.3	<i>Materiais Viscoelásticos.....</i>	<i>33</i>
2.1.4	<i>Materiais Tixotrópicos e Dependentes do Tempo</i>	<i>35</i>
2.1.5	<i>Respostas dos Materiais sob Patamares de Taxa de Deformação</i>	<i>35</i>
2.1.6	<i>Bandas de Cisalhamento, TLE Estática e Dinâmica</i>	<i>37</i>
2.2	Fundamentos de Tixotropia	40
2.3	Fundamentos de Equações Constitutivas	44
2.4	Síntese do Capítulo e Objetivos Específicos	47
3	MODELAGEM MATEMÁTICA	56
3.1	Equação Constitutiva.....	56
3.2	Equações de Evolução das Propriedades Dependentes do Tempo.....	61
3.3	Síntese do Capítulo.....	64
4	SOLUÇÃO NUMÉRICA	65
4.1	Equação Constitutiva.....	65
4.2	Soluções Iniciais	66
4.2.1	<i>Patamar de Taxa de Deformação.....</i>	<i>66</i>
4.2.2	<i>Patamar de Tensão de Cisalhamento</i>	<i>67</i>
4.3	Equações de Evolução	67
4.4	Fluxograma do Algoritmo	68
4.5	Verificação da Influência do Passo de Tempo e do Critério de Convergência	70
4.6	Síntese do Capítulo.....	72

5	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	73
5.1	Fluidos	73
5.1.1	<i>Suspensão de Laponita</i>	73
5.1.2	<i>Fluido de Perfuração</i>	75
5.2	Equipamentos	75
5.3	Experimentos Reométricos	79
5.3.1	<i>Curva de Escoamento</i>	80
5.3.2	<i>Patamares de Taxa de Deformação</i>	82
5.3.3	<i>Ajuste do Módulo Elástico</i>	84
5.3.4	<i>Testes de Fluência</i>	86
5.3.5	<i>Testes Oscilatórios</i>	87
5.4	Síntese do Capítulo	88
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	89
6.1	Suspensão de Laponita	89
6.1.1	<i>Evolução da Amostra</i>	89
6.1.2	<i>Influência do Tempo de Repouso</i>	90
6.1.3	<i>Curva de Escoamento</i>	92
6.1.4	<i>Patamares de Taxa de Deformação</i>	94
6.1.5	<i>Testes Oscilatórios</i>	101
6.1.6	<i>Testes de Fluência</i>	105
6.1.7	<i>Síntese dos Resultados com Suspensão de Laponita</i>	107
6.2	Fluido de Perfuração	108
6.2.1	<i>Curva de Escoamento</i>	109
6.2.2	<i>Patamares de Taxa de Deformação</i>	110
6.2.3	<i>Testes Oscilatórios</i>	123
6.2.4	<i>Testes de Fluência</i>	128
6.2.5	<i>Síntese dos Resultados Para o Fluido de Perfuração</i>	133
6.3	Síntese do Capítulo	135
7	CONCLUSÕES.....	137
7.1	Principais Dificuldades e Sugestões para Trabalhos Futuros	139
7.2	Trabalhos Expostos em Conferências	140
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142
	APÊNDICE A – DEDUÇÕES DA EQUAÇÃO CONSTITUTIVA E DE EVOLUÇÃO PARA MÓDULOS DE ARMAZENAMENTO E DISSIPACÃO.....	151
	A.1 Dedução da Equação Constitutiva	151

A.2 Módulos de Armazenamento e Dissipação.....	153
APÊNDICE B - RESTRIÇÕES DA EQUAÇÃO CONSTITUTIVA	156
B.1 Princípio da Objetividade Material.....	156
B.2 Princípio do Determinismo	157
B.3 Princípio da Invariância de Coordenadas	157
B.4 Segunda Lei da Termodinâmica	158
APÊNDICE C – DEFINIÇÃO DO ESPAÇAMENTO ENTRE PLACAS NO	
RÊOMETRO DHR3	160

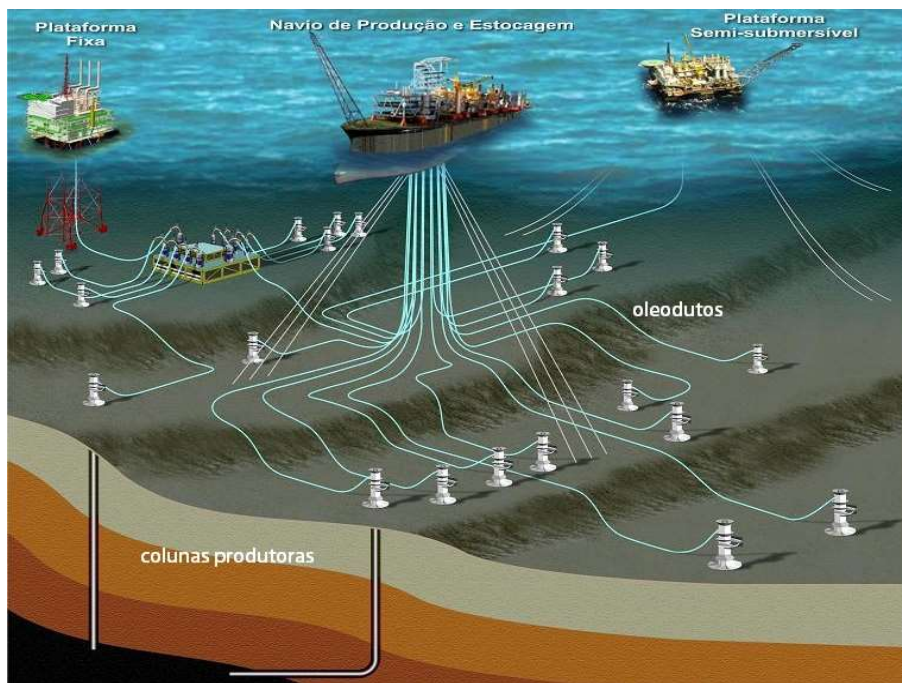
1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto

A contínua expansão das explorações de petróleo em alto mar (*offshore*) implica no aumento dos desafios de extração e produção, devido a buscas em águas cada vez mais profundas para suprir a demanda pelo produto. A atual produção *offshore* no Brasil supera em grande escala as explorações terrestres (*onshore*). Dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP) do mês de maio de 2019 apontam, por exemplo, que a produção de petróleo em alto mar representou 93,6% da produção total em território brasileiro naquele mês (ANP, 2019).

Em virtude do avanço da exploração *offshore*, a produção no Brasil atinge hoje regiões como a do pré-sal, caracterizada por longas distâncias da costa terrestre (até 300 km) e grande profundidade dos reservatórios (até cinco mil metros abaixo do nível do mar) (Cedro, 2014). Além disso, é importante frisar o aumento das dificuldades encontradas nas explorações *offshore* em relação às *onshore*, devido à complexidade de assistência em alto mar e aos espaços restritos encontrados nas instalações de produção *offshore* (Freitas et al., 2007).

Para exemplificar o processo produtivo em condições *offshore*, na Figura 1.1 é apresentada a configuração usual de exploração e transporte de petróleo em alto mar. Nessa figura, observam-se três tipos de instalações produtoras: plataforma fixa, navio de produção e plataforma semi-submersível (Carbono, 2005). O petróleo é extraído dos reservatórios através das colunas produtoras e transportado até as instalações produtoras por meio de oleodutos. Posteriormente, o transporte do petróleo extraído até a costa terrestre é usualmente realizado através de tubulações submarinas (Martínes-Palou et al., 2011). Durante esse processo, ocorre transferência de calor devido à diferença de temperaturas entre o petróleo extraído do reservatório (entre 70 e 150°C) e a água do fundo do mar (em torno de 4°C) (Venkatesan et al., 2005).

Figura 1.1 - Esquema de produção de petróleo *offshore*.

Fonte: Adaptado de DPS (2009).

1.2 Descrição do Problema

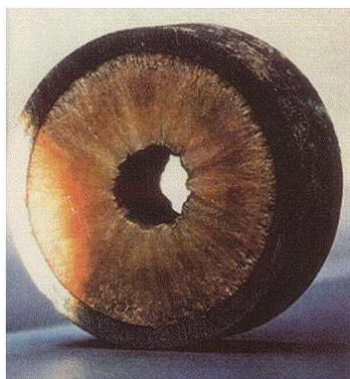
O petróleo encontrado na região do pré-sal é um material complexo, composto por misturas de hidrocarbonetos saturados (parafínicos e naftênicos), aromáticos, asfaltenos e resinas (Zílio; Pinto, 2002; Zhao et al., 2012). Em altas temperaturas (como nas condições de reservatório), o petróleo se comporta como fluido newtoniano e até mesmo hidrocarbonetos pesados como parafinas com grandes cadeias encontram-se dissolvidos na mistura (Rønningsen, 1992; Chala et al., 2018).

Com o decréscimo da temperatura do petróleo devido à transferência de calor com o leito do mar, a solubilidade dos hidrocarbonetos é reduzida (Venkatesan et al., 2003). Quando a temperatura é reduzida o suficiente, a solubilidade diminui de tal maneira que os compostos parafínicos tendem a se precipitar e formar cristais (Andrade, 2017). Devido a essa precipitação, ocorre a transição do comportamento do petróleo de newtoniano para não newtoniano (Rønningsen, 1992).

Os cristais de parafina precipitados podem se depositar nas paredes da tubulação de transporte (Aiyejina et al., 2011), acarretando a redução da área da seção transversal do tubo ou até mesmo o bloqueio total da tubulação (Bai; Zhang, 2013). A Figura 1.2 apresenta um

exemplo de redução de área devido à deposição de parafina em tubulação transportadora de petróleo.

Figura 1.2 - Seção transversal de uma tubulação transportadora de petróleo com redução de área devido à deposição de parafina.



Fonte: Venkatesan et al. (2005).

Como consequência da precipitação e deposição de parafinas, os cristais tendem a se interligar e o material pode gelificar. O fenômeno da gelificação ocorre quando o fluido em repouso é submetido a temperaturas abaixo do seu ponto de fluidez¹ (Farina; Fasano, 1997). O ponto de fluidez em petróleos parafínicos pode se encontrar entre 10 e 30°C, portanto, acima da temperatura do leito marítimo (Lin et al., 2011; Rosso, 2014). Sendo assim, quando o escoamento é interrompido, o petróleo nas tubulações sobre o leito marítimo pode gelificar.

Para que haja a retomada do escoamento quando o material encontra-se gelificado no interior da tubulação, pressões superiores às de operação são necessárias para a quebra da estrutura gelificada (Lee et al., 2008; Mendes et al., 2015). Caso as pressões sejam muito elevadas, danos à tubulação de transporte podem ocorrer, o que pode culminar em problemas ambientais e financeiros. Dessa maneira, é de suma importância a compreensão e previsão dos fenômenos envolvidos no reinício do escoamento de petróleos gelificados.

Para compreender e prever esses fenômenos, duas principais abordagens são empregadas: avaliação experimental e modelagem matemática. Diversos trabalhos dedicam-se à avaliação experimental dos processos envolvendo petróleos parafínicos gelificados, através de testes reométricos ou da utilização de aparatos experimentais. A complexidade do material é refletida na quantidade de variáveis que afetam o seu comportamento, tais como: taxa de resfriamento do material (Venkatesan et al., 2005; Visintin et al., 2005; Lin et al., 2011; Zhao et al., 2012);

¹ Segundo a norma ABNT NBR 11349, ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o material ainda flui, quando em um cilindro de vidro transparente e resfriado de 3 em 3 °C.

temperatura de teste (inicial ou final) (Oh et al., 2009; Hou; Zhang, 2010; Lin et al., 2011; Marchesini et al., 2012; Andrade et al., 2015; Chala et al. 2015); taxa de deformação durante o resfriamento (Lin et al., 2011; Rosso, 2014) e tempo de repouso antes do reinício do escoamento (Wardhaugh; Boger, 1991).

Para propor equacionamentos na modelagem matemática é preciso compreender o comportamento dos materiais estudados. Nessa abordagem, a mimetização do comportamento do petróleo gelificado em processo de reinício de escoamento dificilmente é atingida, pois esse material apresenta combinação de comportamentos viscoplásticos, elásticos e dependência temporal (Kané et al., 2004; El-Gendy et al., 2012; Mendes, 2015; Kumar et al., 2016; Geri et al., 2017). A dependência temporal do petróleo é um ponto relevante a ser mencionado, uma vez que este material não se comporta como fluido tixotrópico², pois aparenta ser irreversível (Tarcha et al., 2014; Mendes, 2015; Mendes et al., 2015). Em outras palavras, a estrutura do material gelificado, que implica na dependência temporal de suas propriedades, não é completamente recuperada quando o escoamento cessa.

A dificuldade da representação de todas as características de materiais dependentes do tempo (mesmo reversíveis) é demonstrada na quantidade e complexidade de modelos matemáticos propostos para esta finalidade, e sequer materiais tixotrópicos são completamente compreendidos e modelados adequadamente (Ritter; Govier, 1970; Petrellis; Flumerfelt, 1973; Sestak et al., 1987; Rønningsen, 1992; Davidson et al., 2004; De Souza Mendes; Thompson, 2013; Santos; Negrão, 2017; De Souza Mendes et al., 2018; Wei et al., 2018).

Um dos grandes desafios da modelagem matemática é não somente a definição do modelo, mas também o ajuste dos parâmetros e funções para que possam representar com fidelidade materiais dependentes do tempo. Conforme a complexidade dos modelos aumentou ao longo dos anos, o número de parâmetros a serem calibrados também aumentou. Por vezes, parâmetros sem significado físico são propostos, o que dificulta o ajuste a partir de ensaios experimentais. Além disso, a não-linearidade das equações dos modelos aumenta ainda mais a complexidade do problema.

² Tixotropia pode ser definida como o decréscimo contínuo da viscosidade do material com o tempo sob cisalhamento e a recuperação reversível da viscosidade quando cessa o escoamento. Este tema é discutido com maior profundidade na Seção 2.1.4.

1.3 Objetivo

Devido às dificuldades de definição, interpretação, análise e ajuste de modelos representativos de materiais dependentes do tempo, este trabalho tem por objetivo o aprimoramento, ajuste e validação a partir de ensaios reométricos, de uma equação constitutiva para fluidos reversíveis dependentes do tempo. Busca-se aliar modelagem matemática e simulação numérica à reometria. Para tanto, o modelo de tixotropia proposto por Santos e Negrão (2017) será utilizado, aprimorado, ajustado e validado. Note que a motivação do trabalho se insere no contexto principalmente de materiais irreversíveis dependentes do tempo. Portanto, a presente dissertação busca trilhar os passos iniciais no longínquo caminho até o aprimoramento do modelo matemático ser capaz de representar materiais irreversíveis como o petróleo parafínico. A motivação de materiais irreversíveis se mostra como objetivo a longo prazo, pois a compreensão e aprendizado adquiridos com materiais reversíveis são necessários para a modelagem de materiais irreversíveis.

Os fluidos de trabalho escolhidos para avaliação reológica e ajuste do modelo matemático foram a suspensão de laponita e um fluido de perfuração com base olefínica, ambos com comportamento dependente do tempo (reversível a priori) e elasto-viscoplástico. A escolha desses materiais ocorreu devido à dificuldade de modelagem da irreversibilidade do petróleo e dos desafios ainda presentes na modelagem de materiais tixotrópicos. Isto é, as principais características do petróleo estão presentes nesses materiais, como a elasto-viscoplasticidade e dependência temporal. Entretanto, não necessitam ciclos térmicos ou outros tratamentos para que tenham o comportamento reológico repetido. Dessa maneira, entende-se que a compreensão do comportamento de materiais reversíveis e a exploração do modelo matemático com esses materiais pode auxiliar no entendimento de materiais mais complexos e irreversíveis, de modo que em futuros trabalhos possa-se modelar fidedignamente estes materiais.

1.4 Estrutura do Trabalho

Este trabalho está dividido em sete capítulos, além das referências bibliográficas descritas ao final do documento e três apêndices. O primeiro capítulo apresentou a contextualização e descrição do problema estudado, bem como a definição dos principais objetivos da dissertação.

O segundo capítulo diz respeito à fundamentação teórica e revisão bibliográfica. Nesse capítulo são apresentados trabalhos anteriores da literatura com o propósito de embasamento de conceitos e justificativa da importância dos objetivos deste trabalho. Além disso, a seção de

fundamentação teórica é desenvolvida a fim de situar o leitor com relação aos conceitos básicos necessários para compreensão do trabalho.

O terceiro capítulo apresenta a modelagem matemática utilizada no trabalho, definindo as equações necessárias para simulação do comportamento dos materiais ensaiados.

O quarto capítulo diz respeito à solução numérica do modelo matemático, que não possui solução analítica. Nesse capítulo as equações são discretizadas e o método computacional empregado para solução é apresentado.

O quinto capítulo apresenta os materiais e métodos experimentais do trabalho, englobando os fluidos a serem utilizados, bem como os equipamentos e testes reométricos desenvolvidos.

O sexto capítulo apresenta os resultados reométricos e numéricos obtidos. Os parâmetros do modelo matemático são ajustados a partir dos testes reométricos e as respostas são comparadas às experimentais.

Por fim, no sétimo capítulo são descritas as considerações finais desta dissertação, apresentando as conclusões, dificuldades e sugestões para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, são apresentados os conceitos básicos para compreensão dessa dissertação e os principais aspectos de trabalhos publicados na literatura. O capítulo é dividido em três seções: na primeira apresenta-se a fundamentação teórica, na qual conceitos básicos são introduzidos; a segunda diz respeito à revisão de trabalhos referentes à tixotropia e dependência temporal de materiais e a terceira trata de equações constitutivas e modelos utilizados para representar petróleos parafínicos e materiais tixotrópicos elasto-viscoplásticos em geral.

2.1 Fundamentação Teórica

A fundamentação teórica apresenta o equacionamento e comportamento teórico de materiais com grau de complexidade progressivo. Inicialmente discutem-se fluidos newtonianos generalizados e materiais elásticos, então a combinação de materiais viscoelásticos e finalmente aqueles tixotrópicos e dependentes do tempo. Finalizando a classificação dos materiais, é apresentada a resposta de todas as categorias quando submetidas a sucessivos patamares de taxa de deformação. Além disso, é apresentado o conceito de bandas de cisalhamento (*shear banding*), que é necessário para a compreensão de alguns resultados obtidos na dissertação.

2.1.1 Fluido Newtoniano Generalizado

Materiais puramente viscosos caracterizam-se pela completa deformação irreversível quando submetidos a tensões de cisalhamento (Bird et al., 2002). Exemplos de materiais que apresentam este comportamento são água, óleo mineral e maionese. Bird et al. (1987) apresentam a equação constitutiva para fluidos newtonianos generalizados como:

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

em que $\boldsymbol{\tau}$ é o tensor tensão de cisalhamento, η é a viscosidade aparente do material, $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ é o tensor taxa de deformação e $\dot{\gamma}$ é o segundo invariante do tensor taxa de deformação.

Para fluidos newtonianos, a viscosidade descrita pela Eq. (2.1) é constante para determinada pressão e temperatura (Bird et al., 1987). Para fluidos não newtonianos generalizados, verifica-se a dependência da viscosidade em relação à taxa de deformação.

Considerando fluidos incompressíveis sob cisalhamento simples, o primeiro e terceiro invariantes do tensor taxa de deformação são nulos (Bird et al., 1987) e, portanto, a viscosidade é dependente apenas do segundo invariante:

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}) \quad (2.2)$$

Materiais que apresentam tensão limite de escoamento (TLE) não escoam abaixo desta tensão (este trabalho não se destina à discussão sobre existência ou não da TLE, apenas assume-se a existência para a realidade da engenharia). A ausência de escoamento pode ser representada pela resistência infinita ao escoamento, ou seja, uma viscosidade infinita. Caso o material seja submetido a tensões de cisalhamento superiores à TLE o escoamento se inicia imediatamente, apresentando valor finito de viscosidade aparente. Materiais que apresentam este tipo de comportamento e são puramente viscosos são denominados viscoplásticos.

Uma maneira de equacionar a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para materiais viscoplásticos é através do equacionamento de Herschel-Bulkley (HB) (Chhabra; Richardson, 2008). Para tensões de cisalhamento abaixo da TLE, um material HB se comporta como sólido rígido, e para tensões de cisalhamento acima da TLE, se comporta como fluido. O equacionamento de Herschel-Bulkley é apresentado na Eq. (2.3):

$$\begin{cases} \eta \rightarrow \infty, & \text{se } |\tau| \leq \tau_0 \\ \eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + k\dot{\gamma}^{n-1}, & \text{se } |\tau| > \tau_0 \end{cases} \quad (2.3)$$

em que τ_0 é a tensão limite de escoamento, k é o índice de consistência do material e n é o índice de lei de potência.

A Eq. (2.3) também fornece outros dois tipos de equacionamentos mais específicos de materiais viscosos: lei de potência (ou *power law*) e Bingham. Fluidos lei de potência são caracterizados pela Eq. (2.3) quando a TLE é nula, acarretando em comportamento unicamente viscoso. Nesse tipo de fluido, caso o índice de lei de potência seja superior à unidade, a viscosidade aparente do material aumenta com a taxa de deformação, caracterizando o material como dilatante (ou *shear thickening*). Por outro lado, caso este índice seja inferior à unidade, a viscosidade aparente do material diminui com a taxa de deformação, caracterizando materiais pseudoplásticos (ou *shear thinning*). Além disso, para fluidos lei de potência, caso o índice n seja igual à unidade, a equação de fluido newtoniano é retomada. Ainda na Eq. (2.3), caso τ_0

não seja nula, mas o índice de lei de potência seja unitário, o equacionamento de Bingham é obtido.

Da formulação da Eq. (2.3) para fluidos lei de potência do tipo pseudoplástico, observa-se que a viscosidade aparente tende ao infinito quando a taxa de deformação tende a zero. Entretanto, a diferença entre materiais pseudoplásticos e viscoplásticos (como o de Bingham) é que, independentemente da tensão de cisalhamento imposta no fluido pseudoplástico, o material escoou. Nota-se que nessa equação há uma descontinuidade na viscosidade aparente para fluidos que apresentem TLE. A viscosidade possui valor finito quando o fluido é submetido a valores acima da TLE. Entretanto, para valores iguais ou abaixo da TLE a viscosidade aparente tende ao infinito. Essa descontinuidade pode implicar em problemas quando se trata da modelagem matemática e numérica dos fenômenos, pois a viscosidade pode tender ao infinito para baixas taxas de deformação e causar problemas numéricos. Uma das maneiras de contornar este problema é através de regularizações, como a proposta por Papanastasiou (1987). Através desta regularização, a Eq. (2.3) se torna:

$$\eta = \left(\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + k\dot{\gamma}^{n-1} \right) [1 - \exp(-m\dot{\gamma})] \quad (2.4)$$

em que m é uma constante, denominada parâmetro de regularização.

Nesta subseção foram apresentados conceitos de materiais puramente viscosos, descritos em três equacionamentos clássicos: Herschel-Bulkley, lei de potência e Bingham. Todos podem ser representados por um análogo mecânico de comportamento viscoso: o amortecedor, ilustrado na Figura 2.1 (para outra maneira de representar fluidos viscoplásticos, sugere-se a leitura do trabalho de Larson et al. (2015)).

Figura 2.1 - Analogia mecânica de amortecedor para representar o comportamento viscoso de materiais.



Fonte: Adaptado de Chhabra e Richardson (2008).

O emprego do amortecedor como o da Figura 2.1 para representar materiais viscosos é escolhido a partir de seu sentido físico. Amortecedores analisados no âmbito de vibrações mecânicas apresentam resposta gradual às solicitações, como é o caso de fluidos puramente viscosos, cuja deformação aumenta à taxa constante ao serem submetidos à tensão de cisalhamento constante.

2.1.2 *Materiais Elásticos*

Sólidos elásticos são encontrados no cotidiano, como em borrachas e cordões elásticos de escritório (como os utilizados para prender dinheiro). Estes materiais se diferenciam dos viscosos por apresentarem recuperação completa da deformação sofrida após determinada sollicitação mecânica. Os primeiros estudos em elasticidade datam do século 17, com os trabalhos desenvolvidos por Robert Hooke (Macosko, 1994). A equação constitutiva para este tipo de material ideal é apresentada na Eq. (2.5):

$$\tau = G\gamma \quad (2.5)$$

em que G é o módulo de elasticidade do material e γ o tensor deformação do material.

Note que na Eq. (2.5) a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à deformação, diferentemente do caso para fluido puramente viscoso. O experimento utilizado por Hooke para mensurar deformações é empregado até hoje como analogia mecânica para este tipo de sistema, como apresentado na Figura 2.2, através da mola ideal. Este análogo é utilizado pois a mola ideal recupera completamente o estado inicial quando a sollicitação mecânica é retirada, assim como materiais puramente elásticos.

Figura 2.2 - Analogia mecânica de mola ideal para representar o comportamento elástico de materiais.



Fonte: Adaptado de Chhabra e Richardson (2008).

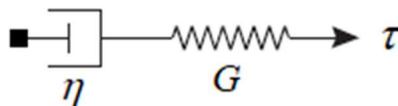
2.1.3 *Materiais Viscoelásticos*

Fluidos puramente viscosos e sólidos puramente elásticos representam comportamentos idealizados. A combinação destes dois efeitos em um único material resulta no comportamento viscoelástico, comum em diversos exemplos como seda, goma de mascar, piche e vidro (Macosko, 1994). O comportamento de materiais viscoelásticos sob deformação pode ser compreendido em duas parcelas: uma irreversível devido à característica viscosa, e outra reversível devido à elasticidade. Além disso, devido à elasticidade, a resposta do material não é imediata, mas atrasada em relação a materiais puramente viscosos.

Alguns modelos clássicos de viscoelasticidade são apresentados em Bird et al. (1987), Macosko (1994) e Chhabra e Richardson (2008), como os modelos de Maxwell, Kelvin-Voigt

e Jeffreys. As representações em analogia mecânica destes materiais são elaboradas a partir de combinações dos componentes mola e amortecedor apresentados anteriormente. Para o modelo de Maxwell, por exemplo, a analogia mecânica é apresentada na Figura 2.3. Nesta figura, nota-se que a mola (caracterizada pelo módulo de elasticidade G) e o amortecedor (caracterizado pela viscosidade aparente η) estão associados em série. Isso significa que a tensão de cisalhamento aplicada aos dois componentes é a mesma, enquanto que a deformação total do sistema é a soma das deformações de cada componente. Além disso, é importante mencionar que este modelo caracteriza um fluido viscoelástico (Chhabra; Richardson, 2008).

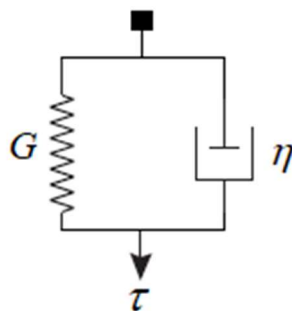
Figura 2.3 - Analogia mecânica do modelo de viscoelasticidade linear de Maxwell.



Fonte: Autor.

O modelo de Kelvin-Voigt é caracterizado pela associação em paralelo dos componentes mola e amortecedor. Isso implica que a deformação é a mesma e que a tensão de cisalhamento total do sistema é a soma das tensões dos componentes. A analogia mecânica deste modelo é apresentada na Figura 2.4. Esse modelo é característico de sólidos viscoelásticos (Chhabra; Richardson, 2008).

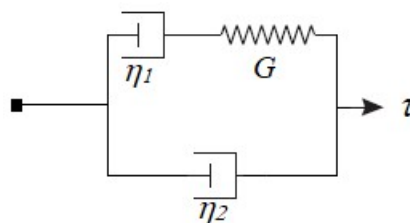
Figura 2.4 - Analogia mecânica do modelo de viscoelasticidade linear de Kelvin-Voigt.



Fonte: Autor.

O modelo de Jeffreys é um modelo mais complexo, definido pela associação em paralelo do modelo de Maxwell com um amortecedor. Isto é, neste modelo, duas viscosidades aparentes são definidas, η_1 e η_2 . A analogia mecânica deste modelo é apresentada na Figura 2.5.

Figura 2.5 - Analogia mecânica do modelo de viscoelasticidade linear de Jeffreys.



Fonte: Autor.

2.1.4 Materiais Tixotrópicos e Dependentes do Tempo

Tixotropia é uma característica encontrada em diversos materiais, como tintas, pastas de amido, fluidos de perfuração e até mesmo o sangue humano (Barnes, 1997; Chhabra; Richardson, 2008; Apostolidis et al., 2015). A tixotropia é definida como o decréscimo contínuo da viscosidade com o tempo quando o material é submetido à taxa de deformação constante, com recuperação total da viscosidade quando a solitação é retirada (Collyer, 1974; Mewis, 1979; Barnes, 1997). Esta definição implica na reversibilidade das características do material. Ou seja, o estado inicial é sempre recuperado completamente, independentemente da solitação imposta ao material ou qualquer tratamento térmico.

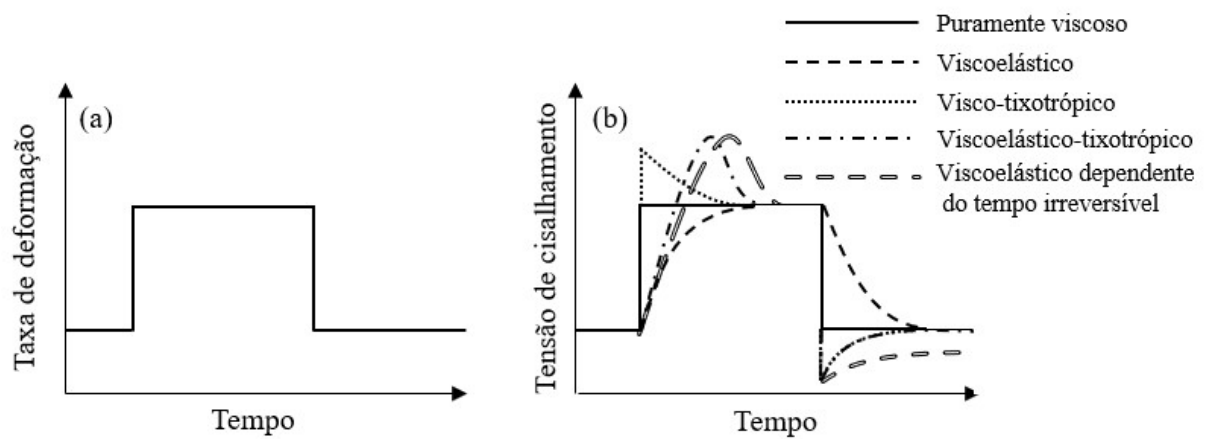
O petróleo parafínico gelificado, no entanto, aparenta não ser um material reversível, apesar de apresentar dependência temporal nas propriedades (Dimitriou; McKinley, 2011; Tarcha et al., 2014; Kumar et al., 2015; Mendes et al., 2015; Mendes, 2015). Ao reiniciar o escoamento de petróleos parafínicos gelificados com patamares de taxa de deformação, a viscosidade aparente decresce com o tempo. Entretanto, a estrutura gelificada fraturada não é completamente recuperada com a retirada da solitação mecânica, implicando em mudanças irreversíveis de propriedades. Para que a estrutura gelificada seja retomada, é necessário que o material seja reaquecido e novamente resfriado, ou seja, submetido a novo ciclo térmico (Dimitriou; McKinley, 2011). Desta maneira, esses materiais não podem ser considerados como tixotrópicos, apesar de apresentarem dependência temporal em suas propriedades.

2.1.5 Respostas dos Materiais sob Patamares de Taxa de Deformação

Definidos os principais conceitos necessários para a compreensão deste trabalho, é interessante apresentar a comparação das respostas dos tipos de materiais mencionados. Para tanto, as respostas de tensão de cisalhamento de material puramente viscoso, viscoelástico,

visco-tixotrópico (combinação de efeitos viscosos e tixotrópicos sem elasticidade), viscoelástico-tixotrópico (combinação de efeitos viscosos, elásticos e tixotrópicos) e viscoelástico dependente do tempo irreversível são apresentadas quando os materiais são submetidos a degraus sucessivos de taxa de deformação (Santos e Negrão, 2017; Larson e Wei, 2019). Esses comportamentos são apresentados na Figura 2.6. No lado esquerdo, pode-se observar a taxa de deformação em função do tempo e, no lado direito, a resposta da tensão de cisalhamento para cada tipo de material. Além disso, admite-se que os fluidos se encontram em regime permanente antes do primeiro degrau de taxa de deformação.

Figura 2.6 – (a) Patamar de taxa de deformação e (b) resposta da tensão de cisalhamento para diferentes materiais submetidos ao degrau de taxa de deformação.



Fonte: Adaptado de Santos e Negrão (2017).

A partir da Figura 2.6, pode-se observar que materiais puramente viscosos respondem instantaneamente à taxa de deformação imposta com a tensão de cisalhamento de regime permanente, seja para o incremento ou decréscimo da taxa. Ainda que as propriedades possam ser dependentes da taxa de deformação, não possuem dependência temporal e não há atrasos na resposta de tensão de cisalhamento devido à elasticidade.

Para o fluido viscoelástico, observa-se o aumento gradual da tensão de cisalhamento até o regime permanente ao aumentar a taxa de deformação. Ao reduzir novamente para o patamar inicial de taxa, há também o atraso na resposta da tensão de cisalhamento até atingir o regime permanente. Neste caso, também não há dependência temporal das propriedades, mas a elasticidade do fluido determina o crescimento ou diminuição mais lenta da tensão de cisalhamento com o tempo até que o valor de regime permanente seja atingido.

Para o fluido visco-tixotrópico, observa-se o pico imediato de tensão de cisalhamento no instante em que a taxa de deformação é incrementada, para então decrescer com o tempo até o equilíbrio. Este comportamento se deve à redução da viscosidade com o tempo quando o material é submetido à taxa de deformação constante. Quando houve o incremento na taxa de deformação, a viscosidade ainda se encontrava no valor correspondente ao regime permanente da taxa de deformação anterior, que é maior do que para a nova taxa de deformação imposta. Como a viscosidade tende a cair para atingir o novo equilíbrio para a nova taxa de deformação, a tensão de cisalhamento também irá reduzir até atingir o regime permanente. Analogamente, observa-se um vale na tensão de cisalhamento ao reduzir a taxa de deformação.

O material viscoelástico-tixotrópico apresenta a combinação dos efeitos anteriores. Há o atraso na resposta do material, devido à elasticidade, seguido do pico na tensão de cisalhamento, devido à tixotropia, para então atingir o valor de regime permanente com o incremento da taxa de deformação. Como para esses materiais usualmente a estrutura é fraturada com o incremento da taxa de deformação, verifica-se a predominância do comportamento viscoso sobre o elástico nessa condição, e optou-se por aproximar os vales de tensão de cisalhamento para a diminuição da taxa de deformação com o caso do material visco-tixotrópico.

Por fim, a resposta do material viscoelástico dependente do tempo irreversível é bastante similar para o incremento da taxa de deformação quando comparado ao material viscoelástico-tixotrópico. Entretanto, ao se reduzir novamente a taxa de deformação o regime permanente encontrado não é o mesmo dos primeiros instantes de teste, devido à quebra irreversível da estrutura do material. Ou seja, ao se impor o degrau superior de taxa de deformação, a estrutura do material foi quebrada a um nível inferior ao que se encontrava no início do experimento, de modo que a tensão de cisalhamento de regime permanente obtida para o último patamar de taxa de deformação é inferior àquela obtida no primeiro.

A compreensão teórica das respostas de cada tipo de material apresentado nessa subseção é de suma importância para que materiais mais complexos (que apresentam combinações desses comportamentos) possam ser analisados e modelados matematicamente.

2.1.6 *Bandas de Cisalhamento, TLE Estática e Dinâmica*

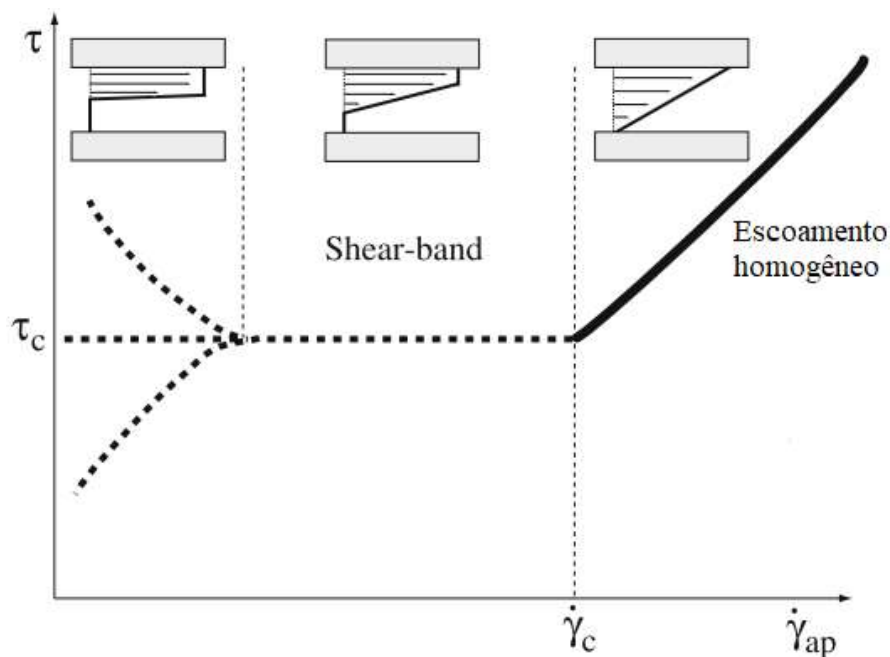
Diversos materiais, ainda que homogêneos, não apresentam escoamento uniforme quando cisalhados. Como exemplo, pode-se citar um pote de maionese que é misturado lentamente na sua região central por uma espátula. O fluido ao redor da espátula é cisalhado, porém, ao mover-

se para regiões mais distantes diametralmente da espátula, o material encontra-se em repouso (Møller et al., 2008). Esse fenômeno é conhecido como *shear banding*, sendo traduzido livremente para o português como bandas de cisalhamento.

Para materiais tixotrópicos, as bandas de cisalhamento podem ocorrer especialmente quando são testadas suspensões (Coussot, 2014), como é o caso da laponita. Neste tipo de material, sabe-se que há a competição entre destruição da estrutura da amostra (quando submetida a cisalhamento posterior a repouso) e reconstrução. Coussot (2014) aponta que, quando o tempo característico do escoamento dado por $1/\dot{\gamma}$ é pequeno, ou seja, condição em que a taxa de deformação é elevada, as partículas não dispõem de tempo suficiente para se encontrarem e se agregarem umas às outras, de modo que o processo de destruição da estrutura é superior ao de reconstrução. Por outro lado, quando a taxa de deformação é reduzida, há mais tempo para a agregação das partículas e reestruturação do material. Por conta disso, a resposta do material pode ser instável para baixas taxas de deformação. Neste caso, para a geometria de placas paralelas, por exemplo, apenas uma parcela do fluido no espaçamento entre as geometrias (do inglês, *gap*) pode estar sendo cisalhada, como apresentado na Figura 2.7.

Iniciando-se a curva de escoamento no regime mais desestruturado (a altas taxas de deformação) e diminuindo-se a taxa de deformação, nota-se que até $\dot{\gamma}_c$ (a taxa de deformação crítica do material) o escoamento é homogêneo e todo o espaçamento entre as geometrias é cisalhado. Entretanto, ao se reduzir a taxa de deformação para valores abaixo de $\dot{\gamma}_c$ (que corresponde também à tensão de cisalhamento crítica, τ_c), as bandas de cisalhamento começam a ocorrer, o escoamento torna-se instável e a tensão de cisalhamento pode até mesmo aumentar com o decréscimo da taxa de deformação (pois a área cisalhada é cada vez menor).

Figura 2.7 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação aplicada para um material em que ocorrem bandas de cisalhamento a baixas taxas de deformação.



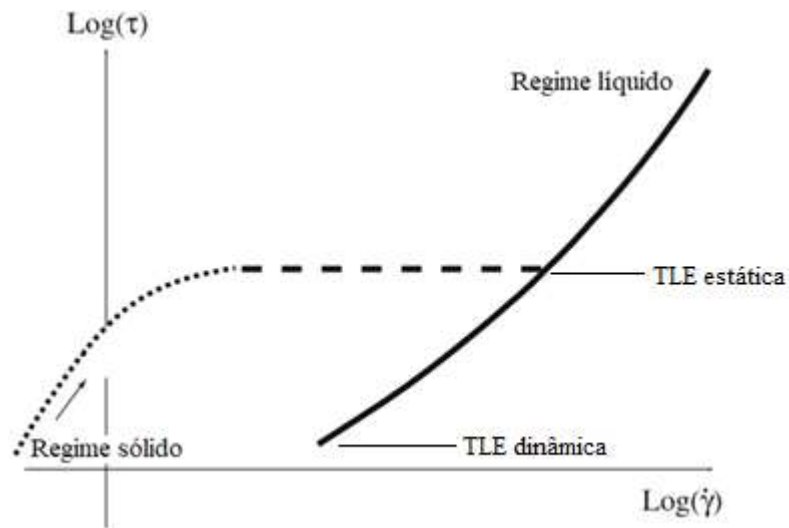
Fonte: Adaptado de Coussot (2014).

Isso demonstra que há um valor mínimo no qual a curva de escoamento será estável, e valores abaixo desse não devem ser considerados de maneira direta, por acarretarem erros nos resultados.

Por fim, menciona-se a diferença entre a TLE dinâmica (aquela extraída da extrapolação da curva de escoamento) e a TLE estática (aquela mínima necessária para iniciar o escoamento). Uma figura que auxilia a interpretação dessa informação foi adaptada de Coussot (2014), e apresenta a tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para a curva de escoamento e para um teste de fluência. Esse resultado é apresentado na Figura 2.8. Observa-se que, iniciando-se a partir do estado mais desestruturado, ou seja, na curva de escoamento desenvolvida a partir de patamares de taxa de deformação decrescentes, o valor mínimo obtido é conhecido como tensão limite de escoamento dinâmica. Esse valor é uma propriedade do material e é a tensão de cisalhamento mínima requerida para manter o escoamento existente. Coussot (2014) argumenta que a tensão limite de escoamento estática, por outro lado, será função do tempo de repouso, pois está diretamente relacionada à estruturação do material. Para que o escoamento seja reiniciado na condição estruturada, é preciso quebrar as ligações entre

partículas, de modo que é possível que mesmo para tensões de cisalhamento superiores à tensão limite de escoamento dinâmica o escoamento não se reinicie.

Figura 2.8 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para curva de escoamento e teste de fluência.



Fonte: Adaptado de Coussot (2014).

2.2 Fundamentos de Tixotropia

A definição de tixotropia foi apresentada na Seção 2.1.4. Esta seção tem por finalidade apresentar as diferentes abordagens, trabalhos e modelos matemáticos empregados para modelar a tixotropia em diferentes materiais. Apesar do petróleo parafínico não aparentar ser reversível, de Souza Mendes et al. (2018) apontam que poucos trabalhos se devotam à modelagem irreversível deste material. Um destes trabalhos é o de Mendes et al. (2015), sendo que a grande maioria dos trabalhos de modelagem matemática de petróleo consideram o material como sendo tixotrópico (Livescu, 2012). Para estudo e modelagem da tixotropia, existem três principais abordagens: fenomenológica, microestrutural direta e microestrutural indireta (Mujumdar et al., 2002).

A abordagem fenomenológica busca adaptar as equações constitutivas matematicamente de modo a contabilizar a tixotropia, sem considerar os aspectos físicos. Uma das maneiras utilizadas para este fim, por exemplo, é ajustar a tensão limite de escoamento a funções dependentes do tempo, a partir da resposta do material ao cisalhamento.

A abordagem microestrutural direta busca descrever minuciosamente os fenômenos envolvidos na quebra e reestruturação de fluidos tixotrópicos. No entanto, estes mecanismos são complexos e envolvem fatores de difícil compreensão e modelagem, como interações entre partículas a nível molecular e/ou contabilização de ligações entre partículas estruturadas. Dessa maneira, o desenvolvimento de modelos com esta abordagem é pouco empregado, pois a formulação é extremamente complexa.

A abordagem microestrutural indireta busca simplificar a modelagem com relação à abordagem direta. Para tanto, utilizam-se formas alternativas a fim de avaliar a estrutura do material. Neste conceito, usualmente admite-se que o grau de estruturação do material pode ser completamente caracterizado por um ou mais parâmetros estruturais (habitualmente definidos como λ). É comum a definição do parâmetro estrutural variando de zero (correspondendo ao estado completamente desestruturado) a um (correspondendo ao estado completamente estruturado). Cheng e Evans (1965) definem que duas equações principais são empregadas neste tipo de modelo: uma equação constitutiva relacionando a tensão de cisalhamento à viscosidade aparente e à taxa de deformação, e outra equação de evolução do parâmetro estrutural, como apresentado nas Eqs. (2.6) e (2.7), respectivamente:

$$\tau = \eta(\lambda, \dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (2.6)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = f(\lambda, \dot{\gamma}) \quad (2.7)$$

Como descrito por Barnes (1997), as mudanças microestruturais são fruto da quebra devido ao cisalhamento e da reconstrução devido às colisões entre partículas e do movimento browniano³. Portanto, para que modelos desta abordagem sejam capazes de prever todos os fenômenos presentes no escoamento de fluidos tixotrópicos, a função descrita na Eq. (2.7) deve conter termos de quebra e de reestruturação do material. Alguns trabalhos, no entanto, não apresentam a possibilidade de reestruturação do material, pois se dedicam à modelagem apenas da quebra estrutural (Cheng; Evans, 1965; Petrellis; Flumerfelt, 1973; De Kee et al., 1983; Huang; Lu, 2005; Zhao et al., 2012; Kumar et al., 2016). Para exemplificar este conceito, o trabalho de Petrellis e Flumerfelt (1973) é avaliado. A equação de evolução do parâmetro estrutural de seu modelo é apresentada na Eq. (2.8):

³ Movimento browniano pode ser compreendido como a agitação térmica que produz o movimento aleatório das partículas.

$$\begin{cases} \frac{d\lambda}{dt} = -\beta\dot{\gamma}^k (\lambda - \lambda_{eq})^2, & \text{se } \lambda > \lambda_{eq} \\ \frac{d\lambda}{dt} = 0, & \text{se } \lambda = \lambda_{eq} \end{cases} \quad (2.8)$$

em que k e β são parâmetros constantes e λ_{eq} é o parâmetro estrutural de equilíbrio para determinada taxa de deformação.

Ao examinar a Eq. (2.8) observa-se que a variação do parâmetro estrutural se torna nula uma vez que o material atinja o estado de equilíbrio, situação na qual λ se iguala a λ_{eq} . Note que o modelo desenvolvido pelos autores é aplicável apenas à quebra da estrutura do material, pois não há termo na equação que considere o aumento do parâmetro estrutural. Uma das hipóteses que justifica esta abordagem é que a desestruturação é significativamente maior do que a reestruturação do material durante o reinício do escoamento de materiais gelificados. Esta hipótese é intuitiva, visto que a desestruturação é necessária para que o escoamento seja retomado. Entretanto, a avaliação da influência da reestruturação deve ser realizada de modo a garantir que o modelo matemático seja representativo.

O trabalho de Fredrickson (1970) distoa dos demais das décadas de 1970 e 80 por apresentar um modelo de tixotropia sem a utilização de parâmetros estruturais. Em sua formulação, o autor define um parâmetro denominado fluidez (que pode ser compreendida como o inverso da viscosidade) é a propriedade dependente do tempo. Esse conceito, ou o de não utilizar parâmetros estruturais, não foi amplamente divulgado nos anos seguintes, sendo retomado na literatura apenas recentemente.

Outros trabalhos consideram em sua formulação a quebra e reestruturação do material a partir de parâmetro estrutural (Sestak et al., 1987; Mujumdar et al., 2002; Dullaert e Mewis, 2005; Galindo-Rosales; Rubio-Hernández, 2006; Tehrani, 2008; De Souza Mendes e Thompson, 2013; Teng e Zhang, 2013; Blackwell e Ewoldt, 2014; Silva et al., 2015; Armstrong et al., 2016; Deus et al., 2016). Nestes trabalhos, a equação de evolução do parâmetro estrutural usualmente possui dois termos: um responsável pela desestruturação, e outro pela reestruturação, como o modelo de Houska apresentado em Dullaert e Mewis (2005):

$$\frac{d\lambda}{dt} = -k_1\dot{\gamma}^{k_2}\lambda + k_3(1 - \lambda) \quad (2.9)$$

em que k_1 , k_2 e k_3 são constantes para cada material avaliado.

A equação cinética descrita pela Eq. (2.9) apresenta no primeiro termo a parcela de quebra da estrutura do material, regida pela taxa de deformação, e no segundo termo a parcela de reestruturação do material. Nota-se neste caso que a reestruturação do material é função apenas de constantes e do valor instantâneo do parâmetro estrutural.

Ao considerar as parcelas de estruturação e desestruturação do material, os modelos que seguem esta abordagem se tornam mais realistas ao serem aplicados a fluidos tixotrópicos, e são formulados sem a complexidade inerente à abordagem microestrutural direta. Porém, como apresentado na Seção 2.1.4, o petróleo parafínico não é tixotrópico, apesar de apresentar dependência temporal. Mendes et al. (2015) demonstram que este tipo de material, ao ser resfriado até se gelificar, forma uma estrutura que se quebra irreversivelmente quando ocorre o reinício do escoamento. A partir destas observações, os autores buscam desenvolver um modelo que considera a irreversibilidade do material, definindo que a equação de evolução da viscosidade de seu modelo não permite o retorno completo ao estado inicial. Para testes de taxa de deformação controlada, os autores encontraram bons resultados numéricos quando comparados aos experimentais. Entretanto, para testes como imposição de tensão de cisalhamento à amostra, a resposta experimental do material é discrepante dos resultados numéricos. Os autores afirmam que as diferenças podem estar relacionadas aos parâmetros ajustados do modelo, que se encontram fora dos limites impostos no experimento.

Wei et al. (2016; 2018) buscam aprimorar os modelos tixotrópicos que consideram parâmetros estruturais. Nestes trabalhos, os autores incorporam o conceito de múltiplos λ , pois entendem que as respostas não monotônicas observadas em alguns experimentos podem ser melhor representadas quando mais de um parâmetro estrutural é empregado. Ainda assim, a incorporação de diversos parâmetros estruturais dificulta a utilização do modelo, pois cada um deles deve ser equacionado e calibrado. É interessante mencionar que a utilização de um único parâmetro estrutural presume a homogeneidade estrutural da amostra (isto é, não existência de anisotropias e mesmo grau de estruturação em todas as direções) (Dimitriou e McKinley, 2014), o que não necessariamente é real. Além disso o ajuste a partir de ensaios reométricos não é trivial ainda que se utilize somente um parâmetro estrutural, devido às hipóteses necessárias para sua formulação.

O trabalho de Santos e Negrão (2017) se mostra como uma alternativa ao uso do parâmetro estrutural. Os autores buscam caracterizar fluidos tixotrópicos a partir das propriedades de equilíbrio. Em outras palavras, as equações de evolução da viscosidade e de outros parâmetros não necessitam da definição de λ , mas apenas do conhecimento do valor da

propriedade em regime permanente. Desta maneira, os autores buscam uma modelagem mais simples, sem a necessidade de números excessivos de parâmetros, e validam sua aplicabilidade a um fluido de perfuração.

Outro modelo tixotrópico que não faz uso de parâmetros estruturais em sua formulação é o desenvolvido por de Souza Mendes et al. (2018). Neste trabalho, os autores utilizam também o conceito da fluidez. A partir desta definição, os autores demonstram que há relação direta entre a fluidez e o grau de estruturação do material. Além disso, é observada a descontinuidade na viscosidade para materiais que possuem tensão limite de escoamento, pois tende ao infinito quando a tensão de cisalhamento imposta ao material é inferior a este limite. Esta dificuldade é contornada pelo conceito de fluidez, uma vez que este parâmetro se torna nulo quando se está abaixo da TLE.

2.3 Fundamentos de Equações Constitutivas

Além da resposta temporal, a modelagem de materiais dependentes do tempo necessita de uma equação constitutiva para relacionar a solicitação e resposta dos materiais estudados. Esta seção tem por objetivo apresentar os avanços ao longo dos anos na modelagem das equações constitutivas para representar o petróleo gelificado e materiais elasto-viscoplásticos tixotrópicos em geral.

Um dos primeiros trabalhos relevantes na área foi o desenvolvido por Petrellis e Flumerfelt (1973). Em seu modelo, os autores assumem que a tensão de cisalhamento é função de duas componentes: uma parcela newtoniana e outra dependente da estrutura, caracterizada pelo parâmetro estrutural λ . A parcela dependente da estrutura é modelada pela equação de Herschel-Bulkley adicionada de outro termo viscoso, demonstrando que a elasticidade não é considerada neste trabalho.

A característica puramente viscoplástica-tixotrópica observada no trabalho de Petrellis e Flumerfelt (1973) é comum aos primeiros trabalhos que avaliam petróleos parafínicos utilizando modelagem matemática. Os trabalhos de Sestak et al. (1987), Cawkwell e Charles (1987) e Wachs et al. (2009) também se baseiam nesta abordagem, fazendo uso e modificações no modelo tixotrópico clássico de Houska (1981). Nestes modelos, o comportamento elástico não é considerado, pois além de aumentar a complexidade da modelagem, os autores consideram que o comportamento viscoso é predominante nos seus estudos. A limitação do modelo de Sestak et al. (1987) é a existência de uma tensão limite de escoamento mesmo para

materiais completamente desestruturados (o petróleo a altas temperaturas, por exemplo, é newtoniano). Desta maneira, os autores argumentam que o modelo é válido apenas para o petróleo gelificado.

Outros trabalhos que têm como base equações viscoplásticas que desconsideram a elasticidade do material são os de Rønningsen (1992) e Chang et al. (1999). Estes trabalhos fazem uso da equação de Bingham modificada para modelar o petróleo parafínico. Nesta modificação, a tensão limite de escoamento é admitida como sendo função do tempo, que decai conforme o material é desestruturado. Além disso, os trabalhos não consideram a reestruturação do material, o que demonstra suas limitações a determinados experimentos.

No trabalho de Davidson et al. (2007), a equação constitutiva de Casson também é estudada a fim de verificar sua viabilidade. Baseando-se nas mesmas modificações do equacionamento de Bingham, os autores propõem a dependência temporal na tensão limite de escoamento. Ao comparar os resultados numéricos provenientes do uso dos dois equacionamentos (Bingham e Casson), os autores verificaram que os resultados eram bastante similares, e que não há diferenças significativas ao usar um dos dois equacionamentos. Entretanto, isto não significa que ambos os modelos descrevem completamente o comportamento de petróleos parafínicos ou sequer tixotrópicos comuns, uma vez que não possuem características como irreversibilidade e elasticidade. Por outro lado, ao menos para a caracterização do comportamento viscoplástico, os modelos podem ser empregados com sucesso.

Recentemente, Wei et al. (2019) propuseram um modelo que também desconsidera a elasticidade do material, e compararam o resultado de sua simulação numérica ao comportamento experimental de suspensão de sílica. Devido à ausência de elasticidade a tensão de cisalhamento não aumenta gradualmente, como esperado no reinício de escoamento. Isso demonstra novamente a importância da elasticidade para modelagem de materiais elasto-viscoplásticos tixotrópicos.

Chang et al. (1999) também afirmam que a elasticidade é uma característica importante a ser considerada no desenvolvimento de modelos matemáticos de petróleos parafínicos gelificados. Os autores apontam que, caso a tensão de cisalhamento imposta ao petróleo gelificado seja pequena, o material responderá elasticamente sem sofrer deformações irreversíveis, o que acarreta em falha de reinício de escoamento.

Bautista et al. (1999) também consideraram a elasticidade como parâmetro importante a ser considerado em modelos matemáticos. Dessa maneira, incorporaram o modelo de tixotropia proposto por Fredrickson (1970) à equação constitutiva de Maxwell. Esse foi um avanço sobre o trabalho preliminar de Fredrickson (1970), que havia considerado que o material poderia ser representado pela relação constitutiva de fluido newtoniano, caso a viscosidade fosse variável temporalmente.

Mujumdar et al. (2002) desenvolveram um modelo reológico que considera a elasticidade do material, em uma formulação elasto-viscoplástica tixotrópica. Este modelo é capaz de prever picos de tensão de cisalhamento com retardo em processos de reinício, característica que os modelos sem elasticidade não são capazes de reproduzir.

Dullaert e Mewis (2006) também desenvolveram um modelo matemático cuja base se encontra na abordagem microestrutural indireta. Em seu trabalho, a elasto-viscoplasticidade do material é considerada a partir da adição de termo elástico à equação constitutiva, e outra equação diferencial adicional é necessária para a evolução da deformação elástica. O modelo foi validado para as tensões de cisalhamento resultantes do acréscimo ou decréscimo súbito de taxa de deformação no material. Entretanto, os autores mencionam que dos oito parâmetros do modelo, apenas três podem ser mensurados.

Outro modelo que utiliza elasticidade é o de Souza Mendes (2009). Neste trabalho, o autor incorpora a elasticidade na equação constitutiva. Para tanto, utiliza o modelo viscoelástico de Maxwell, que é caracterizado pela associação em série de amortecedor e mola. A diferença do modelo clássico de Maxwell e o apresentado pelo autor reside na dependência da viscosidade e do módulo de elasticidade em relação ao parâmetro estrutural, λ . Essa dependência da elasticidade em relação ao nível de estruturação do material é uma consideração importante pois, um fluido completamente desestruturado é predominantemente viscoso, enquanto que completamente estruturado é predominantemente elástico.

Outros dois modelos com base na formulação microestrutural indireta foram desenvolvidos por de Souza Mendes (2011) e de Souza Mendes e Thompson (2013). Nesses trabalhos, o modelo de viscoelasticidade de Jeffreys foi empregado. O modelo de Jeffreys é mais complexo do que o de Maxwell, por apresentar a adição de mais um amortecedor à analogia mecânica, o que pode favorecer a resposta do modelo matemático quando comparado a resultados experimentais. Apesar de serem capazes de representar diversos comportamentos

do material gelificado, como elasticidade, picos de tensão de cisalhamento, efeito avalanche e testes oscilatórios, os modelos possuem diversos parâmetros que não são facilmente calibrados.

Zhao et al. (2012) buscam se aprofundar na modelagem da elasticidade do material. Para tanto, os autores modelam as ligações entre cristais do óleo gelificado como molas hookeanas. Apesar da abordagem ser interessante, a dificuldade de modelagem destas interações é alta, pois as ligações entre cristais de parafina envolvem fenômenos de pequena escala e de difícil compreensão. Esse modelo pode ser considerado intermediário entre a abordagem microestrutural direta e indireta.

Kumar et al. (2016) utilizam o modelo de viscoelasticidade de Kelvin-Voigt. Desta forma, assumem que a tensão de cisalhamento é dividida em uma parcela elástica e outra viscosa. Ao comparar com resultados experimentais, os autores verificaram que seu modelo é capaz de prever características de materiais gelificados. No entanto, discrepâncias com os resultados numéricos são encontradas quando o tempo de experimentação é aumentado, sendo justificadas pelos autores através de anisotropia do material gelificado.

Três trabalhos que apresentam conceitos diferentes dos mencionados até agora nesta seção são os de Dimitriou e McKinley (2014), Geri et al. (2017) e Wei et al. (2018). Os autores utilizam o conceito denominado *isotropic-kinematic hardening* (IKH), que pode ser traduzido livremente para endurecimento isotrópico-cinemático. Este conceito faz parte da teoria de plasticidade de sólidos e não trabalha apenas com um valor de tensão limite de escoamento, mas sim um envelope dentro do espaço de tensões que pode se ampliar ou contrair, dependendo das solicitações (no caso, dependendo do grau de estruturação do material). Os autores encontraram bons resultados quando comparados a dados experimentais da influência da temperatura na tensão de cisalhamento do material submetido a patamar de taxa de deformação. Entretanto, para outros testes simples como a curva de escoamento, há discrepâncias significativas entre resultados experimentais e numéricos abaixo da taxa de deformação de 1 s^{-1} . Os autores justificam que as discrepâncias ocorrem apenas nas regiões em que a curva de escoamento não é estável, o que pode estar relacionado ao seu protocolo experimental ou até mesmo a bandas de cisalhamento.

2.4 Síntese do Capítulo e Objetivos Específicos

Neste capítulo foram apresentados os principais conceitos básicos necessários para a compreensão do trabalho. Além disso, abordagens e modelos de tixotropia e equações

constitutivas foram descritas para caracterizar o desenvolvimento da área e seus desafios. O comportamento de materiais elasto-viscoplásticos com dependência temporal possui características complexas de serem equacionadas, o que resulta nas diferentes abordagens e modelos propostos para este fim. Com o intuito de demonstrar os equacionamentos dos modelos avaliados neste capítulo, a Tabela 2.1 apresenta a equação constitutiva e a equação de dependência temporal dos principais modelos, bem como suas principais características.

Tabela 2.1 - Principais equações e características dos modelos matemáticos avaliados na revisão bibliográfica.

Trabalho	Equação Constitutiva	Equação de Dependência Temporal	Características
Petrellis e Flumerfelt (1973)	$\tau = \mu\dot{\gamma} + \lambda [\tau_y + (\hat{\mu} - \mu)\dot{\gamma} + B\dot{\gamma}^n]$	$\begin{cases} \frac{d\lambda}{dt} = -\beta\dot{\gamma}^k (\lambda - \lambda_e)^2, & \text{se } \lambda > \lambda_e \\ \frac{d\lambda}{dt} = 0 & , \text{se } \lambda \leq \lambda_e \end{cases}$	<ul style="list-style-type: none"> ● Não considera elasticidade do material; ● Considera o fluido completamente desestruturado como newtoniano.
Sestak et al. (1987)	$\begin{cases} \tau = \tau_{y0} + \tau_{y1}\lambda + (k + \lambda\Delta k)\dot{\gamma}^n, & \text{se } \tau > \tau_{y0} + \lambda\tau_{y1} \\ \dot{\gamma} = 0 & , \text{se } \tau \leq \tau_{y0} + \lambda\tau_{y1} \end{cases}$	$\frac{d\lambda}{dt} = a(1 - \lambda) - b\dot{\gamma}^m \lambda$	<ul style="list-style-type: none"> ● Não considera elasticidade do material; ● Considera o fluido como tixotrópico.
Rønningsen (1992)	$\begin{cases} \tau = \tau(t) + \mu_p\dot{\gamma}, & \text{se } \tau > \tau_y(t) \\ \dot{\gamma} = 0 & , \text{se } \tau \leq \tau_y(t) \end{cases}$	$\tau_y(t) = \frac{\tau_y(0) - \tau_y(\infty)}{1 + \phi_1 t} + \tau_y(\infty)$	<ul style="list-style-type: none"> ● Não considera elasticidade do material; ● Considera o material sempre como viscoplástico.
Bautista et al. (1999)	$\tau + \frac{\hat{\tau}}{G_0\phi} = \frac{2D}{\phi}$	$\frac{d\phi}{dt} = \frac{(\phi_0 - \phi)}{\lambda} + k(\phi_\infty - \phi)\tau : D$	<ul style="list-style-type: none"> ● Utiliza o conceito de fluidez
Mujumdar et al. (2002)	$\tau = \lambda G\gamma_e + (1 - \lambda)K\dot{\gamma}^n$	$\frac{d\lambda}{dt} = -k_1\dot{\gamma}\lambda + k_2(1 - \lambda)$	<ul style="list-style-type: none"> ● Considera o material elástico; ● Considera o fluido como tixotrópico.

(Continua)

Trabalho	Equação Constitutiva	Equação de Dependência Temporal	(Continuação da Tabela 2.1) Características
Dullaert e Mewis (2006)	$\tau = \lambda G \gamma_e + (\lambda \eta_{st,0} + \eta_\infty) \dot{\gamma}$	$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{t^\beta} [(k_2 \dot{\gamma}^{0.5} + k_3)(1 - \lambda) - k_1 \dot{\gamma} \lambda]$	<ul style="list-style-type: none"> ● Considera o material elástico; ● Considera o fluido como tixotrópico.
Davidson et al. (2007)	$\begin{cases} \tau^{1/2} = \tau_y(t)^{1/2} + [\mu_c(t) \dot{\gamma}]^{1/2}, & \text{se } \tau \geq \tau_y(t) \\ \dot{\gamma} = 0 & , \text{ se } \tau < \tau_y(t) \end{cases}$	$\mu_c(t) = \frac{\mu_c(0) - \mu_c(\infty)}{1 + \phi_2 t} + \mu_c(\infty)$	<ul style="list-style-type: none"> ● Não considera elasticidade do material; ● Considera o material sempre como viscoplástico.
Souza Mendes (2009)	$\tau + \frac{\eta_v(\lambda)}{G(\lambda)} \dot{\tau} = \eta_v(\lambda) \dot{\gamma}$	$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{t_{eq}} \left[(1 - \lambda)^a - (1 - \lambda_{eq})^a \left(\frac{\lambda}{\lambda_{eq}} \right)^b \left(\frac{\tau}{\eta_v(\lambda_{eq}) \dot{\gamma}} \right)^c \right]$	<ul style="list-style-type: none"> ● Considera elasticidade do material; ● Considera o material como tixotrópico.
Zhao et al. (2012)	$\tau = \left[\frac{1}{(n-1)k\gamma + \frac{1}{\lambda_0^{n-1}}} \right]^{n/(n-1)} \left(h\gamma - \frac{\tau_s}{\lambda_0^n} \right) + \tau_s$	Incorporada na equação constitutiva	<ul style="list-style-type: none"> ● Busca modelar as ligações entre cristais de parafina; ● Relaciona a tensão de cisalhamento à deformação.

(Continua)

(Continuação da Tabela 2.1)			
Trabalho	Equação Constitutiva	Equação de Dependência Temporal	Características
Souza Mendes e Thompson (2013)	$\tau + \theta_1 \dot{\tau} = \eta_v (\dot{\gamma} + \theta_2 \ddot{\gamma})$	$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{t_{eq}} \left[\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)^a - \left(\frac{\lambda}{\lambda_{eq}} \right)^b \left(\frac{1}{\lambda_{eq}} - \frac{1}{\lambda_0} \right)^a \right]$	<ul style="list-style-type: none"> • Considera a elasticidade do material; • Considera o material como tixotrópico.
Dimitriou e McKilney (2014)	$\dot{\gamma}_p = \begin{cases} 0 & , \text{ se } \tau_{eff} < \tau_y(\lambda) \\ \frac{ \tau_{eff} - \tau_y(\lambda)}{\mu_p} & , \text{ se } \tau_{eff} \geq \tau_y(\lambda) \end{cases}$	$\frac{d\lambda}{dt} = k_1(1 - \lambda) - k_2\lambda\dot{\gamma}_p$	<ul style="list-style-type: none"> • Incorpora conceitos de plasticidade; • Considera o material como tixotrópico.
Mendes et al. (2015)	$\begin{cases} \tau = G\gamma + \mu_s \dot{\gamma}^n, & \text{ se } \gamma < \gamma_c \\ \tau = \eta\dot{\gamma} & , \text{ se } \gamma \geq \gamma_c \end{cases}$	$\frac{d\eta}{dt} = -\frac{1}{t_0} \text{Sup} \left\{ 0; (\eta - \eta_{ref}) \right\}_{\dot{\gamma}} + \alpha \frac{d\dot{\gamma}}{dt} \left(\frac{\partial \eta_{ref}}{\partial \dot{\gamma}} \right)$	<ul style="list-style-type: none"> • Desconsidera elasticidade do material acima da deformação crítica; • Considera irreversibilidades na dependência temporal.

(Continua)

Trabalho	Equação Constitutiva	Equação de Dependência Temporal	(Continuação da Tabela 2.1) Características
Kumar et al. (2016)	$\tau = \mu_s \left(1 + \frac{\mu_g / \mu_s}{(2m\gamma + 1)^{1/2}} \right) \dot{\gamma} + \frac{G_0}{(2m\gamma + 1)^{3/2}} \gamma$	$\frac{d\lambda}{dt} = -m\dot{\gamma}^q (\lambda - \lambda_{eq})^n$	<ul style="list-style-type: none"> • Considera o material como elástico e tixotrópico.
Santos e Negrão (2017)	$\tau + \theta_1 \dot{\tau} = \eta_v (\dot{\gamma} + \theta_2 \dot{\gamma}')$	$\frac{d\eta_v}{dt} = \frac{\eta_{v,eq} - \eta_v}{t_{eq}}$	<ul style="list-style-type: none"> • Incorpora a dependência temporal sem uso de parâmetro estrutural; • Considera o material como tixotrópico.
Geri et al. (2017)	$\dot{\gamma}_p = \begin{cases} 0 & , \text{ se } \tau_{eff} < \tau_y(\lambda) \\ \left(\frac{ \tau_{eff} - \tau_y(\lambda)}{\mu_p} \right)^{1/m} & , \text{ se } \tau_{eff} \geq \tau_y(\lambda) \end{cases}$	$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\tau_{th,y}} (1 - \lambda) - \beta_y \lambda \dot{\gamma}_p$	<ul style="list-style-type: none"> • Incorpora conceitos de plasticidade; • Considera o material como tixotrópico.

(Continua)

Trabalho	Equação Constitutiva	Equação de Dependência Temporal	(Continuação da Tabela 2.1) Características
Wei et al. (2018)	$\dot{\gamma}_p = \begin{cases} 0 & , \text{ se } \tau_{eff} < \lambda k_y \\ \frac{ \tau_{eff} - \lambda k_y}{\lambda \eta_{th}} \text{sign}(\tau_{eff}) & , \text{ se } \tau_{eff} \geq \lambda k_y \end{cases}$	$\frac{d\lambda_i}{dt} = D_i [-k_1 \phi^a \lambda_i^n + k_2 \phi^{0.5} (1 - \lambda_i) + k_3 (1 - \lambda_i)]$	<ul style="list-style-type: none"> ● Incorpora conceitos de plasticidade; ● Considera o material como tixotrópico através de uma quantidade arbitrária de parâmetros estruturais.
Souza Mendes et al. (2018)	$\dot{\gamma} + \theta_\infty \ddot{\gamma} = \phi_v \{ \tau + \theta_s \dot{\tau} \}$	$\frac{d\phi_v^*}{dt} = f(\phi_{eq}^*, \phi_v^*)$	<ul style="list-style-type: none"> ● Considera o material como elástico e tixotrópico; ● Utiliza o conceito de fluidez ao invés de um parâmetro estrutural.

Por mais diversificadas que sejam as estratégias de modelagem retratadas neste capítulo (resumidas na Tabela 2.1), um problema comum está presente em todos os trabalhos: a calibração dos parâmetros e funções dos modelos. Abordagens mais complexas, como as de Geri et al. (2017) necessitam de até 15 parâmetros a serem calibrados. A dificuldade na calibração dos modelos é demonstrada nos trabalhos recentes (Geri et al., 2017; De Souza Mendes et al., 2018), que apresentam estratégias de calibração para seus modelos e mostram como ainda é incipiente esta tarefa, uma vez que não é simples a definição dos significados físicos do grande número de parâmetros e a sua extração de experimentos. Além disso, a dificuldade da modelagem do petróleo parafínico gelificado é retratada nos diversos modelos propostos para este fim e na escassez de representações de sua irreversibilidade. Até o presente momento, sequer o fenômeno da tixotropia é completamente compreendido, uma vez que novos modelos para este fim são elaborados a cada ano.

A partir da dificuldade de ajuste mesmo dos modelos atuais, da complexidade do fenômeno da tixotropia e da irreversibilidade de petróleos parafínicos, observa-se que há um campo de desenvolvimento a ser preenchido nesta área. Devido às dificuldades apresentadas nesse capítulo, entende-se que o aprofundamento do estudo de materiais reversíveis é um passo essencial para que modelos matemáticos possam evoluir para representarem petróleos parafínicos gelificados. Desta maneira, optou-se por trabalhar com um modelo de tixotropia.

O modelo de tixotropia escolhido para o desenvolvimento da dissertação foi o de Santos e Negrão (2017), pois se apresenta como um modelo cuja abordagem difere da maioria dos estudados (tanto com relação ao análogo mecânico, quanto sobre a formulação das equações de evolução que não utilizam parâmetros estruturais) e pode ser uma alternativa para modelar materiais dependentes do tempo. Por não utilizar parâmetros estruturais e definir a evolução das propriedades a partir do desbalanço do estado instantâneo com o equilíbrio, nota-se que os parâmetros podem ser mais facilmente mensurados a partir de ensaios reométricos. Neste contexto, os objetivos específicos deste trabalho foram:

- a) Aprimorar o modelo matemático de tixotropia de Santos e Negrão (2017), de modo a representar as características de duas amostras tixotrópicas (suspensão de laponita e fluido de perfuração) para diferentes testes reométricos;
- b) Executar os seguintes experimentos reométricos para ajustar os parâmetros do modelo matemático:
 - a. Curva de escoamento;
 - b. Reinício de escoamento por patamares de taxa de deformação;

- c. Testes de fluência;
 - d. Testes oscilatórios com amplitude de deformação constante.
- c) Realizar simulações numéricas com o modelo matemático ajustado e compará-las aos resultados experimentais.

3 MODELAGEM MATEMÁTICA

Neste capítulo, é apresentado o modelo de tixotropia utilizado no presente trabalho. O modelo compreende a equação constitutiva, equações de equilíbrio e de evolução das propriedades. Após definir genericamente equações constitutivas, os aspectos experimentais a serem modelados são discutidos, a fim de justificar a posterior escolha da equação constitutiva. Essa escolha é feita a partir da análise das respostas dos modelos clássicos de Kelvin-Voigt, Maxwell, Jeffreys e Jeffreys modificado, buscando verificar qual aparenta se adequar melhor ao comportamento dos materiais.

3.1 Equação Constitutiva

Uma equação constitutiva genérica, i.e., a equação que relaciona a sollicitação mecânica com a resposta do material, pode ser definida como:

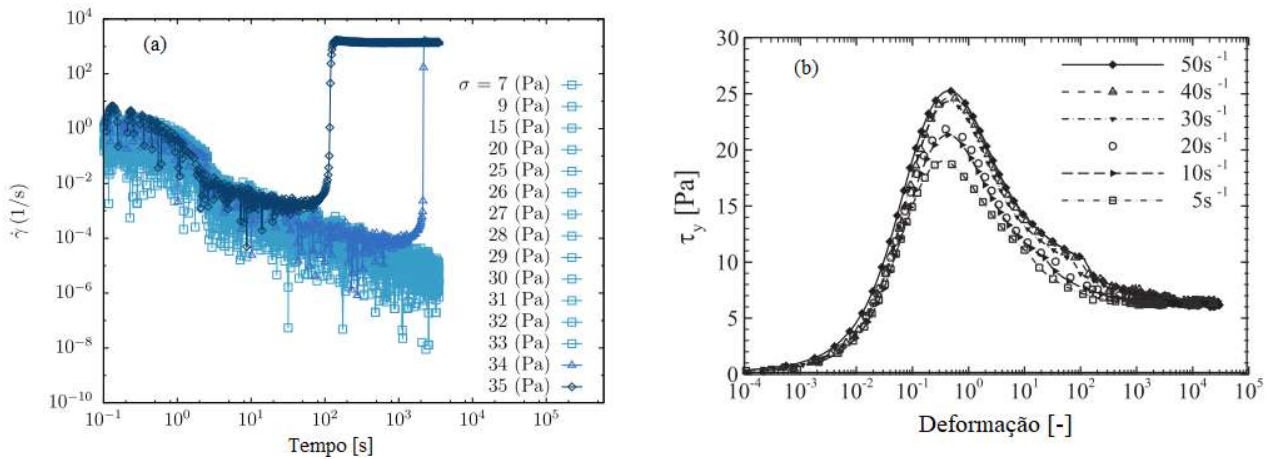
$$\tau_{ij} = F_1(\dot{\gamma}_{ij}, \ddot{\gamma}_{ij}, \dot{\tau}_{ij}, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n) \quad (3.1)$$

em que τ_{ij} é a componente do tensor tensão de cisalhamento a ser avaliada, F_1 é a função que relaciona essa componente às diferentes propriedades e parâmetros reológicos, $\dot{\gamma}_{ij}$ é a componente do tensor taxa de deformação avaliada, $\ddot{\gamma}_{ij}$ é a taxa de variação da componente do tensor taxa de deformação, $\dot{\tau}_{ij}$ é a variação temporal da componente do tensor tensão de cisalhamento e $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$ são propriedades do material estudado.

Para conhecer quais propriedades a equação constitutiva precisa prever, é interessante verificar algumas respostas experimentais dos materiais a partir da literatura. Na Figura 3.1(a) tem-se a resposta da laponita para teste de fluência (imposição de patamares de tensão de cisalhamento após repouso). Pode-se observar que até 33 Pa a evolução da taxa de deformação é tendendo a zero, e acima dessa sollicitação o escoamento é reiniciado e atinge altas taxas de deformação. Esse comportamento é indicativo de tensão limite de escoamento, demonstrando que a viscoplasticidade é importante em modelos matemáticos. Note também que a taxa de deformação decresce com o tempo para tensões de cisalhamento até 33 Pa, o que pode indicar elasticidade ou reestruturação da amostra. Na Figura 3.1(b) é apresentado o reinício do escoamento a partir de patamares de taxa de deformação para um fluido de perfuração comercial utilizado pela PETROBRAS em termos da evolução da tensão de cisalhamento em função da

deformação. O comportamento observado é característico de materiais viscoelástico-tixotrópicos, que foi definido anteriormente na seção de fundamentação teórica, na Figura 2.6. Menciona-se que o comportamento de materiais como a laponita não é trivial, como será explorado nos capítulos seguintes.

Figura 3.1 – (a) Evolução da taxa de deformação em função do tempo para a laponita submetida a teste de fluência e (b) evolução da tensão de cisalhamento em função da deformação para fluido de perfuração submetido a diferentes taxas de deformação para reinício de escoamento



Fontes: Adaptado de Abedi et al. (2019) e de Andrade et al. (2016)).

Baseando-se na definição genérica de equações constitutivas e nas respostas experimentais avaliadas, observa-se que o modelo matemático deve compreender respostas elásticas e viscosas, além de TLE. Portanto, para escolha da equação constitutiva a ser utilizada é interessante analisar as respostas dos análogos mecânicos de modelos viscoelásticos já apresentados. Considerando o análogo mecânico do modelo de Maxwell, apresentado na Figura 2.3, obtém-se a seguinte equação constitutiva (Chhabra e Richardson, 2008):

$$\tau + \frac{\eta}{G} \dot{\tau} = \eta \dot{\gamma} \quad (3.2)$$

A partir desse equacionamento, nota-se que o modelo de Maxwell não é adequado para a modelagem de fluidos elasto-viscoplásticos dependentes do tempo. Por exemplo, para testes de fluência (do inglês, *creep*), o termo da variação temporal da tensão de cisalhamento é nulo. Portanto, para qualquer nível de estruturação do material a resposta será puramente viscosa, anulando a parcela elástica do material, o que pode não representar o comportamento reológico da amostra, especialmente para solicitações abaixo da TLE.

Analisando o análogo mecânico de Kelvin-Voigt, apresentado na Figura 2.4, obtém-se a seguinte equação constitutiva (Chhabra e Richardson, 2008):

$$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad (3.3)$$

Nota-se que o modelo também não é adequado, pois a tensão de cisalhamento cresce continuamente ao se impor um patamar de taxa de deformação. Sendo assim, o regime permanente não é obtido, o que não é observado reologicamente. A única possibilidade de regime permanente nesse caso seria quando a elasticidade fosse nula. Isto porém não corresponde à resposta de materiais tixotrópicos elasto-viscoplásticos.

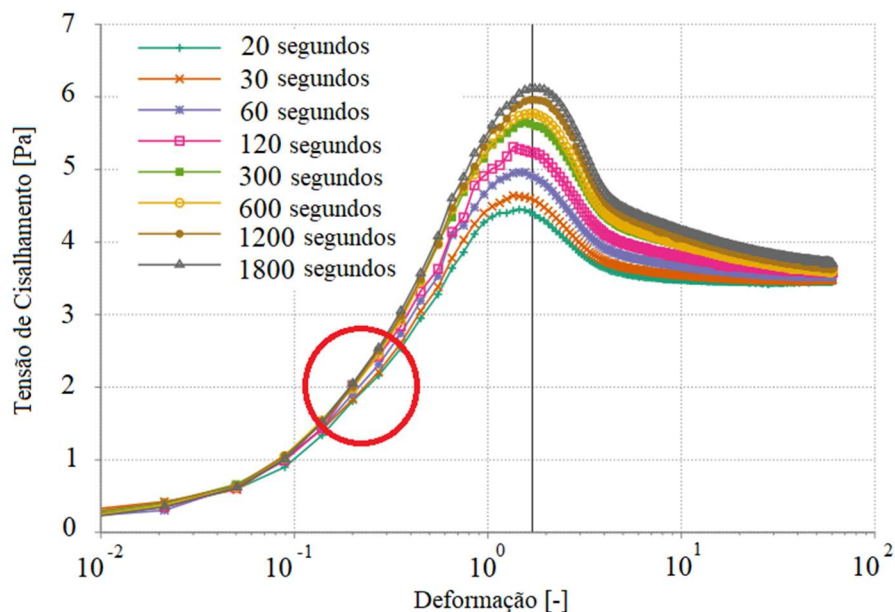
O último análogo mecânico apresentado foi o de Jeffreys, na Figura 2.5, cuja equação constitutiva é dada por (de Souza Mendes e Thompson, 2013):

$$\tau + \left(1 - \frac{\eta_\infty}{\eta_v}\right) \frac{\eta_v}{G} \dot{\tau} = \eta_v \left[\dot{\gamma} + \left(1 - \frac{\eta_\infty}{\eta_v}\right) \frac{\eta_\infty}{G} \ddot{\gamma} \right] \quad (3.4)$$

Apesar desse equacionamento ser capaz de captar os fenômenos desejados para os testes de controle de taxa de deformação e de tensão de cisalhamento, ao incorporar a dependência temporal nos parâmetros do modelo (no caso G e η_v), Souza Mendes (2011) demonstram que o valor de G decresce com a estruturação do material.

Essa característica, entretanto, aparenta não ser condizente com os resultados experimentais observados em testes oscilatórios de reestruturação, ou para a influência do tempo de repouso na resposta do material. Skadsem et al. (2019), por exemplo, apresentam a resposta de fluido de perfuração submetido a ensaio reométrico de reinício de escoamento, a partir de patamar de taxa de deformação, com diferentes tempos de repouso (ver Figura 3.2). Devido à dependência temporal da estrutura desse material, entende-se que quanto maior o tempo de repouso, mais estruturado o material se encontra, até o limite de se encontrar completamente estruturado. Segundo a hipótese de que o valor de G decresce com a estruturação do material, e admitindo que na região inicial do teste (região antes do pico de tensão de cisalhamento, em que há a predominância elástica do comportamento) o valor de G pode ser representado pela relação hookeana $\tau = G\gamma$, para um mesmo nível de deformação espera-se que o valor de G (e consequentemente de τ) diminua com o tempo de repouso. Entretanto, o que se observa é o oposto, como apresentado na Figura 3.2 com ênfase no círculo em vermelho. Isto é, conforme o material se estrutura ao passar do tempo, o que se observa é que nesse caso o valor de G deveria também aumentar.

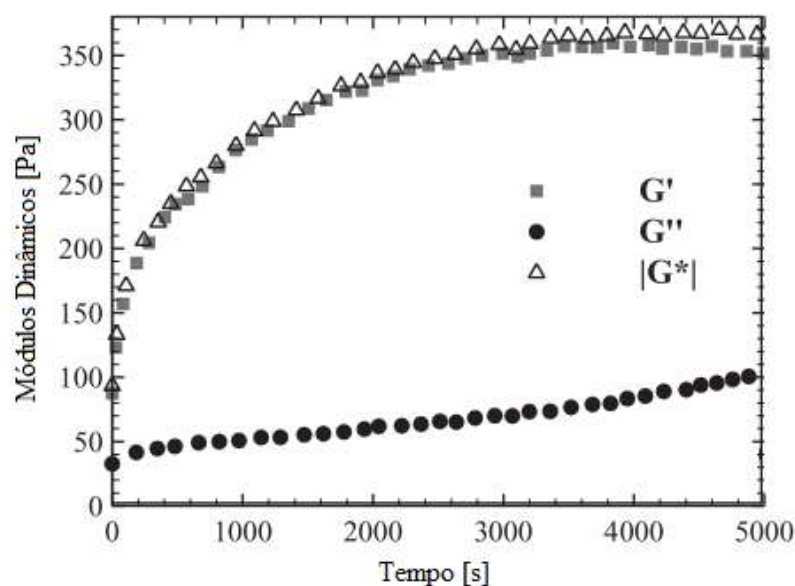
Figura 3.2 - Resposta da tensão de cisalhamento em função da deformação para testes de reinício de escoamento para diferentes tempos de repouso para fluido de perfuração, submetido a patamar de taxa de deformação de 2 s^{-1}



Fonte: Adaptado de Skadsem et al. (2019).

Outra evidência que corrobora o aumento do módulo elástico com o nível de estruturação do material é o resultado do teste oscilatório durante a reestruturação do material. Antes do teste oscilatório a estrutura do material é quebrada impo-se taxa de deformação controlada. A Figura 3.3 mostra a evolução dos módulos de armazenamento e dissipação (G' e G'' , respectivamente) em função do tempo de testes realizados por Fernandes et al. (2016).

Figura 3.3 - Evolução dos módulos G' e G'' em função do tempo para fluido de perfuração em teste oscilatório de reconstrução

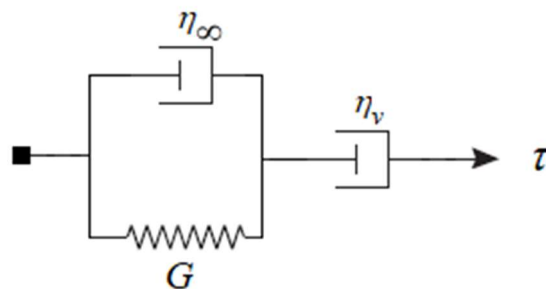


Fonte: Adaptado de Fernandes et al. (2016).

Nota-se que conforme o material se reestrutura G' está crescendo, até atingir o patamar em que o material supostamente estaria completamente estruturado. Como G' é significativamente maior do que G'' , entende-se que o valor de G' está muito próximo do valor do módulo elástico.

Devido a essas características, entende-se que durante a reestruturação o material se comporta mais como sólido do que como fluido. Portanto, o análogo mecânico do modelo de Jeffreys parece não ser o mais adequado. Dessa maneira, definiu-se que a equação constitutiva do modelo matemático seria desenvolvida a partir da analogia mecânica do modelo de Jeffreys modificado (também denominado Maxwell-Jeffreys (Joshi et al., 2008)), cujo módulo elástico é máximo com o material completamente estruturado e mínimo no estado completamente desestruturado (para mais detalhes, ver Apêndice B). Esta analogia é apresentada na Figura 3.4 e a equação constitutiva correspondente na Eq. (3.5). Neste caso, há a associação em série do modelo de Kelvin-Voigt com o amortecedor, o que representa o análogo mecânico de sólido viscoelástico em série com o amortecedor.

Figura 3.4 - Analogia mecânica do modelo de Jeffreys modificado.



Fonte: Autor.

$$\tau + \left(\frac{\eta_\infty + \eta_v}{G} \right) \dot{\tau} = \eta_v \left(\dot{\gamma} + \frac{\eta_\infty}{G} \ddot{\gamma} \right) \quad (3.5)$$

em que η_v é a viscosidade dependente da estrutura do material e η_∞ é a viscosidade do material completamente desestruturado.

No caso da Eq. (3.5), a função F_1 apresentada anteriormente na Eq. (3.1) se torna $F_1 = \eta_v \left(\dot{\gamma} + \frac{\eta_\infty}{G} \ddot{\gamma} \right) - \left(\frac{\eta_\infty + \eta_v}{G} \right) \dot{\tau}$. A dedução da equação constitutiva para esse análogo mecânico pode ser encontrada no Apêndice A. É importante mencionar que para que uma equação constitutiva seja consistente, não basta que represente matematicamente o

comportamento do material, é preciso também que obedeça algumas restrições. A discussão dessas restrições e demonstração de que a equação constitutiva proposta as atende pode ser encontrada no Apêndice B. Um exemplo de restrição é a segunda lei da termodinâmica, que mostra a relação de G com o grau de estruturação do material.

3.2 Equações de Evolução das Propriedades Dependentes do Tempo

O modelo matemático de tixotropia utilizado no desenvolvimento da dissertação tem como base o trabalho de Santos e Negrão (2017). Neste modelo, as propriedades dependentes do tempo não são avaliadas a partir de parâmetros estruturais como a maioria dos modelos apresentados anteriormente, mas a partir do desbalanço entre os estados instantâneo e de equilíbrio:

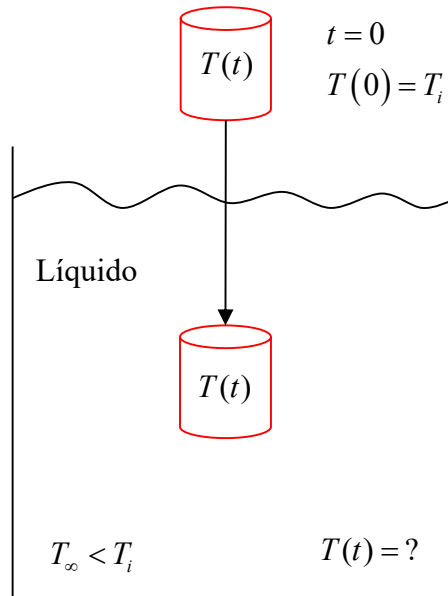
$$\frac{d\theta_k(L,t)}{dt} = F_2(L)F_3[\theta_{k,eq}(L) - \theta_k(L,t)] \quad (3.6)$$

em que θ_k é uma propriedade qualquer dependente do tempo (tal como a viscosidade estrutural e o módulo elástico), L é a sollicitação à qual o material está submetido (que pode ser tanto a tensão de cisalhamento quanto a taxa de deformação), F_2 é uma função dependente da sollicitação e F_3 é a função de desbalanço entre os estados atual e de equilíbrio da propriedade, $\theta_{k,eq}$.

A propriedade de equilíbrio, $\theta_{k,eq}$, é atingida quando a propriedade θ_k evolui durante tempo suficiente para uma sollicitação constante, isto é: $\theta_{k,eq}(L) = \theta_k(L, t \rightarrow \infty)$.

Devido à escolha da equação constitutiva do modelo de Jeffreys modificado, Eq. (3.5), podem-se notar três propriedades do material: η_∞ , G e η_v . η_∞ é uma constante, e os valores de G e η_v dependem do estado estrutural do material. A motivação para a definição das equações de evolução dessas propriedades advém de um problema clássico de transferência de calor (Bergman et al., 2011). Seja a condição descrita na Figura 3.5 como a do sólido cilíndrico à temperatura inicial $T(t=0) = T_i$. A partir desse instante, o sólido é mergulhado em tanque preenchido por líquido à temperatura constante T_∞ . Admite-se que o tanque é grande o suficiente para que a temperatura do líquido se mantenha nesse valor durante todo o experimento e que a temperatura, para cada instante temporal, é a mesma em todo o objeto.

Figura 3.5 – Exemplo de problema de transferência de calor utilizado como motivação para desenvolvimento das equações de evolução dos parâmetros dependentes do tempo da equação constitutiva.



Fonte: Adaptado de Bergman et al. (2011).

Ao mergulhar o sólido no tanque, deseja-se conhecer a evolução da temperatura do sólido como função temporal. Considerando que a temperatura do sólido é uniforme em cada instante temporal, pode-se utilizar o método da capacitância concentrada para equacionar o problema:

$$\frac{dT}{dt} = C(T_\infty - T) \quad (3.7)$$

em que C é a razão entre a condutância e capacitância térmica.

Considerando a hipótese de que a temperatura do líquido no tanque se mantém constante, então a temperatura final do sólido será T_∞ , sendo então a condição de equilíbrio. Portanto, analisando-se essa equação a partir do enfoque definido anteriormente na Eq. (3.6), tem-se que $\theta_k = T$, $F_2 = C$ e $F_3 = T_\infty - T$. Note que, nesse caso, a função F_2 é constante.

Com base nesse problema clássico, as equações de evolução de G e η_v foram propostas. Para tanto, a função F_2 foi modificada a fim de não ser apenas constante, mas função da carga imposta no material para cada teste. A hipótese empregada foi de que essa função seria $F_2 = 1/t_{eq}$, em que t_{eq} é o tempo característico do teste e as dimensões das equações se mantêm coerentes com tal escolha.

A equação de evolução da viscosidade estrutural, η_v , a partir dessas hipóteses é definida como:

$$\frac{d\eta_v}{dt} = \frac{\eta_{v,eq} - \eta_v}{t_{eq}} \quad (3.8)$$

em que $\eta_{v,eq}$ é a viscosidade estrutural de equilíbrio para determinada solitação.

Ou seja, para a viscosidade estrutural, tem-se que os parâmetros da Eq. (3.6) se tornam: $\theta_k = \eta_v$, $F_2 = 1/t_{eq}$ e $F_3 = \eta_{v,eq} - \eta_v$.

O outro parâmetro que requer equação de evolução temporal é o módulo de elasticidade G , que é definido de maneira análoga à Eq. (3.8):

$$\frac{dG}{dt} = \frac{G_{eq} - G}{t_{eq}} \quad (3.9)$$

em que G_{eq} é o módulo de elasticidade de equilíbrio.

Para o desenvolvimento do trabalho, admitiu-se que o tempo característico de ambas as propriedades é o mesmo. Essa hipótese pode ser relaxada em trabalhos futuros devido à predominância de cada propriedade em determinado nível de estruturação do material. Entretanto, admitir o mesmo tempo característico como hipótese inicial para avaliação do modelo matemático aparenta ser uma escolha razoável. Note também que considerou-se que os tempos de quebra e reestruturação são os mesmos nessa formulação.

Por fim, a viscosidade estrutural de equilíbrio do material é definida a partir do equacionamento de Herschel-Bulkley adaptado a partir da regularização de Papanastasiou (1987) modificada por Souza Mendes e Dutra (2004), Eq. (2.4), e adicionado da viscosidade do material completamente desestruturado, como apresentado na Eq.(3.10):

$$\eta_{v,eq}(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + \left[1 - \exp\left(-\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau_0}\right) \right] \left(\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + k \dot{\gamma}^{n-1} \right) \quad (3.10)$$

em que η_0 é a viscosidade aparente do material completamente estruturado.

É importante mencionar que a regularização apresentada na Eq. (3.10) não utiliza o parâmetro de regularização m originário do trabalho de Papanastasiou (1987), mas sim a relação entre a viscosidade do material completamente estruturado e a tensão limite de escoamento, proposta por Souza Mendes e Dutra (2004). Isto garante o patamar de viscosidade η_0 quando

taxas de deformação tendem a zero. Por outro lado, η_∞ é a menor viscosidade do material, que corresponde ao estado completamente desestruturado.

Por fim, é preciso definir se a força motriz que conduz a variação das propriedades ao equilíbrio é a taxa de deformação ou tensão de cisalhamento. Diversos modelos matemáticos consideram a taxa de deformação (Barnes, 1997; Mujumdar et al., 2002; Dullaert e Mewis, 2006). Entretanto, conforme descrito por Souza Mendes (2011), a escolha da tensão de cisalhamento parece ser mais interessante, pois o que causa a destruição da estrutura do material é a tensão de cisalhamento e não a taxa de deformação. Como exemplo que justifica essa análise pode-se citar o efeito avalanche que ocorre quando o material estruturado é submetido à ação gravitacional em plano inclinado (Oishi et al., 2017). A partir disso, definiu-se que a tensão de cisalhamento é responsável pela evolução das propriedades à condição de equilíbrio.

3.3 Síntese do Capítulo

Nesse capítulo apresentou-se a modelagem matemática escolhida para o trabalho. Diferentes análogos mecânicos foram avaliados e suas equações constitutivas discutidas, culminando na escolha do modelo viscoelástico de Jeffreys modificado. Ao tratar das equações de evolução para as propriedades do material, demonstrou-se a diferença do modelo utilizado em relação à maioria dos modelos microestruturais indiretos encontrados na literatura. Ao contrário desses, as equações de evolução das propriedades não são dependentes de parâmetros estruturais, mas funções do desbalanço entre o estado instantâneo e de equilíbrio de tais propriedades. Foi definida a equação relacionando a viscosidade estrutural em regime permanente do fluido, utilizando-se de regularização para evitar erros numéricos oriundos da divergência da viscosidade aparente a baixas taxas de deformação. A partir desta formulação, notam-se oito parâmetros: $\eta_\infty, \eta_0, \tau_0, k, n, G_0, G_{eq}$ e t_{eq} , que precisam ser ajustados. Por fim, definiu-se que a variável que conduz as propriedades ao estado de equilíbrio é a tensão de cisalhamento, em detrimento à taxa de deformação.

4 SOLUÇÃO NUMÉRICA

Para solução do modelo matemático um modelo numérico será utilizado, devido à complexidade e não linearidade das equações diferenciais apresentadas. A discretização das equações diferenciais é feita através do Método das Diferenças Finitas implícito. A partir da discretização, um código computacional foi escrito na linguagem FORTRAN para solução do modelo. Neste capítulo é descrita essa solução numérica, bem como o fluxograma do algoritmo implementado.

4.1 Equação Constitutiva

A equação constitutiva, Eq. (3.5), é discretizada a partir do Método das Diferenças Finitas implícito (Ferziger; Peric, 2002):

$$\tau^k + \theta_1^k \frac{\tau^k - \tau^{k-1}}{\Delta t} = \eta_v^k \left(\dot{\gamma}^k + \theta_2^k \frac{\dot{\gamma}^k - \dot{\gamma}^{k-1}}{\Delta t} \right) \quad (4.1)$$

em que o sobrescrito k denota o instante atual, $k - 1$ o instante anterior e Δt é o passo de tempo da simulação. Além disso, θ_1 é o tempo de relaxação, definido por $(\eta_\infty + \eta_v)/G$ e θ_2 é o tempo de retardo, definido por η_∞/G .

Resolvendo a Eq. (4.1) para o cálculo da tensão de cisalhamento e da taxa de deformação tem-se, respectivamente:

$$\tau^k = \frac{\frac{\tau^{k-1} \theta_1^k}{\Delta t^k} + \eta_v^k \dot{\gamma}^k \left(1 + \frac{\theta_2^k}{\Delta t} \right) - \eta_v^k \dot{\gamma}^{k-1} \frac{\theta_2^k}{\Delta t}}{1 + \frac{\theta_1^k}{\Delta t}} \quad (4.2)$$

$$\dot{\gamma}^k = \frac{\eta_v^k \dot{\gamma}^{k-1} \frac{\theta_2^k}{\Delta t} + \tau^k \left(1 + \frac{\theta_1^k}{\Delta t} \right) - \tau^{k-1} \frac{\theta_1^k}{\Delta t}}{\eta_v^k \left(1 + \frac{\theta_2^k}{\Delta t} \right)} \quad (4.3)$$

A utilização de uma ou de outra equação depende do teste a ser simulado, i.e., se é um teste com taxa de deformação ou tensão de cisalhamento controlada.

4.2 Soluções Iniciais

Devido à escolha do modelo matemático, é necessário calcular as soluções iniciais para testes com taxa de deformação ou tensão de cisalhamento controlada. Em outras palavras, admitir que a tensão de cisalhamento ou taxa de deformação no primeiro instante simulado parte de zero não necessariamente é uma consideração correta.

4.2.1 Patamar de Taxa de Deformação

Para o teste de patamar de taxa de deformação, reescrevendo-se a Eq. (3.5) para fins de simplicidade de dedução, obtém-se:

$$\dot{\tau} + a\tau = b\dot{\gamma} + c\ddot{\gamma} \quad (4.4)$$

em que $a = \frac{G}{\eta_{\infty} + \eta_v}$; $b = \frac{\eta_v G}{\eta_{\infty} + \eta_v}$ e $c = \frac{\eta_v \eta_{\infty}}{\eta_v + \eta_{\infty}}$.

Definindo-se como $\dot{\gamma}_f$ o patamar de taxa de deformação imposto, e empregando a transformada de Laplace (Kreyszig, 2011) aos termos da Eq. (4.4), obtém-se:

$$s\bar{\tau} + \tau(0) + a\bar{\tau} = \frac{b}{s}\dot{\gamma}_f + c[\dot{\gamma}_f + \dot{\gamma}(0)] \quad (4.5)$$

em que as barras sobre os termos indicam sua definição no domínio s .

Considerando que o material se encontra em repouso e relaxado no instante temporal nulo, então tanto o termo $\tau(0)$, quanto $\dot{\gamma}(0)$ são nulos. Assim, rearranjando a Eq. (4.5), obtém-se:

$$\bar{\tau} = b \frac{\dot{\gamma}_f}{s(s+a)} + c \frac{\dot{\gamma}_f}{s+a} \quad (4.6)$$

Aplicando-se a transformada de Laplace inversa à Eq. (4.6), ou seja, retornando ao domínio temporal, obtém-se:

$$\tau = \dot{\gamma}_f \left[\frac{b}{a} - \left(\frac{b}{a} - c \right) \exp(-at) \right] \quad (4.7)$$

Para a solução inicial, admitindo que o tempo t corresponda ao primeiro passo de tempo da simulação, é razoável estimar que seu valor seja próximo de zero, de modo que a Eq. (4.7) pode ser simplificada para se tornar:

$$\tau(t=0) = \frac{\eta_v(0)\eta_\infty}{[\eta_v(0) + \eta_\infty]} \dot{\gamma}_f \quad (4.8)$$

Portanto, o primeiro valor de tensão de cisalhamento calculado pelo modelo matemático é dado pela Eq. (4.8) em testes com taxa de deformação controlada.

4.2.2 Patamar de Tensão de Cisalhamento

Para o teste de patamar de tensão de cisalhamento (teste de fluência), o valor dessa variável será constante, e a taxa de deformação evoluirá com o tempo. Dessa forma, utilizando-se processo análogo ao apresentado na seção anterior, obtém-se que o primeiro valor calculado para a taxa de deformação será dado por:

$$\dot{\gamma}(t=0) = \tau_f \frac{\eta_v(0) + \eta_\infty}{\eta_v(0)\eta_\infty} \quad (4.9)$$

4.3 Equações de Evolução

Para o cálculo da viscosidade de equilíbrio é necessário o conhecimento dos valores de tensão de cisalhamento de equilíbrio e de taxa de deformação de equilíbrio, que são extraídos da curva de escoamento. Dessa maneira, foram construídas tabelas de equilíbrio com os valores correspondentes às taxas de deformação e tensões de cisalhamento de equilíbrio. Conhecendo-se o valor da tensão de cisalhamento instantânea, o código computacional busca os valores mais próximos na tabela de equilíbrio da tensão de cisalhamento e realiza interpolação linear entre o valor calculado e os da tabela. Essa interpolação é a mesma empregada na tabela de equilíbrio da taxa de deformação, e a divisão entre a tensão de cisalhamento e taxa de deformação encontradas resulta na viscosidade estrutural de equilíbrio para aquele instante temporal e aquela iteração.

A viscosidade estrutural do material é determinada a partir da discretização da Eq. (3.8) através do método das diferenças finitas implícito:

$$\eta_v^k = \frac{\eta_v^{k-1} + \eta_{v,eq}^k \frac{\Delta t}{t_{eq}}}{1 + \frac{\Delta t}{t_{eq}}} \quad (4.10)$$

Dessa maneira, conhecendo-se a viscosidade estrutural de equilíbrio no instante atual, e a viscosidade estrutural do instante anterior, é possível calcular a viscosidade estrutural no instante atual.

Analogamente, pode ser encontrada a equação de evolução para o módulo de elasticidade, com a diferença sendo o módulo elástico de equilíbrio, cujo valor é definido a partir de cada teste executado experimentalmente:

$$G^k = \frac{G^{k-1} + G_{eq}^k \frac{\Delta t}{t_{eq}}}{1 + \frac{\Delta t}{t_{eq}}} \quad (4.11)$$

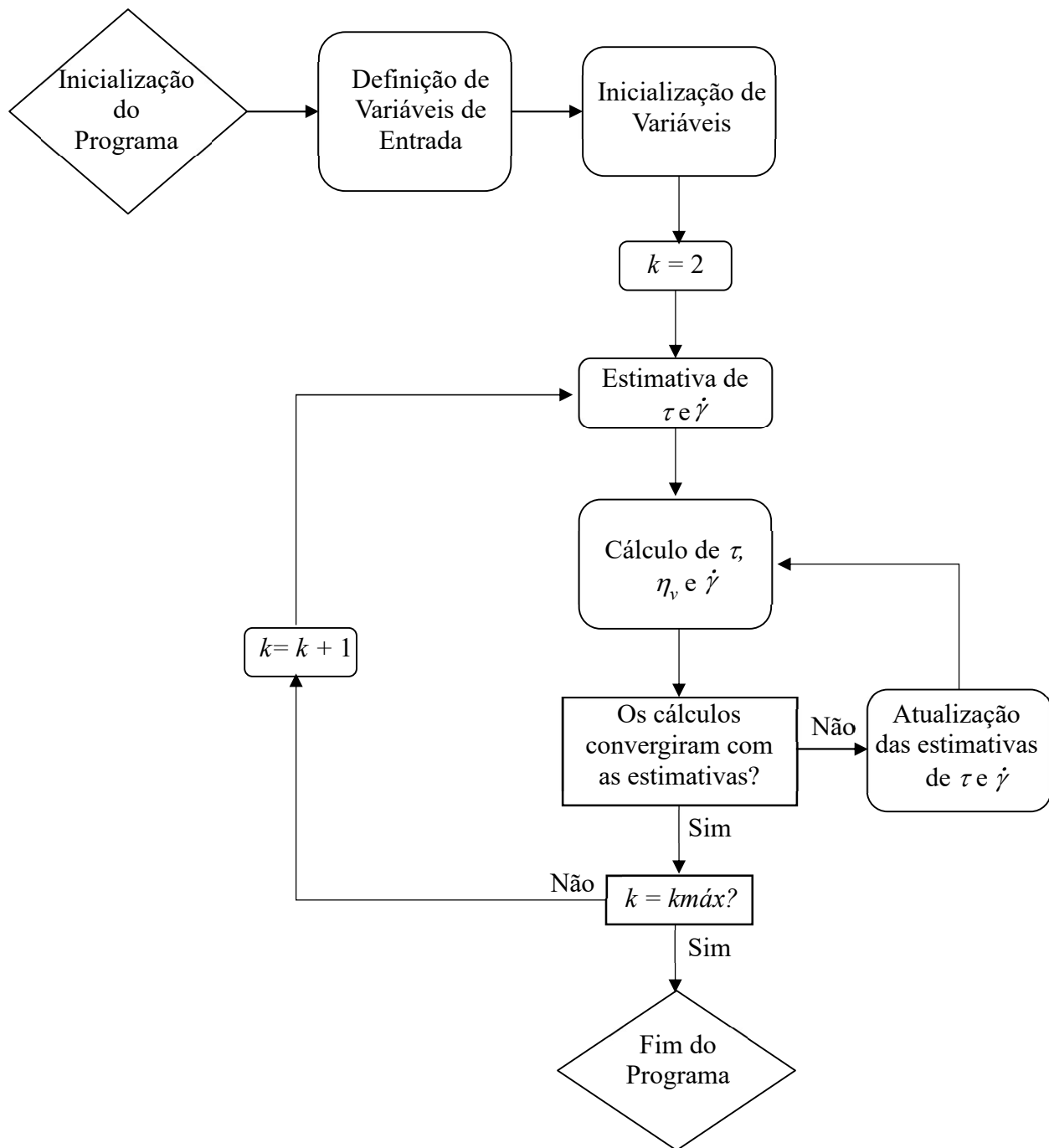
4.4 Fluxograma do Algoritmo

A solução das equações apresentadas anteriormente foi implementada em código computacional. Esta solução, descrita no fluxograma da Figura 4.1, segue os seguintes passos:

1. Inicialização do programa;
2. Definição das variáveis de entrada: $\eta_0, \eta_\infty, t_{eq}, G, \tau_0, k, n, t_{min}, t_{max}, \Delta t$ e dif . Em que t_{min} é o tempo inicial de simulação, t_{max} é o tempo final de simulação e dif é o critério de convergência do código, utilizado nos resultados como 10^{-4} . Além disso, é definida a força motriz que conduz ao equilíbrio (tensão de cisalhamento no caso desse trabalho) e o tipo de teste a ser simulado (taxa de deformação controlada, tensão de cisalhamento controlada ou teste oscilatório);
3. Inicia-se a variável tempo, $t(k=1)$, como nula e calcula-se o valor da tensão de cisalhamento ou da taxa de deformação no instante inicial, Eqs. (4.8) ou (4.9), respectivamente;
4. Inicia-se o loop temporal, com a definição de $k=2$;
5. Estima-se a tensão de cisalhamento ou a taxa de deformação como o valor do tempo anterior, dependendo do teste realizado;
6. Calcula-se a viscosidade de equilíbrio a partir das tabelas de equilíbrio, a viscosidade estrutural a partir da Eq. (4.10), o módulo elástico a partir da Eq. (4.11) e a nova tensão de cisalhamento a partir da Eq. (4.2) ou taxa de deformação, a partir da Eq. (4.3), dependendo se o teste é de controle de taxa de deformação ou tensão de cisalhamento;

7. Calcula-se a diferença entre a tensão de cisalhamento calculada no passo 6 e a tensão de cisalhamento estimada no passo 5;
8. Caso a diferença calculada seja maior do que o critério dif , retoma-se o passo 5 atualizando as estimativas de tensão de cisalhamento ou taxa de deformação a partir do cálculo pela equação constitutiva;
9. Caso contrário, a convergência foi obtida e o tempo é incrementado;
10. Caso o tempo extrapole o máximo tempo de simulação, a simulação se encerra.

Figura 4.1 – Fluxograma da solução numérica do modelo matemático de tixotropia.



Fonte: Autor.

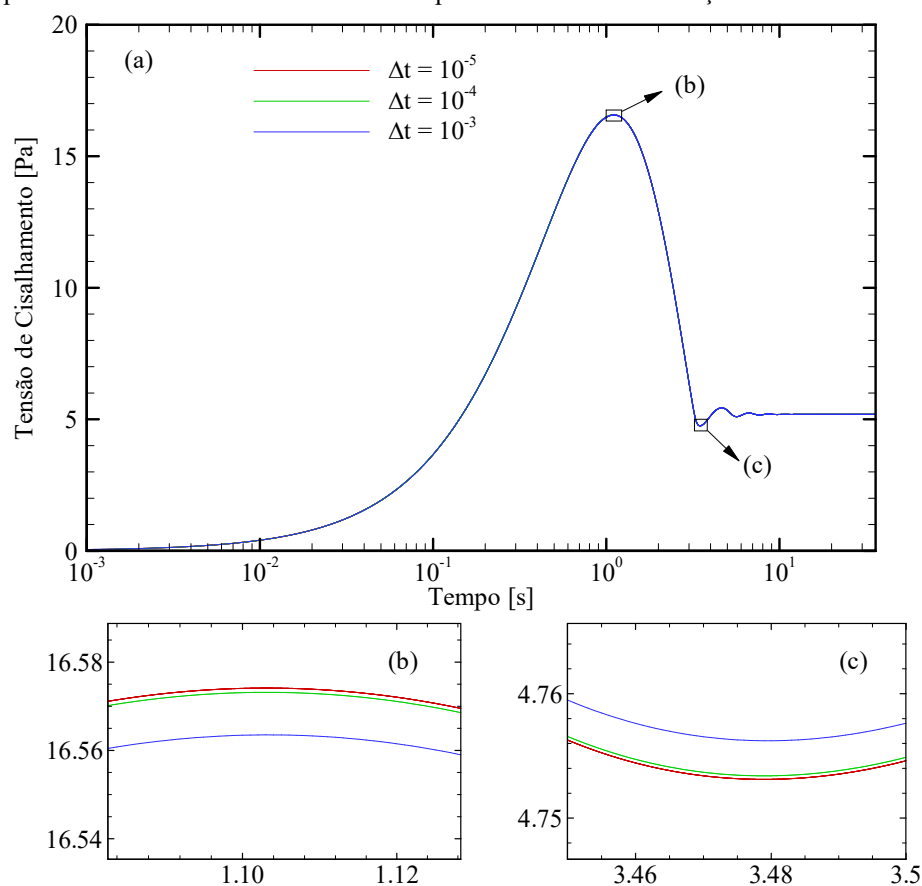
4.5 Verificação da Influência do Passo de Tempo e do Critério de Convergência

Nesse trabalho busca-se a modelagem matemática do fluido. Portanto, não são consideradas geometrias pelas quais o material escoar e, naturalmente, não há a definição de malhas espaciais que necessitem testes de malha para verificar sua convergência. Entretanto, o modelo matemático é transiente, de modo que é preciso garantir a convergência temporal dos

resultados. Para tanto, diferentes passos de tempo foram utilizados e sua influência nos resultados de um teste foram analisadas. Os passos de tempo foram 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} s, para teste de reinício de escoamento à taxa de deformação de 1 s^{-1} . Ressalta-se que nessa seção não é relevante a discussão do comportamento do modelo, pois essa característica será explorada no capítulo de resultados.

A influência do passo de tempo na tensão de cisalhamento durante o reinício do escoamento é apresentada na Figura 4.2(a). Nota-se que a tensão de cisalhamento é praticamente independente dos passos de tempo utilizados. Duas ampliações são destacadas: a Figura 4.2(b) mostra a ampliação no pico de tensão de cisalhamento, e a Figura 4.2(c) a ampliação no vale encontrado após o pico.

Figura 4.2 – Verificação da influência do passo de tempo nos valores de pico e de vale de tensão de cisalhamento para o teste de reinício de escoamento a partir de taxa de deformação constante de 1 s^{-1} .



Fonte: Autor.

As diferenças numéricas encontradas para o pico e também para o vale de tensão de cisalhamento para os passos temporais avaliados são apresentadas na Tabela 4.1, utilizando-se como referência o passo de tempo de 10^{-5} s, por ser o mais refinado. O cálculo das diferenças é realizado a partir da seguinte equação:

$$diferença(\%) = \frac{\tau(\Delta t = 10^{-5}) - \tau(\Delta t = n)}{\tau(\Delta t = 10^{-5})} \times 100 \quad (4.12)$$

em que n é o passo de tempo a ser comparado.

Tabela 4.1 – Verificação da influência do passo temporal nos valores de pico e de vale de tensão de cisalhamento para o teste de patamar de taxa de deformação constante de 1 s^{-1} .

Δt [s]	Tensão de cisalhamento do pico (ampliação a) [Pa]	Diferença com relação a $\Delta t = 10^{-5}$	Tensão de cisalhamento do vale (ampliação b) [Pa]	Diferença com relação a $\Delta t = 10^{-5}$
10^{-3}	16,5635	0,064%	4,7562	0,065%
10^{-4}	16,5731	0,006%	4,7534	0,006%
10^{-5}	16,5741	-	4,7531	-

A partir da análise tanto da Figura 4.2, quanto da Tabela 4.1, verifica-se que a maior diferença entre todos os pontos avaliados é para o passo de tempo de 10^{-3} s. Ainda assim, esse valor é inferior a 0,1%, de modo que esse passo de tempo foi eleito para ser utilizado para as outras simulações numéricas do trabalho.

Para avaliação do critério de convergência, *dif* (diferença entre tensões de cisalhamento), a ser utilizado no trabalho, foi considerado o passo de tempo de 10^{-3} s. Os valores de diferença escolhidos para o teste foram de 10^{-4} , 10^{-6} e 10^{-8} Pa. As diferenças entre os resultados são praticamente imperceptíveis durante toda a simulação, de modo que a ilustração em gráfico não auxiliaria na compreensão do teste. A máxima diferença durante todo o teste entre as simulações com *dif* = 10^{-4} e 10^{-8} Pa foi de 0,002%. Portanto o valor de 10^{-4} Pa foi considerado adequado para as simulações da dissertação.

4.6 Síntese do Capítulo

Nesse capítulo foi apresentada a metodologia de solução numérica do modelo matemático. A equação constitutiva e as equações de evolução das propriedades foram discretizadas e o fluxograma ilustrando a lógica do código computacional foi apresentado. Devido à solução transiente dos fenômenos, foram calculadas as soluções iniciais para diferentes testes e também foi realizada a análise de passo de tempo necessário para as simulações. Além disso, verificaram-se os critérios de passo de tempo e convergência a partir de teste de reinício de escoamento por taxa de deformação.

5 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os materiais que foram utilizados para o desenvolvimento da dissertação, bem como os equipamentos necessários e metodologias experimentais. Os ensaios experimentais consistem em curvas de escoamento, reinícios de escoamento por patamares de taxas de deformação, testes de fluência e testes oscilatórios. A partir desses testes os parâmetros do modelo matemático são ajustados, e posteriormente pode-se comparar a resposta numérica à experimental. Todos os procedimentos referentes à execução da dissertação foram realizados com equipamentos e materiais disponíveis nas dependências do Centro de Pesquisas em Reologia e Fluidos Não Newtonianos (CERNN), na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

5.1 Fluidos

5.1.1 *Suspensão de Laponita*

A laponita é uma argila sintética comercializada em forma de pó (Labanda; Llorens, 2008). Este composto, ao ser misturado com um solvente (usualmente água), resulta em material com propriedades dependentes do tempo, além de comportamento elástico e viscoplástico (Labanda; Llorens, 2004; 2008; Au et al., 2015; Dávila; D'ávila, 2017).

A amostra formulada contém 2,0% em massa de laponita em água destilada. Essa concentração foi escolhida através do intervalo de concentrações encontrado na literatura, entre 0,5 e 5% (Au et al., 2015; Dávila e d'Ávila, 2017; Moisés et al., 2018). Além disso, 10^{-3} mol/l de NaCl foram adicionados à amostra, de modo a aumentar a tensão limite de escoamento do material (Abou et al., 2003; Joshi et al., 2008). Esse incremento ocorre pois a adição de sais contribui para a atração de van der Waals entre as partículas, superando a repulsão eletrostática entre si e, conseqüentemente, formando géis mais resistentes (Tanaka et al., 2004). Após adicionados todos os componentes, a mistura foi agitada durante 3h, até o desaparecimento visual de todos os agregados sólidos.

Um aspecto a ser controlado quando se trabalha com laponita é o pH da amostra. Tanaka et al. (2004) mencionam a necessidade de se manter o pH alto para garantir a estabilidade química das partículas do material, e Martin et al. (2002) afirmam que mantendo-se o pH alto o comportamento tixotrópico desejado da suspensão é obtido. Em ambos os trabalhos, e também em Mouchid et al. (1998), o valor de pH = 10 é considerado o melhor valor. Desta

maneira, KOH foi adicionado à amostra até atingir $\text{pH} = 10$, sendo esse valor mensurado pelo pHmetro Q400AS Quimis® apresentado na Figura 5.1. Além disso, na Figura 5.2 é apresentada a amostra de laponita utilizada nos testes reométricos.

Figura 5.1 - pHmetro Q400AS Quimis® utilizado para a medição de pH da amostra de laponita.



Fonte: Quimis®.

Figura 5.2 - Amostra de suspensão de laponita utilizada na execução da dissertação, com composição de 2,0% de laponita em massa.



Fonte: Autor.

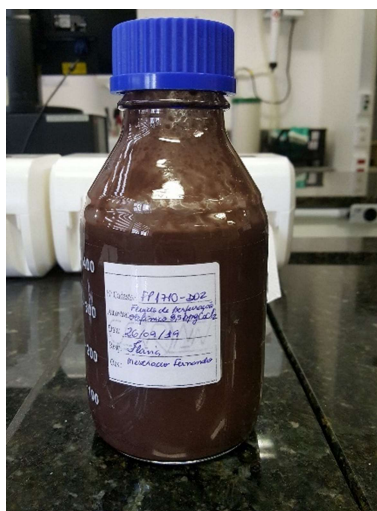
Outro item a ser observado é a estabilidade da amostra, i.e., a evolução das propriedades da amostra a partir de sua formulação. Essa evolução pode acontecer por tempo superior a um ano, porém as variações mais significativas ocorrem nos primeiros sete dias (Labanda e Llorens,

2005; Abedi et al., 2019). Dessa maneira, para assegurar que a evolução da amostra não interferiria substancialmente nos resultados reológicos, os testes apresentados nesta dissertação foram realizados após, no mínimo, dez dias de envelhecimento da amostra. Além disso, a evolução da amostra foi avaliada periodicamente a fim de verificar se esse comportamento se assemelha àquele encontrado na literatura.

5.1.2 Fluido de Perfuração

Conforme será apresentado no capítulo de resultados, houve grandes dificuldades com relação ao comportamento da suspensão de laponita. A fim de verificar os limites do modelo matemático e avaliar o comportamento de um fluido cujas propriedades tixotrópicas são mais bem definidas, o fluido de perfuração foi escolhido. A principal motivação para a escolha desse material é a estabilização do módulo de armazenamento após determinado tempo em testes oscilatórios de reestruturação (Fernandes et al., 2016). Assim como a laponita, o fluido de perfuração apresenta tensão limite de escoamento, propriedades tixotrópicas e comportamento elástico (Ragouilliaux et al., 2006; Werner et al., 2017). O material escolhido foi fornecido pela PETROBRAS, e apresenta em sua composição base olefínica com adição de CaCl_2 , sendo apresentado na Figura 5.3.

Figura 5.3 – Amostra de fluido de perfuração utilizada no trabalho, com base olefínica e 9,5 ppg de CaCl_2 .



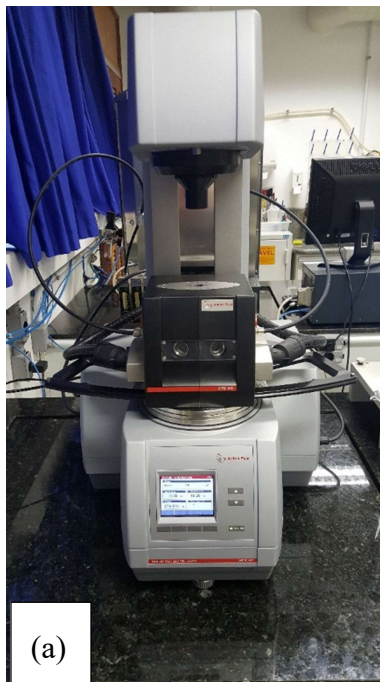
Fonte: Autor.

5.2 Equipamentos

Para realização dos experimentos da amostra de laponita, o reômetro Anton Paar MCR 702TD, ilustrado na Figura 5.4(a), foi utilizado. Este é um reômetro rotacional de motores

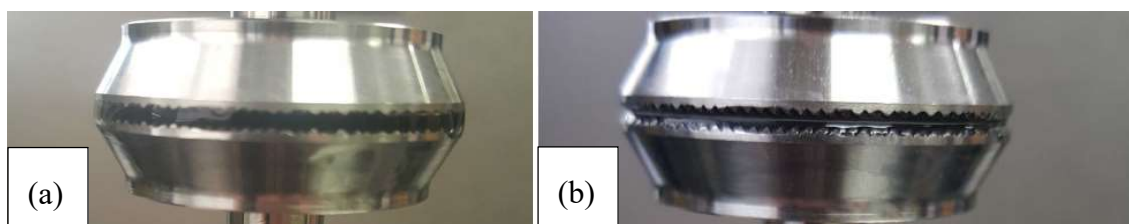
separados, o que permite tanto a rotação da geometria superior, quanto da inferior. A principal vantagem desse equipamento é a possibilidade de controle direto de deformação ou tensão de cisalhamento. É válido lembrar que a maioria dos reômetros comerciais apresentam controle direto de tensão e controlam indiretamente a deformação (e conseqüentemente a taxa de deformação) a partir de processos de *feedback*. Para execução dos testes reométricos, as geometrias de cilindros jateados foram utilizadas, e são apresentadas na Figura 5.4(b). A escolha destas geometrias se deve ao ressecamento significativo das amostras de base água nesse reômetro ao se utilizarem geometrias de placas paralelas. As Figuras 5.5(a) e (b) ilustram esse ressecamento. Na Figura 5.5(a), pode-se observar o material ao ser inserido no reômetro, imediatamente antes do início do teste e na Figura 5.5(b) tem-se a mesma amostra após 30 minutos de teste a uma taxa de deformação constante de 100 s^{-1} . Note a redução significativa do volume de amostra que aparenta ser devido ao ressecamento, pois não houve vazamento de amostra.

Figura 5.4 – (a) Reômetro Anton Paar MCR 702TD instalado nas dependências do CERNN e (b) geometrias de cilindros jateados utilizados nos testes reométricos com laponita.



Fonte: Autor.

Figura 5.5 - Ressecamento da amostra de laponita em placas paralelas, (a) representa a amostra ao ser inserida no reômetro e (b) a amostra após 30 min sendo cisalhada à taxa de deformação de 100 s^{-1} a 25°C .



Fonte: Autor.

O uso de cilindros diminui a evaporação por conta da redução da superfície de contato com o ar atmosférico. A fim de garantir a menor evaporação possível da amostra, foram inseridos algodões umedecidos na câmara do reômetro e um óleo leve imiscível em água (óleo doméstico de lubrificação Singer®) foi colocado sobre a amostra nos cilindros. Testes preliminares com e sem esse óleo foram realizados para verificar se o óleo poderia influenciar nos resultados, porém a única diferença observada foi a não evaporação da amostra.

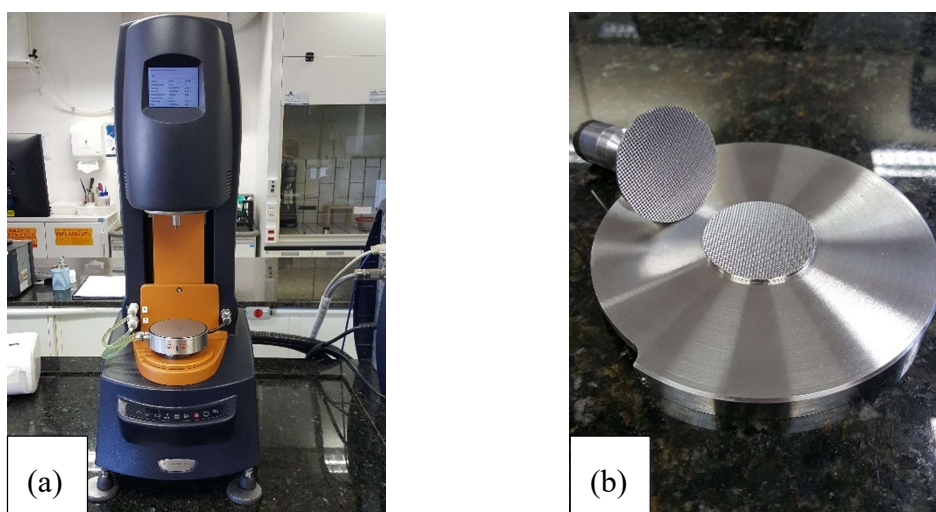
Nesse reômetro, a temperatura é controlada a partir de convecção forçada, e não a partir de placa peltier como a maioria dos reômetros rotacionais. Por conta disso, ar é jateado diretamente sobre as geometrias, ressecando o fluido estudado. Para controlar a temperatura com os testes em cilindros jateados, mas buscando minimizar os problemas com o ressecamento, optou-se por controlar a temperatura diretamente a partir do banho térmico do reômetro (sem utilizar a convecção). Esse controle não é tão eficaz quanto a convecção, porém não implica em evaporação tão significativa, e observa-se uma diferença de no máximo 1°C durante os testes. Nesse tipo de controle a água do banho térmico circula através da câmara de convecção do reômetro. O material continua confinado dentro desta câmara, sem contato com o ar externo, de modo que ocorre transferência de calor entre a água do banho térmico e o ar dentro da câmara, para então controlar a temperatura do fluido.

No decorrer do trabalho, foi necessária a utilização de um segundo reômetro, devido às frequentes interrupções de testes por conta de problemas no compressor de ar do reômetro Anton Paar. A solicitação de ar comprimido do reômetro se encontrava praticamente no limite operacional do compressor, o que implicou em diversas quebras de cabeçotes e outra peças. Dessa maneira, o reômetro TA DHR 3, cujo controle de temperatura é por placa peltier foi utilizado, sendo apresentado na Figura 5.6(a). É importante mencionar que para os testes com laponita, somente o reômetro Anton Paar MCR 702 TD foi utilizado, enquanto que para os

testes com o fluido de perfuração, somente o reômetro TA DHR 3 foi empregado. Frisa-se que o controle do reômetro TA DHR 3, denominado deste ponto em diante como TA, é feito por tensão de cisalhamento. Portanto, mesmo para testes em que a taxa de deformação é solicitada, o processo ocorre por *feedback*, de modo que o controle não é tão preciso quanto no reômetro Anton Paar MCR 702 TD, denominado deste ponto em diante como Anton Paar.

Para os testes reométricos no reômetro TA, a geometria de placas paralelas ranhuradas foi escolhida, pois não havia disponibilidade de cilindros nesse reômetro à época dos testes. Além disso, as placas paralelas ranhuradas são preferíveis às lisas devido à possibilidade de escorregamento em baixas taxas de deformação. Essas placas são apresentadas na Figura 5.6(b).

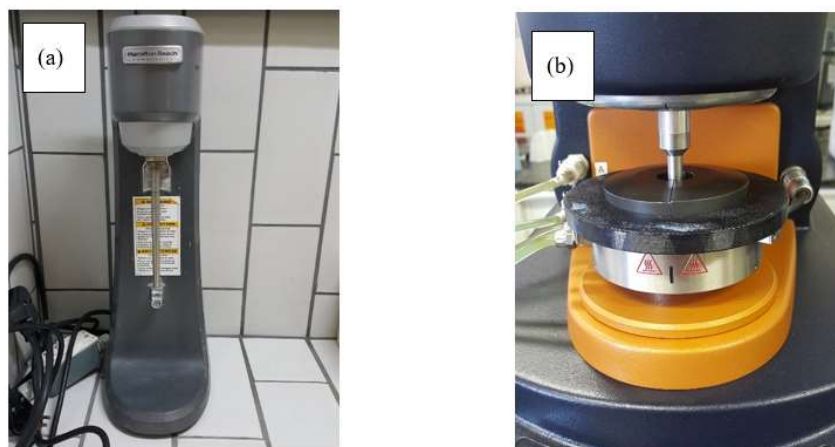
Figura 5.6 - (a) Reômetro TA DHR 3 e (b) geometrias ranhuradas utilizadas nesse reômetro.



Fonte: Autor.

Outro equipamento necessário para os testes reométricos do fluido de perfuração é o agitador industrial Hamilton Beach HMD200. O agitador industrial se faz importante para esses testes devido à separação de fases que ocorre no material quando deixado em repouso. Dessa forma, uma agitação inicial visando à homogeneidade do material é realizada antes de inserir a amostra no reômetro (Fernandes et al., 2016). Esse equipamento é apresentado na Figura 5.7(a). O tempo recomendado para homogeneização da amostra nesse equipamento é de 2 minutos (Fernandes et al., 2017), e foi seguido para todos os testes com o fluido de perfuração. Além disso, para reduzir a perda de voláteis nos testes com fluido de perfuração, um *sample hood* foi utilizado (Fernandes et al., 2017), sendo a configuração do reômetro com o *sample hood* apresentada na Figura 5.7(b).

Figura 5.7 – (a) Agitador industrial Hammliton Beach, utilizado na homogeneização das amostras de fluido de perfuração e (b) configuração do reômetro TA DHR 3 com *sample hood*.



Fonte: Autor.

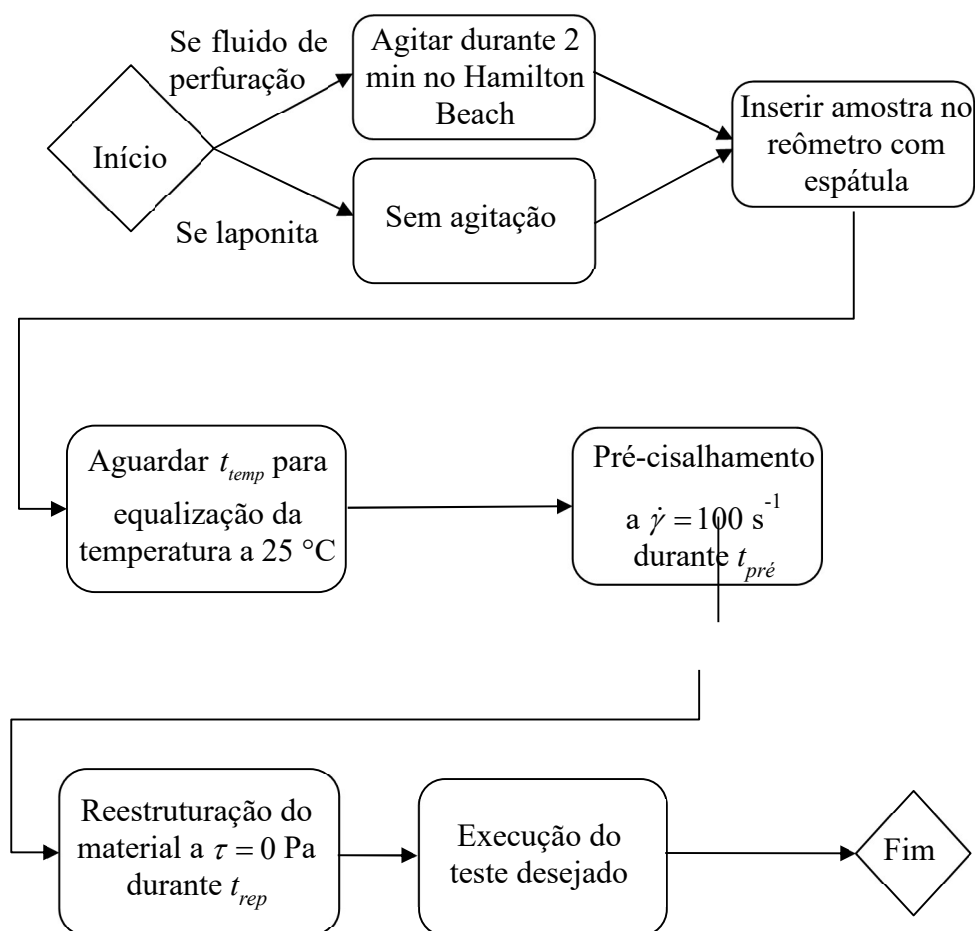
5.3 Experimentos Reométricos

Nesta seção são descritos os experimentos reométricos utilizados para ajuste e validação do modelo matemático. São apresentados os tipos de testes reométricos e o que se busca extrair de cada um deles. Os procedimentos experimentais específicos de cada teste serão apresentados em conjunto com os resultados. A fim de auxiliar a compreensão dos protocolos experimentais, a Figura 5.8 apresenta o fluxograma genérico de testes utilizado.

Todos os experimentos foram realizados à temperatura de 25°C. Em ambos os reômetros as amostras são inseridas com o auxílio de espátula. Após a inserção das amostras, a laponita é mantida durante $t_{temp} = 1800$ s e o fluido de perfuração durante $t_{temp} = 600$ s para condicionamento de temperatura. A escolha de tempo superior para a laponita ocorre por conta do tipo de controle de temperatura, definido anteriormente como sendo através de banho térmico. Portanto, tempos mais longos são necessários para que ocorra transferência de calor suficiente, de modo que a amostra se encontre na temperatura desejada.

Após o período de condicionamento, foi definido o tempo de pré-cisalhamento das amostras como $t_{pré}$, com o intuito de garantir o mesmo nível de estrutura das amostras no início de todos os testes. A taxa de deformação escolhida para pré-cisalhamento foi de 100 s^{-1} , e o valor de $t_{pré}$ será definido em cada teste, pois em casos como a curva de escoamento não é realizado pré-cisalhamento. Por fim, o tempo t_{rep} define o tempo de repouso em que as amostras são mantidas (ou seja, condição de tensão de cisalhamento nula) para que possam se reestruturar após o pré-cisalhamento.

Figura 5.8 – Fluxograma do protocolo experimental genérico para os testes reológicos.



Fonte: Autor.

5.3.1 Curva de Escoamento

A curva de escoamento é definida pelas tensões de cisalhamento de equilíbrio (regime permanente) para um conjunto de taxas de deformação, e é de suma importância para as simulações numéricas de todos os experimentos com controle de taxa de deformação ou tensão de cisalhamento. Este experimento pode ser realizado impondo-se diversos patamares ou rampa, usualmente de taxa de deformação. Entretanto, a utilização de rampa em materiais tixotrópicos é complexa, pois caso a rampa não seja lenta o suficiente, a tensão de cisalhamento não atingirá o equilíbrio para cada valor de taxa de deformação. Para ambos os fluidos a curva de escoamento foi obtida a partir de patamares decrescentes de taxa de deformação. Ou seja, inicia-se o teste na condição de maior desestruturação do material e diminui-se progressivamente a taxa de deformação.

Os pontos utilizados para o ajuste numérico da curva de escoamento foram definidos como a média dos últimos cinco pontos (coletados um ponto por segundo ao final da etapa) de cada etapa caso se encontrassem em regime permanente. Como critério para regime permanente considerou-se o estado caso a variação da tensão de cisalhamento nos últimos 100 s de cada patamar de taxa de deformação fosse inferior a 1,0%.

Para execução desse teste, os tempos $t_{pré}$ e t_{rep} definidos no fluxograma genérico da Figura 5.8 são iguais a zero. Ou seja, após o período de condicionamento de temperatura da amostra, os patamares de taxa de deformação são impostos.

A curva de escoamento define a condição de regime permanente do modelo matemático. Desta maneira, neste ensaio são ajustados os parâmetros da Eq. (3.10): η_{∞} , η_0 , τ_0 , k e n . O ajuste dos parâmetros da Eq. (3.10) é realizado a partir do *software* MATLAB, utilizando o método dos mínimos quadrados não linear (Lindfield; Penny, 2012). Nota-se que apenas uma estimativa de η_0 é obtida a partir deste ajuste. A obtenção reológica desse parâmetro não é trivial, devido às limitações do equipamento e outros fatores como bandas de cisalhamento. Por se tratar de patamar de viscosidade do material completamente estruturado, seu valor seria determinado em testes à taxa de deformação tendendo a zero. Taxas de deformação tão baixas não conseguem ser controladas mesmo para reômetros com controle de deformação.

Além disso, é importante lembrar que a regularização de Papanastasiou (1987) utilizada na Eq. (3.10) visa à mitigação de problemas numéricos quando ocorre a divergência da viscosidade a baixas taxas de deformação (ou seja, condição em que a viscosidade tende ao infinito), de modo que esta regularização não deve influenciar na curva de escoamento. Portanto, a curva de escoamento do material sem a regularização também será ajustada, a partir da equação de Herschel-Bulkley, Eq. (2.3), adicionada da viscosidade η_{∞} . A partir do ajuste de ambas as equações, o valor mínimo de η_0 que implique na mínima influência na curva de escoamento com regularização será obtido (será considerado o menor valor que implique em até 0,1% de diferença entre os resultados). Conhecendo-se o valor mínimo da viscosidade do material completamente estruturado, este parâmetro será então ajustado nos testes de reinício de escoamento para que o modelo atinja os picos de tensão de cisalhamento esperados.

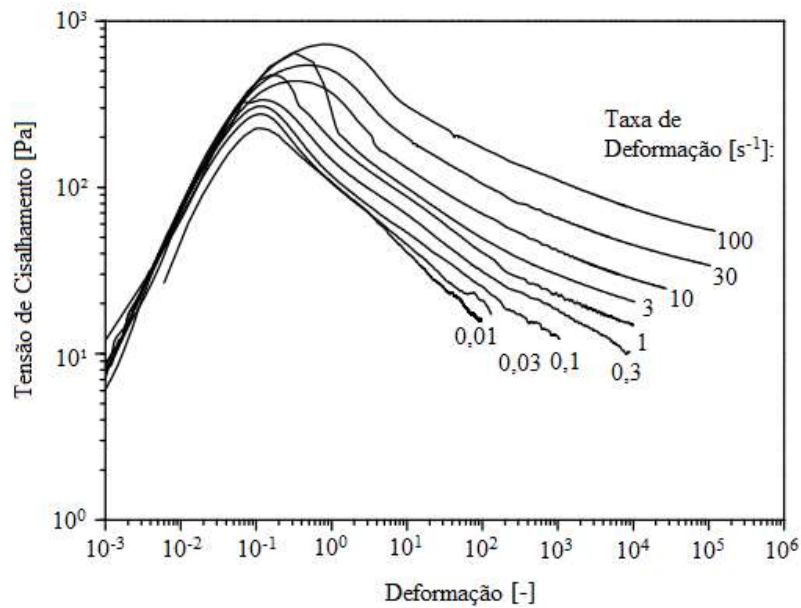
5.3.2 Patamares de Taxa de Deformação

Os testes de patamares de taxa de deformação são empregados para avaliar a resposta experimental e do modelo matemático para o reinício de escoamento. Ou seja, a evolução da tensão de cisalhamento com o tempo, para o material submetido à taxa de deformação constante após se reestruturar. O tempo $t_{pré}$ foi definido como 600 s, e as amostras são mantidas sob condição de tensão de cisalhamento nula durante t_{rep} , que foi também definido como 600 s para ambas as amostras. Esse período é necessário para que o material possa se reestruturar, e a escolha do tempo será justificada no capítulo de resultados.

Encerrado o período de repouso, os materiais são submetidos a patamares de taxa de deformação, e a resposta da evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo é avaliada. Para a amostra de laponita, apenas a taxa de deformação de 1 s^{-1} foi imposta, devido aos problemas que serão apresentados no capítulo de resultados. Para o fluido de perfuração, foram utilizadas as taxas de deformação de 1, 2, 3, 5, 7 e 10 s^{-1} nos ensaios experimentais, sendo os parâmetros utilizados para as simulações de todos os testes aqueles obtidos para a taxa de deformação de 5 s^{-1} . Dessa maneira, nesse caso o teste também auxilia na validação do modelo matemático.

O tempo de reinício do escoamento de um material tixotrópico é da ordem do inverso da taxa de deformação imposta no experimento (Andrade et al., 2016). Desta maneira, estima-se que haja relação direta entre o tempo característico de quebra do material, t_{eq} , e a taxa de deformação. Para ajuste deste parâmetro, os resultados de tensão de cisalhamento foram avaliados em função da deformação do material, a fim de encontrar uma deformação crítica (γ_c) que represente a transição entre o comportamento predominantemente elástico e viscoso (ou o pico de tensão de cisalhamento). Esta deformação apresenta pequenas variações para baixas taxas de deformação, que aumentam com a taxa de deformação (Mendes, 2015), como ilustrado na Figura 5.9. Essa figura apresenta a evolução da tensão de cisalhamento em função da deformação para diferentes patamares de taxa de deformação no reinício do escoamento de um petróleo parafínico gelificado. Além disso, é interessante mencionar que a deformação crítica varia muito menos do que o tempo necessário para o pico de tensão de cisalhamento.

Figura 5.9 - Evolução da tensão de cisalhamento em função da deformação para reinício do escoamento a diferentes taxas de deformação.



Fonte: Adaptado de Mendes (2015).

Para definição de t_{eq} a partir da deformação crítica para cada teste, busca-se a utilização da seguinte relação, que é função da taxa de deformação imposta no teste, $\dot{\gamma}$:

$$t_{eq} = \frac{\gamma_c}{\dot{\gamma}} \tag{5.1}$$

Ou seja, estima-se que a deformação crítica será praticamente constante para testes de patamares de taxas de deformação próximas, de modo que o tempo característico será função da taxa de deformação. Em outras palavras, a hipótese é de que γ_c é constante, mas t_{eq} não.

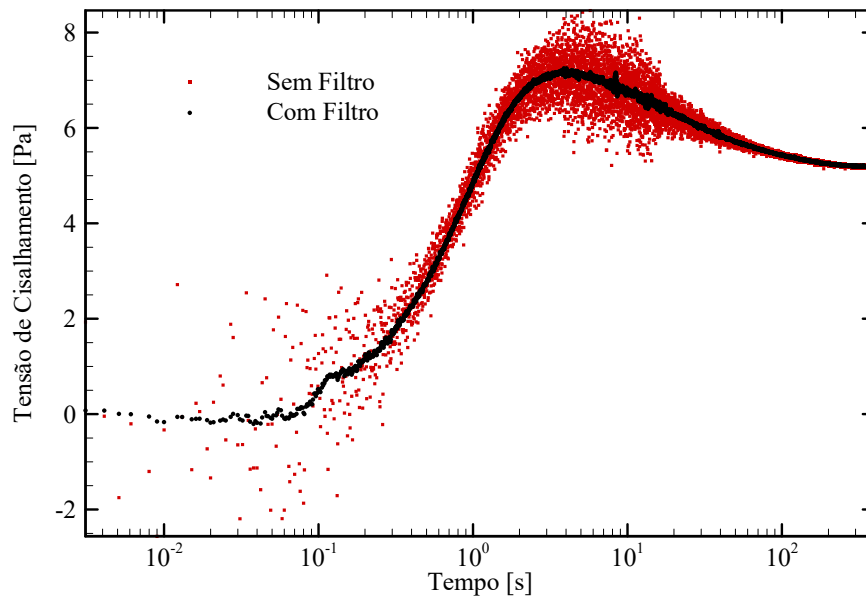
5.3.2.1 Filtragem de Dados de Reinício de Escoamento

Os dados experimentais extraídos dos ensaios reométricos de reinício de escoamento por patamares de taxa de deformação apresentam oscilações inerentes ao experimento e à coleta de dados, que não necessariamente representam o comportamento real do material. Por conta disso, a fim de observar as tendências de resposta do material, é necessário filtrar os dados experimentais obtidos.

A filtragem foi realizada utilizando um código desenvolvido em MATLAB®, que usa a função *filter* para calcular a média móvel dos dados em uma janela de dados definida. A fim de

exemplificar esse processo, na Figura 5.10 é apresentado o resultado com e sem filtro da tensão de cisalhamento em função do tempo para o reinício de escoamento com imposição de taxa de deformação constante, para a laponita no reômetro Anton Paar com taxa de deformação de 1 s^{-1} .

Figura 5.10 - Comparação entre resultados experimentais sem e com a aplicação de filtro baseado em média móvel com janela de dados definida em 25 pontos.



Fonte: Autor.

É possível demonstrar a variação significativa dos dados experimentais sem filtro, o que dificulta a análise dos resultados. Com os dados filtrados nota-se que a mesma tendência de comportamento é observada, porém com menos ruído.

5.3.3 Ajuste do Módulo Elástico

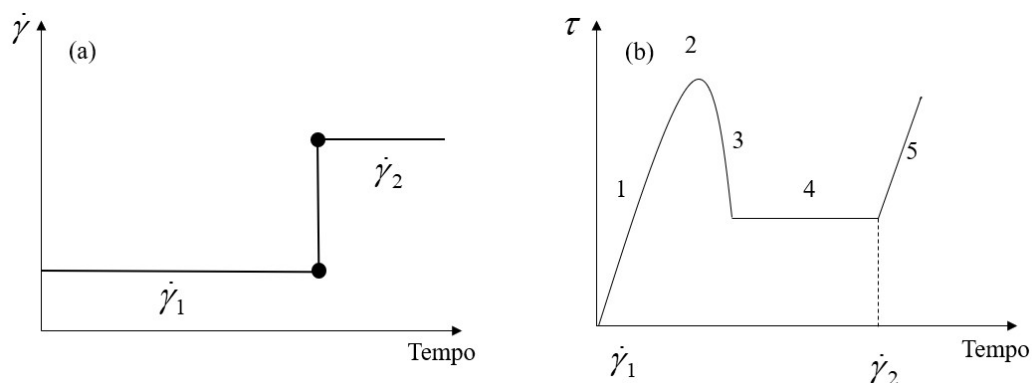
Esta subseção destina-se à determinação do módulo elástico, G , a partir dos experimentos. Devido a algumas dificuldades que são descritas nessa seção, três abordagens de ajuste foram consideradas para o teste de reinício de escoamento por patamar de taxa de deformação, e são explicadas a seguir.

5.3.3.1 Módulo Elástico Variável Ajustado Através da Lei de Hooke

Para determinar o valor inicial de G nessa abordagem, G_0 , foi utilizada a inclinação da curva de tensão de cisalhamento em função da deformação, descrita anteriormente na Figura

5.9 para os primeiros instantes. A relação linear da Eq. (2.5) (Lei de Hooke) foi empregada para os cálculos do módulo elástico. A proposta de ajuste do módulo elástico de equilíbrio, G_{eq} , é auxiliada pela Figura 5.11. Na figura (a), são apresentados degraus de taxa de deformação impostos ao material. Na figura (b), tem-se a evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo, admitindo-se que o material encontrava-se em repouso no início do teste.

Figura 5.11 - (a) degraus de patamar de taxa de deformação e (b) evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo para material elasto-viscoplástico tixotrópico.



Fonte: Autor.

Ao impor a taxa de deformação $\dot{\gamma}_1$ ao material em repouso, há o crescimento gradativo da tensão de cisalhamento devido à elasticidade do material (simbolizado pelo número 1 na figura), seguido do pico de tensão de cisalhamento (número 2 na figura), que representa a transição entre comportamentos predominantemente elásticos e viscosos. Em seguida, ocorre o decréscimo da tensão de cisalhamento devido à desestruturação do material (número 3 na figura) até que o regime permanente seja atingido (número 4 na figura). Uma vez que o material atingiu o regime permanente, um novo patamar de taxa de deformação, $\dot{\gamma}_2$, superior ao anterior é imposto. Desta maneira, devido à elasticidade e tixotropia, a tensão de cisalhamento novamente apresenta crescimento em função do tempo (número 5 na figura). Propõe-se que este teste seja empregado para calibração do módulo elástico de equilíbrio, G_{eq} , cujo valor é extraído da inclinação instantânea da curva de tensão de cisalhamento em função da deformação, obtido após o equilíbrio em diferentes taxas de deformação. Ou seja, ao se impor $\dot{\gamma}_2$, o que se está ajustando é na realidade o valor de equilíbrio para a taxa de deformação anterior, $\dot{\gamma}_1$.

5.3.3.2 Módulo Elástico Variável Ajustado Através da Lei de Hooke e do Teste Oscilatório

Nessa abordagem, o valor inicial de G , G_0 , é definido a partir do teste oscilatório de reestruturação. Seja no teste de patamar de taxa de deformação ou no teste oscilatório, o material é submetido ao pré-cisalhamento à taxa de deformação de 100 s^{-1} durante $t_{pré}$. Ou seja, é razoável admitir que se encontra no mesmo nível estrutural para ambos os testes ao final do pré-cisalhamento.

Após o pré-cisalhamento, o material é submetido imediatamente ao teste oscilatório com baixa amplitude de deformação. Dessa forma, como o valor do módulo de armazenamento é superior ao de dissipação após de terminado tempo, assume-se que o crescimento de G' com o tempo pode representar a variação de G_0 com o tempo. Portanto, assume-se que $G'(t = t_{rep}) = G_0$.

O valor de equilíbrio do módulo elástico é considerado o mesmo da abordagem anterior. Ou seja, é imposta uma taxa de deformação $\dot{\gamma}_2$ após a taxa de deformação do teste definida como $\dot{\gamma}_1$, sendo que $\dot{\gamma}_2$ é superior a $\dot{\gamma}_1$, como na Figura 5.11. A partir da nova inclinação da curva o módulo elástico de equilíbrio é calculado. A intenção de se usar o mesmo teste da subseção anterior para ajuste do valor de equilíbrio do módulo elástico ocorre por conta da predominância viscosa após o reinício do escoamento. Portanto, testes oscilatórios não são viáveis para que o valor de G' seja utilizado como base para definir o valor de G_{eq} .

5.3.3.3 Módulo Elástico Constante Ajustado Através do Teste Oscilatório

Para testes com fluido de perfuração, o módulo elástico é considerado constante durante todo o teste, a partir do ajuste do teste oscilatório definido na subseção acima. Ou seja, $G = G'(t = t_{rep})$. É importante mencionar que essa consideração não viola a restrição à Segunda Lei da Termodinâmica e se mostra como mais uma alternativa para avaliar o comportamento do modelo matemático.

5.3.4 Testes de Fluência

O teste de fluência é importante para determinar a tensão limite de escoamento estática. Isto é, a mínima tensão de cisalhamento necessária para reiniciar o escoamento. Diferentemente

do teste de patamares de taxa de deformação, busca-se analisar a resposta do modelo matemático quando a tensão de cisalhamento é controlada. Neste teste visa-se a imposição de tensão de cisalhamento constante após o material ser deixado em repouso durante o tempo $t_{rep} = 600$ s, de modo que o material possa se reestruturar sem solicitações externas. Além disso, antes do tempo de repouso o material é pré-cisalhado durante $t_{pré} = 600$ s.

Após o período de repouso são impostas as tensões de cisalhamento. Após cada patamar imposto, o pré-cisalhamento é realizado novamente, com o intuito de que o material possa reassumir seu nível estrutural e que se obtenha a mesma condição inicial para todos os patamares. Nesse tipo de teste, busca-se a evolução da taxa de deformação em função do tempo. O reinício do escoamento não ocorre caso a tensão de cisalhamento imposta seja inferior à tensão limite de escoamento. Vale a pena mencionar também que, por se tratar de tensão limite de escoamento estática, seu valor é dependente do tempo de repouso para materiais tixotrópicos, e é superior à tensão limite de escoamento dinâmica obtida através da curva de escoamento (Coussot, 2014).

Nesse teste o efeito avalanche (que pode ser definido como um rápido decréscimo da viscosidade devido à desestruturação do material (De Souza Mendes; Thompson, 2012; Santos; Negrão, 2017)) também pode ser observado. Ou seja, o reinício do escoamento do material ocorre com taxas de deformações muito baixas, e repentinamente ocorre a aceleração do material, implicando o aumento da taxa de deformação, decorrente da desestruturação da amostra.

A partir dessas características, o comportamento para os testes de fluência é de quebra estrutural a partir de patamares de tensão de cisalhamento e do repouso, buscando verificar se a resposta do modelo é capaz de se assemelhar aos resultados reométricos. Esse teste será utilizado como forma de validação do modelo matemático, pois será admitida a premissa de que o tempo característico, t_{eq} , pode ser definido a partir da relação $t_{eq} = \gamma_c / \dot{\gamma}$, sendo a deformação crítica proveniente do teste de reinício de escoamento por taxa de deformação, e a taxa de deformação é calculada a cada instante temporal.

5.3.5 Testes Oscilatórios

O último tipo de teste avaliado é o oscilatório com baixas amplitudes de deformação. Neste tipo de teste, o material é submetido a deformações senoidais, podendo-se observar as magnitudes das respostas viscosas (a partir do módulo de dissipação, G'') e elásticas (a partir

do módulo de armazenamento, G') (Macosko, 1994). A amplitude da deformação escolhida para cada amostra se encontra na região de viscoelasticidade linear, para que os valores de G' e G'' possam ser calculados. Além disso, esse é o teste empregado para ajuste do módulo elástico das seções 5.3.3.2 e 5.3.3.3.

Diferentemente dos testes de reinício de escoamento por patamar de taxa de deformação e tensão de cisalhamento, nesse experimento busca-se verificar a resposta do material durante a reestruturação. Ou seja, o material terá sua estrutura inicialmente quebrada a partir do pré-cisalhamento. Com a evolução do teste, verifica-se a reestruturação do material com o incremento do módulo de armazenamento e sua superação sobre o módulo de dissipação, significando um comportamento predominantemente elástico, até a condição de material completamente estruturado. Com esse teste, é possível verificar se o modelo matemático também é capaz de representar a reconstrução da estrutura do material. No caso, como não se tem evolução significativa da taxa de deformação na amostra, o tempo característico não é bem representado pela relação $t_{eq} = \gamma_c / \dot{\gamma}$. Dessa maneira, esse tempo é definido como o tempo necessário para que o material atinja 67% do limite máximo de G' .

5.4 Síntese do Capítulo

Nesse capítulo foram apresentados os materiais e métodos experimentais utilizados no decorrer do trabalho. Dois fluidos foram escolhidos: suspensão de laponita com concentração de 2,0% em massa (formulada pelo autor) e fluido de perfuração com base olefinica (fornecido pela PETROBRAS). A laponita foi testada no reômetro rotacional Anton Paar MCR 702 TD, enquanto que o fluido de perfuração no reômetro rotacional TA DHR 3, ambos disponíveis nas dependências do CERNN/UTFPR. Protocolos experimentais foram desenvolvidos e os procedimentos para ajustar os parâmetros do modelo matemático a partir dos ensaios reométricos foram apresentados. Três tipos de ensaios foram definidos: reinícios de escoamento a partir de patamares de taxa de deformação; testes de fluência e testes oscilatórios com amplitude de deformação constante. Os testes de patamares de taxa de deformação e oscilatórios serão utilizados para ajuste dos parâmetros do modelo e verificação da sua resposta (exceto para o fluido de perfuração, em que o teste de patamares de taxa de deformação também auxilia a validação), enquanto que os testes de fluência serão utilizados para validação do modelo matemático para ambos os fluidos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados reológicos, o ajuste do modelo e também a comparação entre os resultados experimentais e numéricos para os dois materiais estudados: suspensão de laponita e fluido de perfuração, buscando a validação do modelo. Relembra-se que todos os experimentos foram realizados à temperatura de 25°C. O capítulo é dividido em duas seções, cada uma apresentando os resultados para um dos fluidos estudados. Por fim, é apresentada a síntese do capítulo discutindo os principais aspectos obtidos.

6.1 Suspensão de Laponita

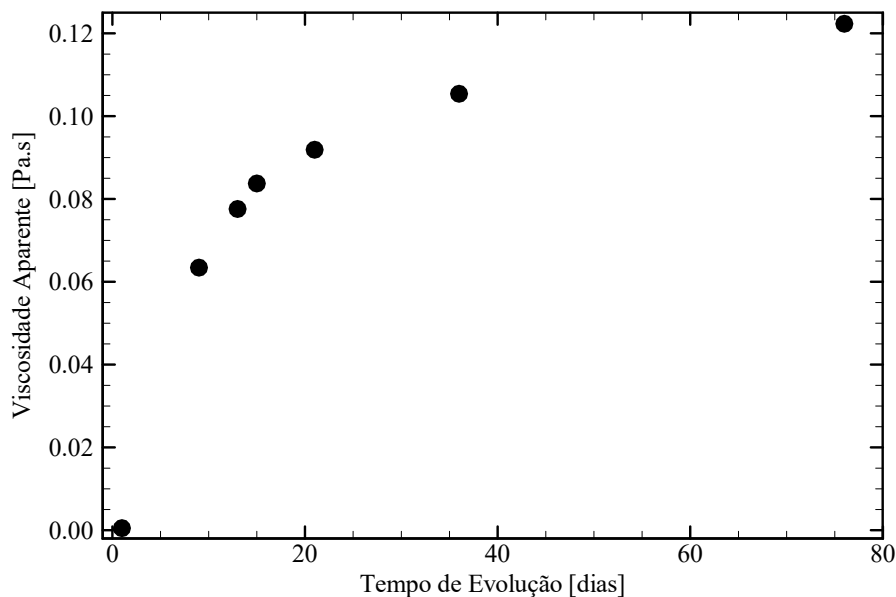
6.1.1 Evolução da Amostra

A amostra de laponita, além de apresentar dependência temporal nos testes, também evolui com o tempo de formulação. Isto é, o material testado em determinado dia apresenta resposta diferente quando testado em outro. A fim de verificar a evolução da amostra em dias aleatórios, testes de imposição de patamar de taxa de deformação de 100 s⁻¹ durante 900 s foram realizados após o período de condicionamento da amostra $t_{temp} = 1800$ s. Obteve-se então a viscosidade aparente de regime permanente do material para essa taxa de deformação em função do tempo de evolução, conforme mostra a Figura 6.1. O valor da viscosidade e sua variação ao longo dos dias são mostrados na Tabela 6.1

Tabela 6.1 - Evolução da viscosidade aparente da amostra de laponita submetida à taxa de deformação de 100 s⁻¹ em função do tempo após formulação da amostra, a 25°C.

Tempo após a formulação [dias]	Viscosidade aparente em regime permanente a 100 s ⁻¹ [Pa.s]	Varição percentual da viscosidade aparente por dia [%/dia]
1	0,0005	-
9	0,0634	1527,5
13	0,0775	5,6
15	0,0837	4,0
21	0,0918	1,6
36	0,1054	0,9
76	0,1223	0,4

Figura 6.1 - Evolução da viscosidade aparente da amostra de suspensão de laponita em função do tempo a partir da formulação, submetida à taxa de deformação de 100 s^{-1} a 25°C .



Fonte: Autor.

Pode-se observar na Tabela 6.1 e Figura 6.1 que a viscosidade aparente do material aumenta conforme o tempo de evolução. Nota-se que a taxa de evolução deste parâmetro diminui com o passar dos dias, indicando que o material tende à estabilização. Além disso, observa-se que a variação da viscosidade aparente do 1º ao 9º dia foi significativamente superior do que todos os outros períodos. Isso corrobora as informações encontradas na literatura de que o material evolui principalmente nos primeiros sete dias (Labanda e Llorens, 2005; Abedi et al., 2019).

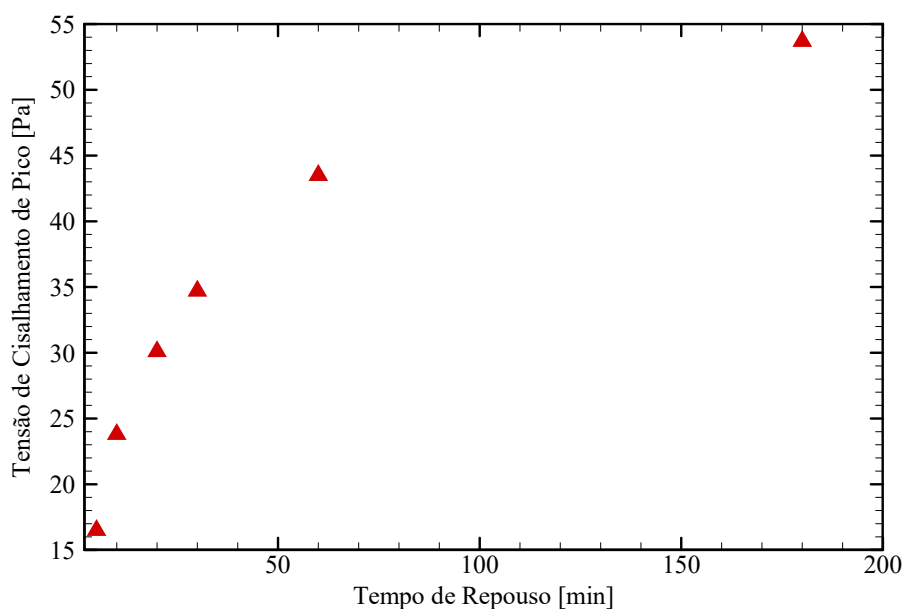
Considerando-se essa análise e a recomendação da literatura de iniciar testes com amostras de laponita após sete dias de formulação, os testes apresentados nesse capítulo foram todos realizados com, no mínimo, dez dias de evolução da amostra.

6.1.2 Influência do Tempo de Repouso

O tempo de repouso do material, t_{rep} , é o tempo compreendido entre o pré-cisalhamento e o início da execução do teste, permitindo a reestruturação da amostra. Alguns autores apontam que a tensão de cisalhamento de pico, que pode estar relacionada à tensão limite de escoamento estática do material, aumenta com o tempo de repouso para materiais elasto-viscoplásticos tixotrópicos, com tendência logarítmica. (Bjørkevoll et al., 2003; Au et al., 2015; Skadsem et al., 2019).

Para verificação desse comportamento com a laponita, após o pré-cisalhamento o material foi mantido em repouso por $t_{rep} = 5, 10, 20, 30, 60$ e 180 minutos. Após cada um desses tempos de repouso, o escoamento foi reiniciado à taxa de deformação de 1 s^{-1} e verificou-se o pico de tensão de cisalhamento obtido. Os resultados referentes a esse procedimento são apresentados na Figura 6.2, com a tensão de cisalhamento de pico apresentada em função do tempo de repouso. Pode-se observar que o resultado está de acordo com a literatura mencionada acima. Isto é, conforme o tempo de repouso aumenta, a tensão de cisalhamento de pico aumenta, de forma não linear, com tendência logarítmica.

Figura 6.2 - Influência do tempo de repouso na tensão de cisalhamento de pico da amostra de laponita, submetida a reinício de escoamento com taxa de deformação de 1 s^{-1} a 25°C .



Fonte: Autor.

Além disso, nota-se que para todos os tempos de repouso estudados encontra-se uma tensão de cisalhamento de pico não-negligenciável (uma vez que após o pico as tensões de cisalhamento decaem até em torno de 5 Pa , discussão que será explorada na seção referente ao teste de reinício de escoamento), indicando que qualquer tempo de repouso resulta no comportamento esperado para os testes de reinício de escoamento. A partir disso, definiram-se 10 minutos como tempo de repouso para os testes subsequentes, por se tratar de tempo que permite a execução do teste sem a preocupação com a evaporação da amostra.

6.1.3 Curva de Escoamento

Para a construção da curva de escoamento da laponita, o material é submetido diretamente aos patamares de taxa de deformação após o tempo de condicionamento, t_{temp} . Ou seja, o tempo de repouso para reconstrução do material, $t_{pré}$, é nulo. Após t_{temp} , o seguinte protocolo experimental foi realizado:

1. Rampa de taxa de deformação de 0 a 1000 s^{-1} durante 60 s;
2. Patamares de taxa de deformação de 1000 s^{-1} durante 600 s; 800 s^{-1} durante 600 s; 600 s^{-1} durante 1200 s; 100 s^{-1} durante 1800 s e 10 s^{-1} durante 3600 s.

A justificativa para a rampa de taxa de deformação se dá por conta da alta taxa de deformação empregada no primeiro passo, que poderia acarretar vazamento da amostra caso fosse imposto subitamente o patamar de taxa de deformação de 1000 s^{-1} . Além disso, ao utilizar o reômetro Anton Paar podem ser empregadas taxas altas, como 1000 s^{-1} , sem vazamento de amostra. Para tanto, rotacionam-se ambas as geometrias (superior e inferior) a 500 s^{-1} cada.

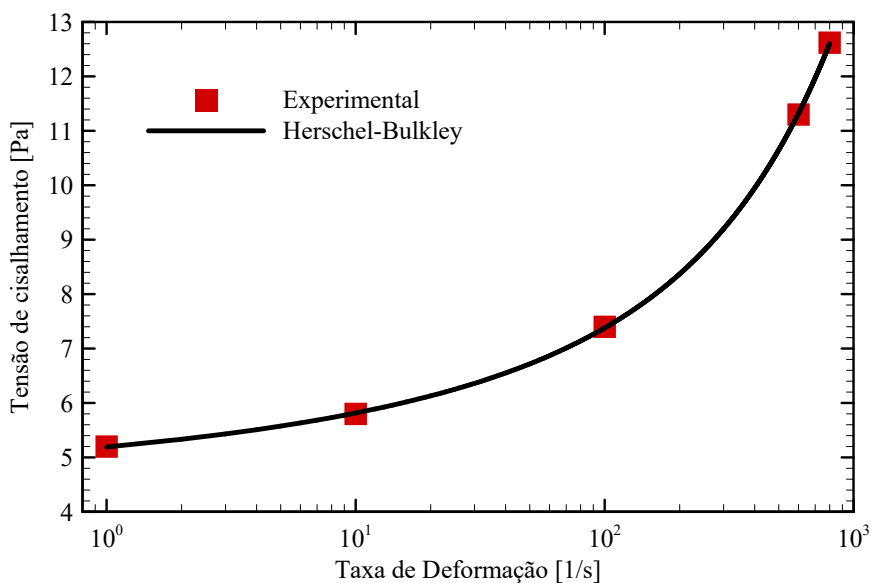
É importante notar que o protocolo apresentado não atinge taxas de deformação inferiores a 10 s^{-1} , o que pode prejudicar o ajuste matemático da curva de escoamento. A justificativa para isso é por conta do aparecimento de bandas de cisalhamento, que foram definidas na Seção 2.1.6 e são mais bem exploradas na seção seguinte. Ainda assim, para o ajuste matemático da curva de escoamento, foi utilizado um valor para a taxa de deformação de 1 s^{-1} , sendo proveniente do teste de reinício de escoamento nessa taxa, que também é explorado na seção seguinte.

A Eq. (3.10) foi utilizada para ajuste da curva de escoamento, e seus parâmetros ajustados são apresentados na Tabela 6.2. A Figura 6.3 apresenta a comparação entre os resultados experimentais da curva de escoamento e o ajuste numérico correspondente. Note, também, a Figura 6.4, que apresenta a evolução da viscosidade estrutural em função da taxa de deformação de regime permanente, a fim de demonstrar o patamar de viscosidade em η_0 a baixas taxas de deformação.

Tabela 6.2 – Parâmetros de regime permanente obtidos a partir da curva de escoamento da amostra de suspensão de laponita a 25°C .

Parâmetro	Valor obtido
η_0 [Pa.s]	45,0
η_∞ [Pa.s]	$4,7 \times 10^{-3}$
τ_0 [Pa]	4,58
k [Pa.s ⁿ]	0,605
n [-]	0,293

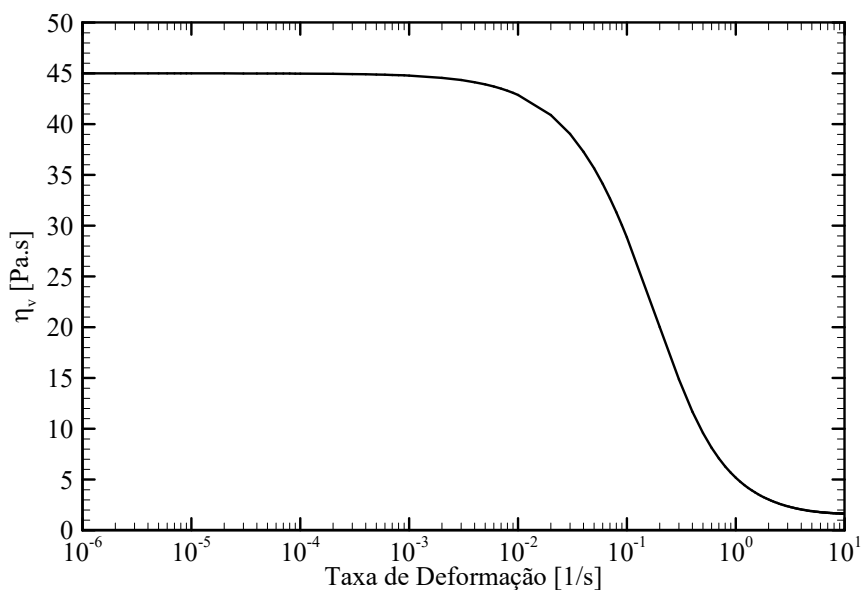
Figura 6.3 – Curva de escoamento experimental e numérica para a amostra de suspensão de laponita a 25°C



Fonte: Autor.

A partir da Figura 6.3, nota-se que o ajuste da Eq. (3.10) representa o comportamento do material em regime permanente, denotando a presença da tensão limite de escoamento em torno de 4,6 Pa. Note que a viscosidade do material completamente estruturado (η_0) é significativamente superior àquela do material submetido à taxa de deformação muito alta (η_∞) como esperado. Por se tratar da definição do regime permanente, a curva de escoamento será útil para as simulações numéricas de todos os outros experimentos reométricos.

Figura 6.4 – Evolução da viscosidade estrutural numérica em função da taxa de deformação a partir da curva de escoamento para a laponita.

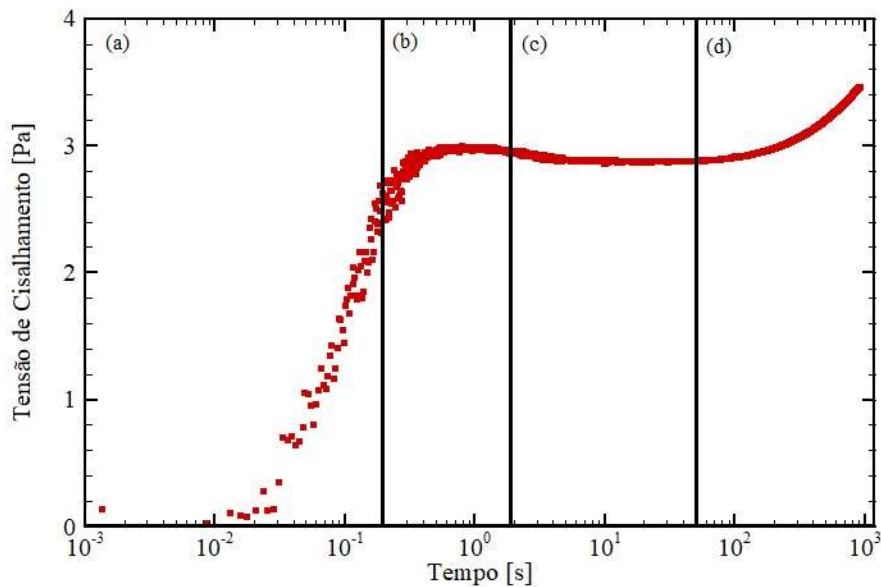


Fonte: Autor.

6.1.4 Patamares de Taxa de Deformação

Conforme mencionado na seção anterior, o valor utilizado para a curva de escoamento proveniente da taxa de deformação de 1 s^{-1} foi retirado do teste de reinício de escoamento. O motivo para essa escolha é justificado a partir do próprio teste de reinício de escoamento a essa taxa de deformação, cujo resultado experimental é apresentado na Figura 6.5, em que se observa a evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo. Para os testes dessa seção, o tempo de pré-cisalhamento foi mantido em $t_{pré} = 600 \text{ s}$ e o tempo de repouso utilizado foi definido na subseção 6.1.2, $t_{rep} = 600 \text{ s}$.

Figura 6.5 - Evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo para reinício de escoamento com 1 s^{-1} para a laponita, a 25°C .



Fonte Autor.

O primeiro ponto a ser observado é que as tensões de cisalhamento obtidas nesse teste são inferiores àquela utilizada para a taxa de deformação de 1 s^{-1} na curva de escoamento. Isso ocorre pois esse teste foi feito durante os primeiros dias de evolução da amostra, e o material não estava evoluído o suficiente (testes mais recentes não foram utilizados para representar esse comportamento pois duraram apenas 600 s). Ainda assim, o comportamento qualitativo do teste de reinício de escoamento se mantém, para essa taxa de deformação e esse material, ao decorrer do tempo de evolução da amostra.

Analisando a Figura 6.5(a) observa-se que, inicialmente, a tensão de cisalhamento aumenta gradativamente. Esse comportamento ocorre devido à elasticidade do material, que é predominante nos primeiros instantes do teste, uma vez que o material se encontra estruturado.

Analisando a região (b), observa-se a transição entre comportamento predominantemente elástico e viscoso, o que caracteriza o pico de tensão de cisalhamento encontrado. Note que o pico nessa figura é bastante sutil devido à evolução da amostra. Na região (c) predomina a relaxação da tensão de cisalhamento devido à quebra da estrutura do material, e esperava-se que a partir dessa condição o material relaxasse até atingir o regime permanente. Entretanto, a resposta que se verifica é que o material relaxa, diminuindo a tensão de cisalhamento apenas até a transição para a região (d), em que se observa nova ascensão da tensão de cisalhamento e o equilíbrio não é observado.

Uma hipótese que poderia justificar esse comportamento é de ressecamento da amostra, o que levaria à maior rigidez da amostra e, portanto, aumento da tensão de cisalhamento. Por outro lado, o ressecamento da amostra poderia levar à redução de quantidade de fluido e por consequência da tensão. Entretanto, ao se utilizar a geometria de cilindros jateados, com os algodões e copos umidificadores, além do filme de óleo imiscível sobre a amostra, não foi observada evaporação significativa do material.

Ao se buscar na literatura outras hipóteses que poderiam justificar esse comportamento, foi encontrado o fenômeno de *shear banding* (bandas de cisalhamento). Nesse fenômeno, a baixas taxas de deformação ocorre não homogeneidade de escoamento entre as geometrias do reômetro, de modo que pode haver regiões cisalhadas a taxas diferentes, por conta da estruturação do material. Nesse caso, conforme definido por Coussot (2014), pode ser verificado o aumento da tensão de cisalhamento (pois a taxa de deformação efetiva na amostra será diferente daquela imposta no reômetro). Justamente isso é observado na Figura 6.5(d), em que um pseudo-regime permanente é obtido em torno de 10 s de teste. Porém, após 100 s, a tensão de cisalhamento cresce novamente.

A condição de baixas taxas de deformação apresentada no parágrafo anterior não possui um valor conhecido para todos os materiais. Isto é, para cada material a taxa de deformação crítica pode ser diferente. No caso da laponita, não foram observadas bandas de cisalhamento para taxas de deformação acima de 10 s^{-1} . Por fim, Abedi et al. (2019) também observaram o crescimento da tensão de cisalhamento para baixas taxas de deformação ao estudar amostra de laponita, indicando bandas de cisalhamento.

Como o objetivo do trabalho não reside na exploração do fenômeno de bandas de cisalhamento, isso não será explorado mais a fundo. Caso o leitor se interesse pelo assunto, recomendam-se os trabalhos de Pignon et al. (1996), Møller et al. (2008), Coussot (2014), e Wei et al. (2019), que exploram muito bem o tema para materiais tixotrópicos.

Apesar desse fenômeno, que não era esperado, utilizou-se o valor de tensão de cisalhamento referente ao vale para a taxa de 1 s^{-1} como valor de equilíbrio para alimentar a curva de escoamento (ou seja, o valor entre a transição da região (c) para (d) na Figura 6.5). Essa hipótese, ainda que simplificadora, é necessária para a simulação de reinício de escoamento por patamar de taxa de deformação. Para reinícios de escoamento sob taxas de deformação elevadas, as bandas de cisalhamento não são observadas, mas o comportamento do reinício do escoamento não seria bem capturado pelo reômetro. A justificativa para essa dificuldade ocorre devido à inércia do equipamento, que implica em tempo finito para alcançar o patamar de taxa de deformação imposto, e também por conta da captação de dados experimentais pelo equipamento.

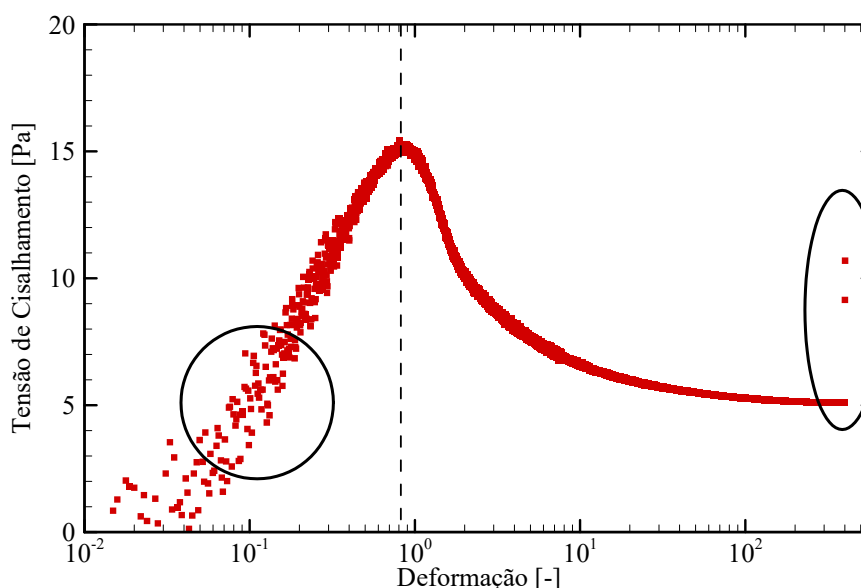
Além disso, Wei et al. (2019) demonstram experimentalmente que as não-homogeneidades tanto na taxa de deformação, quanto no campo de velocidades ao longo da amostra, são praticamente nulas até a ocorrência do pico de tensão de cisalhamento em ensaios reométricos. Os autores também observam que as não-homogeneidades aumentam a partir da região do vale de tensão de cisalhamento obtido após o pico para testes que apresentam bandas de cisalhamento. Portanto, ao se impor patamar de taxa de deformação para reiniciar o escoamento de material tixotrópico, ainda que haja bandas de cisalhamento, até o pico de tensão de cisalhamento as não-homogeneidades podem ser desprezadas. Isso demonstra que a comparação com modelos matemáticos impondo-se patamar de taxa de deformação é confiável até o valor de pico.

Frisa-se novamente que a escolha do valor mínimo de tensão de cisalhamento obtido no teste, para alimentar a curva de escoamento é apenas um pseudo-regime permanente, de modo que seria necessário compreender mais a fundo o fenômeno das bandas de cisalhamento e medir a sua ocorrência para que fosse possível inferir valores mais corretos de tensão de cisalhamento para taxas de deformação na região de *shear banding*.

Devido às restrições apresentadas e dificuldades de encontrar respostas que as justificassem, apenas uma taxa de deformação foi testada para a laponita para o reinício de escoamento: a taxa de deformação de 1 s^{-1} . Após esse patamar, para ajuste do módulo elástico de equilíbrio a partir da Lei de Hooke, o patamar de 10 s^{-1} foi imposto imediatamente, durante 60 s, conforme a abordagem definida na subseção 5.3.3.1. O resultado da tensão de cisalhamento em função da deformação para esse teste é apresentado na Figura 6.6. É importante frisar que os resultados experimentais foram filtrados a partir da metodologia descrita na Seção 5.3.2.1.

Outro ponto observável nessa figura é que a tensão de cisalhamento parece tender ao regime permanente após 600 s. Porém, caso o teste fosse mais longo, a tensão de cisalhamento começaria a crescer novamente como fruto das bandas de cisalhamento. Para salientar a definição de como foi utilizado esse teste para a curva de escoamento, menciona-se que foi calculada a média dos últimos cinco pontos para o passo do patamar de taxa de deformação de 1 s^{-1} (região também presente na elipse da figura). Os dois pontos de crescimento da tensão de cisalhamento visíveis na elipse são provenientes do aumento da taxa de deformação para 10 s^{-1} .

Figura 6.6 - Tensão de cisalhamento em função da deformação para o teste de reinício de escoamento da suspensão de laponita à taxa de deformação de 1 s^{-1} a 25°C , para ajuste dos parâmetros transientes.



Fonte: Autor.

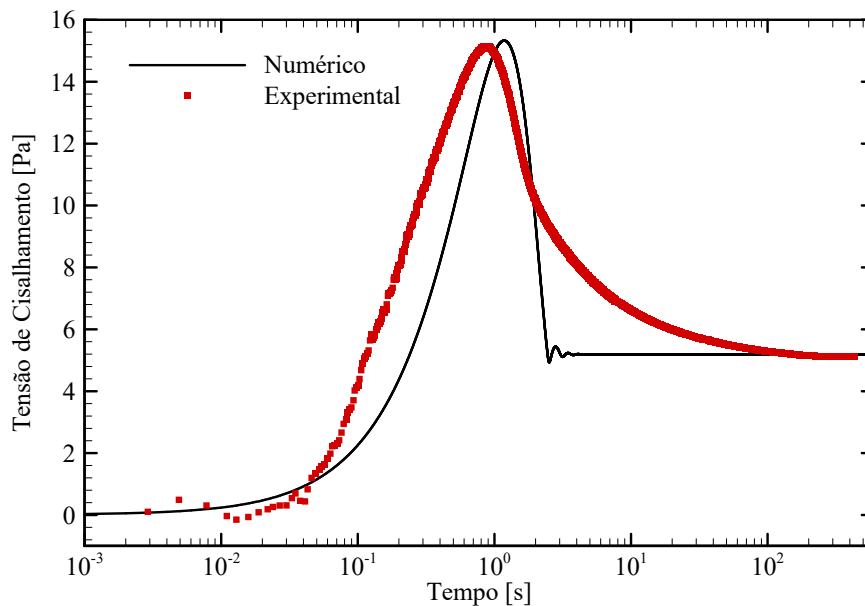
O círculo e a elipse definidos pelas linhas contínuas simbolizam as partes utilizadas para o ajuste de G_0 e G_{eq} , respectivamente. A linha vertical contínua, por outro lado, é indicativa da deformação crítica (γ_c) do material, necessária para a definição do tempo característico do teste. Nesse caso, a Lei de Hooke foi utilizada para a definição dos módulos elásticos, enquanto que a relação $t_{eq} = \gamma_c / \dot{\gamma}$ foi usada para ajuste do tempo característico.

Para o reinício de escoamento testado, os valores de G_0 , G_{eq} e t_{eq} foram, respectivamente: 23,2 Pa; 1,9 Pa e 0,88 s. Isso demonstra novamente a abordagem física do modelo, pois o módulo de elasticidade do material estruturado (G_0) é significativamente

superior ao seu valor de equilíbrio, o que é esperado para o modelo viscoelástico de Jeffreys modificado.

Definidos os parâmetros necessários para simulação numérica, a comparação entre os resultados experimentais e os numéricos foi realizada. Essa comparação é apresentada na Figura 6.7, em que se observa a evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo tanto para o resultado experimental, quanto para o modelo matemático.

Figura 6.7 - Comparação entre resultados experimentais e numéricos do reinício de escoamento da suspensão de laponita, sob taxa de deformação de 1 s^{-1} a 25°C com estimativa de G_0 e G_{eq} a partir da lei de Hooke.



Fonte: Autor.

Nessa figura, pode-se observar que o comportamento qualitativo do resultado numérico é similar àquele do experimental, i.e., há o aumento gradativo da tensão de cisalhamento até a região próxima ao pico de tensão de cisalhamento, região na qual há a transição da predominância de comportamentos elásticos para viscosos, e a posterior relaxação da tensão de cisalhamento até atingir o regime permanente, ao menos para o caso da simulação numérica.

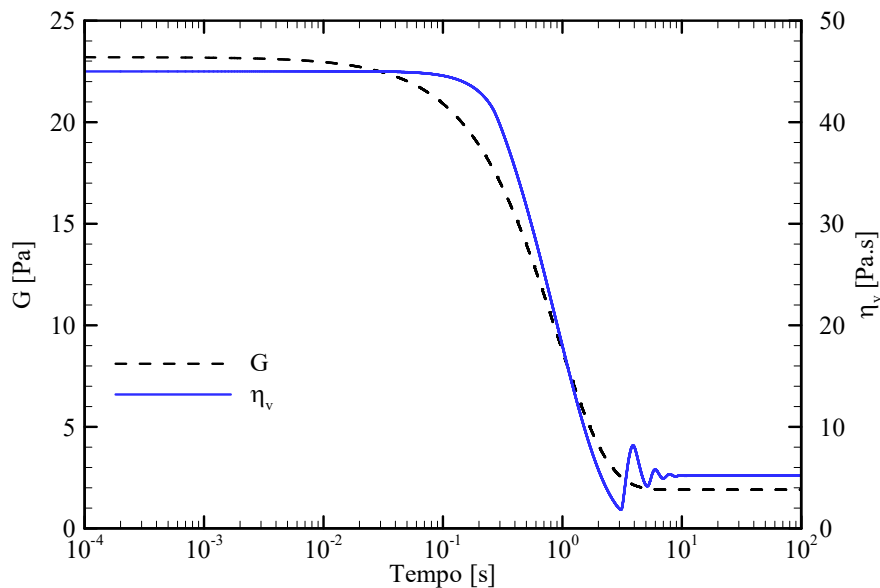
Os principais pontos quantitativos a serem avaliados são o valor da tensão de cisalhamento de pico, o tempo necessário para atingir o pico e o valor de regime permanente da tensão de cisalhamento. As diferenças entre esses resultados numéricos e experimentais foram, respectivamente, 0,20%; 25,42% e 1,16%. Esse resultado demonstra que houve boa concordância entre o teste reométrico e a simulação numérica, tanto para a tensão de cisalhamento de pico, quanto para seu valor de regime permanente. O tempo de pico de tensão

de cisalhamento apresentou discrepância maior entre os resultados, o que indica que a simulação está demorando mais tempo para atingir o pico do que os resultados experimentais, podendo ser um indicativo de que as equações de evolução necessitam aprimoramento ou que o ajuste dos parâmetros não está adequado.

Um ponto a se observar é que o modelo representa bem a tendência na região de predominância elástica do material, i.e., até próximo ao pico de tensão de cisalhamento. Após o pico, a tensão de cisalhamento diminui bruscamente e apresenta até oscilações, todas muito próximas do regime permanente. Provavelmente, a transição entre a predominância elástica e viscosa do modelo não é condizente com a resposta do material.

Com o intuito de explorar a resposta do modelo matemático e compreendê-la mais a fundo, a evolução das propriedades dependentes do tempo (η_v e G) é apresentada em função do tempo de teste na Figura 6.8.

Figura 6.8 – Evolução do módulo elástico e viscosidade estrutural da laponita em função do tempo para teste de reinício de escoamento com taxa de deformação de 1 s^{-1} .



Fonte: Autor.

Como esperado, observa-se que os valores das propriedades se iniciam nos valores iniciais estipulados e decaem até o estado de equilíbrio. É interessante notar que as oscilações observadas na tensão de cisalhamento para a Figura 6.7 são consoantes com as oscilações da viscosidade estrutural apresentada na Figura 6.8. Uma vez que o passo de tempo da simulação foi verificado na seção de solução numérica do modelo, não se atribuem tais oscilações a erros

numéricos, sendo então inerentes à resposta do modelo matemático para os parâmetros escolhidos. Para o módulo elástico não são verificadas oscilações, e o valor de equilíbrio é atingido suavemente. Isso é indicativo da predominância viscosa após o pico de tensão de cisalhamento, pois as oscilações são verificadas apenas na viscosidade estrutural e afetam o comportamento da tensão de cisalhamento de maneira significativa.

Notam-se limitações à definição dos parâmetros transientes a partir desse resultado. Por exemplo, o módulo elástico no início da simulação, G_0 , é obtido da Lei de Hooke. Entretanto, ainda que os valores experimentais sejam filtrados, apresentam oscilações principalmente no início do teste, e a simples escolha de um ponto a mais ou a menos para o ajuste da Lei de Hooke pode alterar significativamente o valor do módulo elástico inicial.

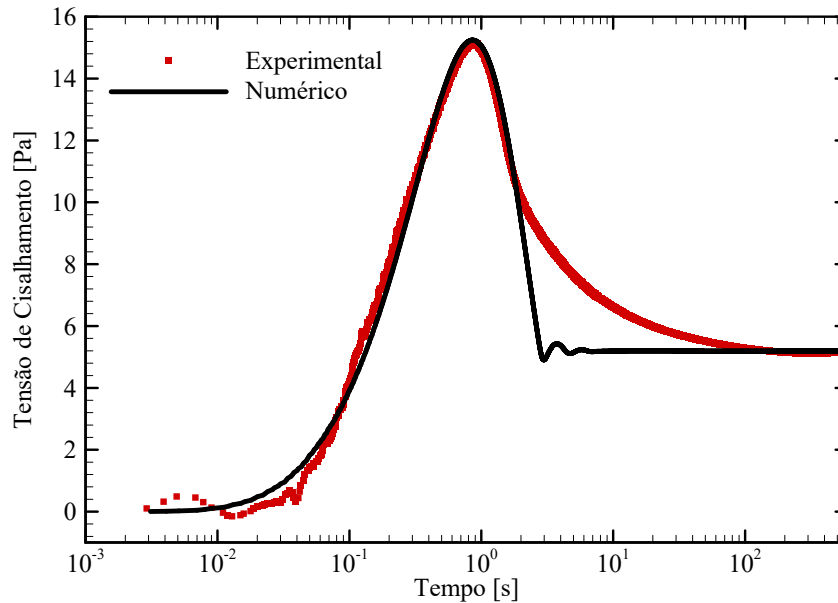
Buscando abordagens diferentes para ajuste desse parâmetro, foi verificada a possibilidade de utilização do módulo de armazenamento (G') do teste oscilatório, como estimativa para G_0 . O teste oscilatório será apresentado com detalhes na próxima seção. Por hora, é relevante saber que o valor utilizado para a estimativa considera o tempo de teste oscilatório como sendo o mesmo tempo do repouso imposto no teste de reinício de escoamento. No caso, $G'(600s) \approx 65$ Pa. Simulando-se novamente a condição da Figura 6.7 com essa nova estimativa para G_0 , obtém-se os resultados da Figura 6.9.

Com a modificação de G_0 de 23,9 para 65 Pa, observa-se que o comportamento do modelo matemático se torna mais representativo quantitativamente do resultado experimental. O valor de regime permanente alcançado pelo modelo não foi alterado, porém a diferença entre o tempo necessário para atingir o pico de tensão de cisalhamento foi reduzida de 25,42% no caso anterior para 3,25%. Esse resultado indica que a utilização do módulo de armazenamento como estimativa para G_0 é mais apropriada do que a partir do ajuste da Lei de Hooke.

Apesar do rápido decréscimo após o pico acontecer de maneira análoga ao resultado da Figura 6.7, observa-se que o modelo matemático é capaz de representar o resultado experimental até instantes após o pico de tensão de cisalhamento. Até 2 s os resultados são similares, demonstrando que a parcela inicial de relaxação da tensão de cisalhamento está sendo representada pelo modelo. Menciona-se que Andrade et al. (2016) demonstraram que equações com mais parâmetros são capazes de ajustar melhor o comportamento do reinício do escoamento de fluidos de perfuração. Entretanto, nesse mesmo trabalho verifica-se que a região

pós pico de tensão de cisalhamento não é bem representada, de maneira análoga ao resultado mostrado na Figura 6.9.

Figura 6.9 – Comparação entre resultados experimentais e numéricos do reinício de escoamento da suspensão de laponita, sob taxa de deformação de 1 s^{-1} a 25°C com estimativa de G_0 a partir do teste oscilatório.



Fonte: Autor.

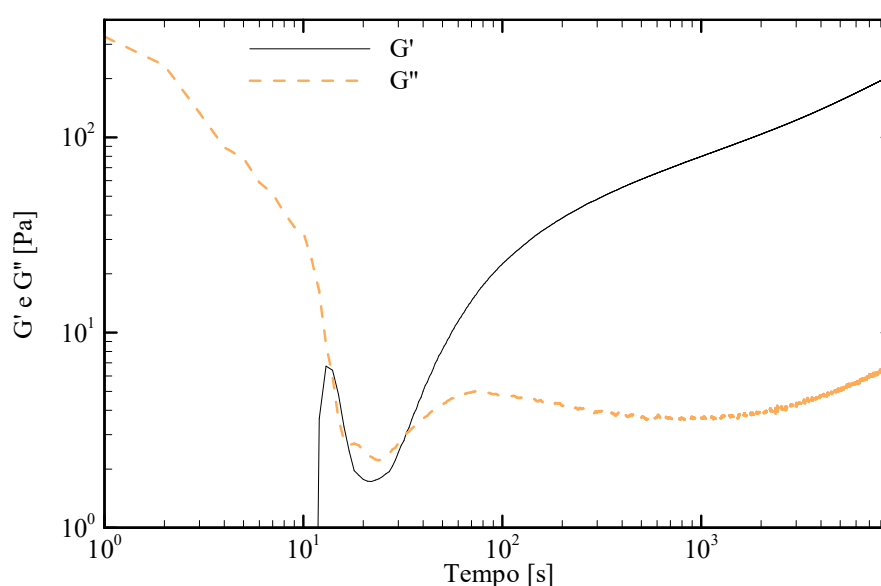
6.1.5 Testes Oscilatórios

Considerando a hipótese de reversibilidade para a dependência temporal da laponita, buscou-se realizar testes oscilatórios submetidos à baixa amplitude de deformação e frequência constante. Tem-se como premissa do modelo matemático que o material se reestruturaria até um valor máximo, o que implica em um valor máximo para o módulo de armazenamento. Isto é, conforme o material se reestrutura, a parcela elástica se torna mais predominante do que a viscosa. Na condição de material completamente estruturado, supõe-se que patamares sejam encontrados tanto para o valor de G' quanto para o de G'' quando analisados em função do tempo.

A fim de avaliar se a premissa do modelo é representativa do comportamento experimental e de tentar simular o comportamento da laponita em teste oscilatório a partir do modelo matemático, após o tempo de pré-cisalhamento $t_{pré} = 600 \text{ s}$ a amostra foi submetida a teste oscilatório (ou seja, nesse caso $t_{rep} = 0 \text{ s}$) com amplitude de deformação constante de 10^{-3}

(que se encontra na região viscoelástica linear do material, conforme apresentado por Agoda-Tandjawa et al. (2016)) e frequência de 1 Hz durante 8000 s. Ressalta-se que se busca com o pré-cisalhamento a quebra da estrutura do material, e a observação de sua reconstrução durante o teste oscilatório. A resposta do material em termos dos módulos de armazenamento (G') e dissipação (G'') em função do tempo para o teste oscilatório desse protocolo é apresentada na Figura 6.10.

Figura 6.10 – Evolução dos módulos de armazenamento (G') e de dissipação (G'') para teste oscilatório com amplitude de deformação constante e 10^{-3} e frequência de 1 Hz com pré-cisalhamento para a laponita a 25°C .



Fonte: Autor.

Devido ao pré-cisalhamento, o material inicia o teste oscilatório com comportamento predominantemente viscoso. Isso é evidenciado na Figura 6.10 pelo valor de G'' ser significativamente superior ao de G' nos instantes iniciais. Com a evolução temporal, verifica-se a diminuição do módulo de dissipação até em torno de 30 s devido à reestruturação do material. Além desse comportamento, conforme o material se reestrutura ocorre o aumento do módulo de armazenamento até que este supera o valor de G'' , momento a partir do qual a predominância elástica é observada. Entretanto, ao contrário do que se imaginava, os valores tanto do módulo de armazenamento, quanto do módulo de dissipação, não atingem o equilíbrio, mas continuam aumentando durante todo o tempo do teste. É importante lembrar que essa mesma tendência é observada quando se analisa a tensão de cisalhamento de pico em função do tempo de repouso (ver Figura 6.2). Em outras palavras, tanto o módulo de armazenamento

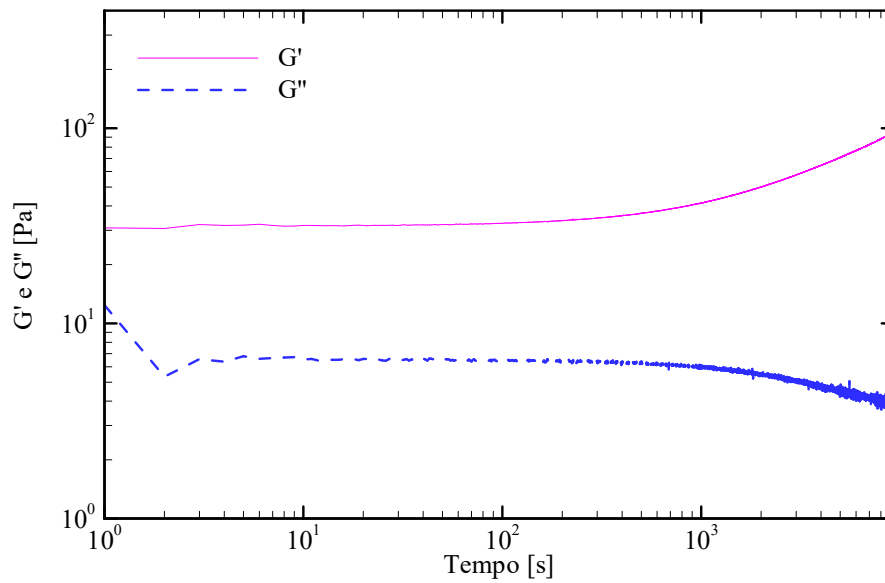
quanto a tensão de cisalhamento de pico aumentam com o tempo de repouso (admitindo que o teste oscilatório pode ser representativo do estado de repouso), e aparentemente não há tendência de estabilizarem.

Como possível justificativa para esse comportamento, pode-se estimar que o pré-cisalhamento desestruturou o material de tal modo que o tempo total de teste oscilatório não foi capaz de reestruturar completamente o material. Quando foi mencionado na seção de reinício de escoamento com controle de taxa de deformação que seria utilizado o valor do módulo de armazenamento como valor inicial para o módulo de elasticidade, esse parâmetro foi extraído desse teste oscilatório com 600 s de duração. Isto é, como para o patamar de taxa de deformação o material ficou em repouso durante 600 s, estimou-se que o mesmo tempo seria necessário para que o teste oscilatório atingisse nível de estruturação igual.

A fim de verificar a resposta da laponita em outra condição, em que o material supostamente já estaria mais estruturado, o protocolo experimental foi repetido, porém com a adição de um passo antes do teste oscilatório, de tensão nula durante $t_{rep} = 3600$ s, a fim de assegurar a estruturação do material. Ou seja, o material é desestruturado com o pré-cisalhamento, mas é mantido em repouso durante uma hora antes do início do teste oscilatório. Os resultados da evolução dos módulos G' e G'' em função do tempo para esse teste são apresentados na Figura 6.11. Nesse experimento nota-se que, mesmo permitindo ao material se reestruturar durante 3600 s, o valor de G' aumenta com o tempo durante todo o teste.

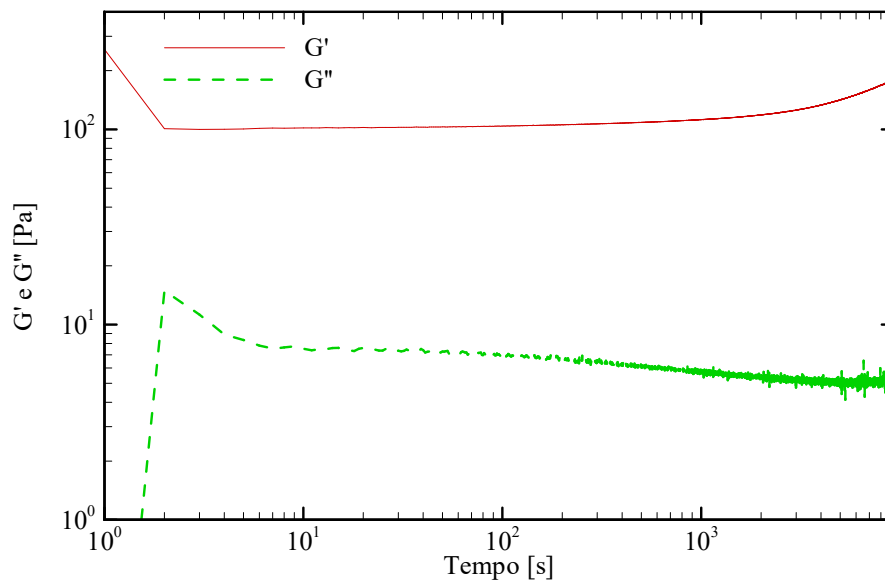
O último teste com esse fim foi realizado buscando verificar se ao menos com o material retirado diretamente do recipiente, sem pré-cisalhamento, os valores de G' e G'' se mantinham estáveis. Sem pré-cisalhamento, a única desestruturação à qual a amostra foi submetida ocorreu quando da retirada do material do recipiente em que se encontrava e no momento do aprisionamento da amostra entre as geometrias. Esses cisalhamentos, no entanto, não aparentam ser significativos, pois a amostra é retirada com espátula do recipiente e as geometrias se movimentam vagarosamente no reômetro. Portanto, nesse último protocolo aguardou-se apenas o tempo de condicionamento da amostra ($t_{temp} = 1800$ s), sem pré-cisalhamento ($t_{pré} = 0$ s) ou tempo de repouso ($t_{rep} = 0$ s), e impôs-se o teste oscilatório com amplitude de deformação constante. Os resultados referentes a esse procedimento são apresentados na Figura 6.12.

Figura 6.11 - Evolução dos módulos de armazenamento (G') e de dissipação (G'') para teste oscilatório com amplitude de deformação constante de 10^{-3} e frequência de 1 Hz com repouso para reconstrução do material durante 1 h, para a laponita a 25°C .



Fonte: Autor.

Figura 6.12 - Evolução dos módulos de armazenamento (G') e de dissipação (G'') para teste oscilatório com amplitude de deformação constante de 10^{-3} e frequência de 1 Hz sem pré-cisalhamento ou tempo de repouso para a laponita a 25°C .



Fonte: Autor.

Inicialmente, pode-se observar que o comportamento qualitativo é similar ao dos outros testes. O módulo de armazenamento cresce durante todo o teste exceto nos primeiros instantes.

Nota-se, também, que o valor inicial de G' é similar ao valor final dos outros testes, denotando de fato a reestruturação do material nas primeiras análises. Por conta desse comportamento, demonstra-se que a laponita não é um material que pode ser modelado pela proposta apresentada nesse trabalho, uma vez que o equilíbrio não é atingido durante todo o tempo de testes, para os diferentes protocolos experimentais desenvolvidos, e não há evidências de que tenda à estabilização.

Ao buscar na literatura justificativas para o não atingimento do estado de equilíbrio, notou-se que não há muitas discussões com relação ao motivo físico dessa resposta, porém há diversos artigos que observaram esse tipo de comportamento em materiais com dependência temporal (Pignon et al., 1996; Ovarlez e Coussot, 2007; Oppong et al., 2008; Dávila e d'Ávila, 2017; Pilavtepe et al., 2018). Recentemente, Bonacci et al. (2020) estudaram essa característica, mostrando que para suspensões de sílica o módulo de armazenamento continua aumentando com o tempo, ainda que o material esteja completamente estruturado. Os autores mostram que as partículas sólidas do material podem interagir entre si, formando interações sólido-sólido que envelhecem a amostra (aumentando o módulo elástico com o tempo) sem qualquer evolução estrutural. Apesar de demonstrarem experimentalmente esses resultados, os próprios autores mencionam que a teoria que rege os mecanismos de contato entre as partículas sólidas não é bem compreendido.

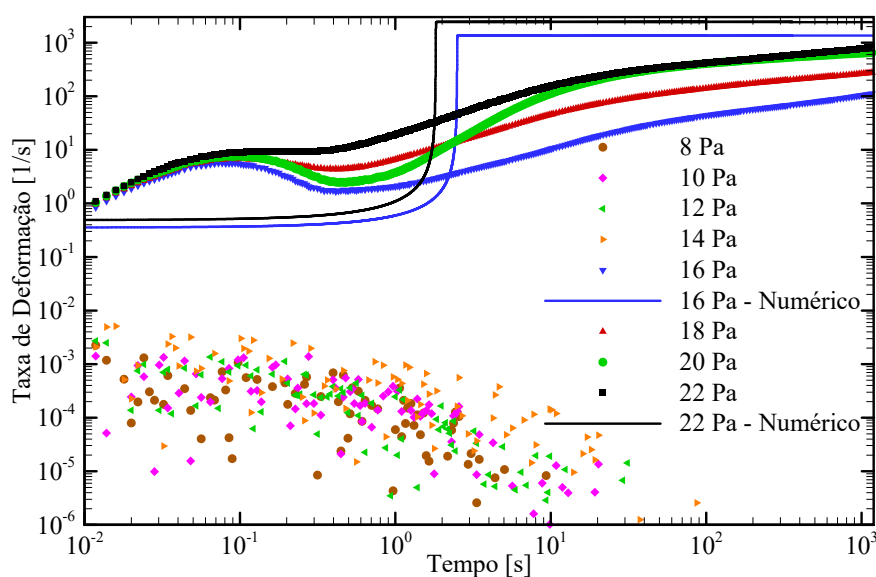
6.1.6 Testes de Fluência

Outro tipo de testes que demonstra a dificuldade de atingir o equilíbrio para a laponita é o de fluência (em inglês, *creep*). O objetivo dos testes de fluência é verificar a menor tensão de cisalhamento necessária para o reinício do escoamento, ou seja, a tensão limite de escoamento estática para determinado tempo de repouso. Conforme definido no capítulo de metodologia, após o tempo de pré-cisalhamento $t_{pré} = 600$ s a amostra foi submetida ao tempo de repouso $t_{rep} = 600$ s, e então foram impostos os patamares de tensão de cisalhamento. Cada patamar durou 1200 s, e os valores escolhidos foram de 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 e 22 Pa.

A resposta experimental da laponita é apresentada na Figura 6.13, em que a evolução da taxa de deformação em função do tempo para os diferentes patamares de tensão de cisalhamento é apresentada. Nessa figura, também se mostra a resposta numérica do teste para tensões de cisalhamento constantes de 16 e 22 Pa.

Nota-se que para tensões de cisalhamento de até 14 Pa o escoamento não é reiniciado. Em outras palavras, a taxa de deformação tende para zero para tensões de cisalhamento aplicadas inferiores ou iguais a 14 Pa. Isso é interessante ao se verificar que essa tensão sequer foi atingida na curva de escoamento para o fluido (apresentada anteriormente na Figura 6.3), que atingiu 800 s^{-1} com tensão de cisalhamento de 12,7 Pa. A justificativa para esse comportamento é justamente a diferenciação entre TLE estática e dinâmica. A TLE dinâmica é a mínima tensão de cisalhamento necessária para manter o escoamento, ou seja, a partir do regime predominantemente viscoso do material. A TLE estática é a tensão de cisalhamento requerida para que o escoamento seja iniciado a partir do repouso. Como esse trabalho trata de fluidos com dependência temporal, a TLE estática é função do tempo de repouso (ou do grau de estruturação) do material. Quanto mais estruturado o material se encontra, maior a sollicitação mecânica necessária para quebra de sua estrutura e retomada do escoamento.

Figura 6.13 – Evolução da taxa de deformação em função do tempo para teste de fluência com tensões de cisalhamento variando de 8 a 22 Pa para a laponita a 25°C e resultados numéricos para tensões de cisalhamento de 16 e 22 Pa.



Fonte: Autor.

Para a tensão de cisalhamento de 16 Pa o escoamento reiniciou, de modo que a TLE estática da laponita, para esse dia de testes, e para o tempo de repouso de 600 s, se encontra entre 14 e 16 Pa. Nota-se nesse teste que a taxa de deformação continua aumentando durante todo o teste, indicando que seriam necessários tempos mais longos para que o regime permanente fosse determinado, caso ocorresse.

Para a simulação numérica, considerou-se que o material se encontra inicialmente na condição de $\eta_v(t=0) = \eta_0$, ajustado pela curva de escoamento. O módulo elástico inicial foi considerado a partir do teste oscilatório, para o tempo de repouso $t_{rep} = 600$ s, e o módulo elástico foi considerado constante durante todo o teste. Note que essa consideração é diferente daquela para os testes com controle de taxa, porém foi escolhida devido à dificuldade da definição do módulo elástico de equilíbrio para testes de fluência. Além disso, o tempo característico foi definido a partir da relação $t_{eq} = \gamma_c / \dot{\gamma}$, sendo considerada a deformação crítica a partir do resultado obtido pelo reinício de escoamento com controle de taxa de deformação, de modo a verificar a validação do modelo matemático.

Comparando-se com a resposta numérica, verifica-se que a resposta do modelo é significativamente mais rápida do que a experimental. O material acelera até atingir o regime permanente em tempos da ordem de 1 s. É interessante notar também como a taxa de deformação evolui mais rapidamente para a tensão de cisalhamento imposta de 22 Pa quando comparada à de 16 Pa, o que era esperado.

É importante observar que a taxa de deformação de regime permanente numérica não é obtida no experimento. Pode-se imaginar que ao manter o fluido submetido à condição de tensão de cisalhamento constante por mais tempo o regime permanente seria obtido, porém a resposta numérica ainda seria mais rápida. Isso indica que o modelo matemático é capaz de representar os fenômenos qualitativamente, i.e., o crescimento da taxa de deformação com o tempo até atingir o regime permanente, porém a resposta quantitativa não é similar aos resultados experimentais.

Abedi et al. (2019) também examinaram a diferença entre a TLE estática e dinâmica para a laponita. No caso dos seus testes, a TLE dinâmica se encontrava em 6,8 Pa. A estática, para tempo de repouso de 3300 s, se encontrou entre 33 e 34 Pa, o que corrobora a diferença entre tensões obtidas nesse trabalho.

6.1.7 Síntese dos Resultados com Suspensão de Laponita

As dificuldades encontradas na amostra de suspensão de laponita apontam a complexidade do seu comportamento e o distanciamento de ser um fluido tixotrópico modelo. Houve o aparecimento das bandas de cisalhamento para os testes de reinício e curva de escoamento, que dificultaram modelagem desses testes. A simulação do comportamento do

material na região de *shear banding* não se encontra no escopo do trabalho, além disso, o conhecimento sobre tal fenômeno na literatura aparenta ser incipiente. Entretanto, o modelo matemático representou bem os resultados experimentais de testes de reinício de escoamento à taxa de deformação constante. Observou-se que a resposta do modelo matemático é similar qualitativamente à experimental, bem como quantitativamente até os picos de tensão de cisalhamento e regime permanente. Verificaram-se discrepâncias quantitativas após o pico de tensão de cisalhamento, que podem ser decorrentes tanto do análogo mecânico escolhido, quanto das equações de evolução propostas. Nota-se também que a resposta experimental pós pico aparenta ser de relaxação mais lenta do material.

Testes oscilatórios não puderam ser simulados com o modelo matemático por fugirem da premissa do modelo de que atingem o equilíbrio em tempos viáveis de medição. Durante todo o tempo de testes, para diferentes protocolos experimentais, o fluido jamais atingiu valores constantes de módulos de armazenamento ou dissipação, o que pode indicar que a reestruturação não estabilizou ou que as interações entre partículas sólidas continuam envelhecendo o material. Realizar testes por tempos mais longos poderia ser algo impeditivo por conta da possibilidade de evaporação da amostra e outros fatores como possível degradação da amostra.

Considerando os testes de fluência, foi possível verificar a validação do modelo matemático (ao menos para a resposta qualitativa) e demonstrar a diferença entre TLE estática e dinâmica para o material, sendo a estática significativamente influenciada pelo tempo de repouso. Definiram-se condições para a simulação numérica desse teste, que representou o efeito avalanche esperado, mas distanciou-se do resultado experimental quantitativamente, pois o regime permanente foi obtido mais rapidamente para as simulações numéricas. Ainda, durante o tempo de testes avaliado, o material também não atingiu o regime permanente para os ensaios experimentais. Entretanto, a execução das simulações para esse teste sem o ajuste de parâmetros (i.e., utilizando parâmetros obtidos dos testes anteriores) demonstrou o potencial do modelo matemático. Devido às dificuldades observadas com a laponita, buscou-se a utilização de um fluido com o comportamento mais próximo do tixotrópico modelo: o fluido de perfuração.

6.2 Fluido de Perfuração

Como alternativa para fazer a comparação entre resultados experimentais e numéricos, utilizou-se a amostra de fluido de perfuração com base olefínica e 9,95 ppg de CaCl_2 . Todos os

testes referentes a esse material foram conduzidos no reômetro TA DHR 3, por conta dos problemas no compressor de ar da Anton Paar que inviabilizaram seu uso de forma recorrente.

Para todos os testes experimentais apresentados nessa seção, foi utilizado o espaçamento entre placas (*gap*) de 1,3 mm. Isso foi necessário por conta do tamanho das ranhuras das placas paralelas do reômetro (em torno de 1 mm) e sua possível interação com as partículas do fluido, que poderia acarretar em escoamentos secundários. Detalhes dessa escolha são apresentados no Apêndice C. Todos os testes também foram realizados à temperatura de 25 °C, com o material sendo deixado em repouso no reômetro durante $t_{temp} = 600$ s para equalização da temperatura. Antes de inserir no reômetro, a amostra é homogeneizada no mixer comercial *Hamilton Beach* durante dois minutos.

6.2.1 Curva de Escoamento

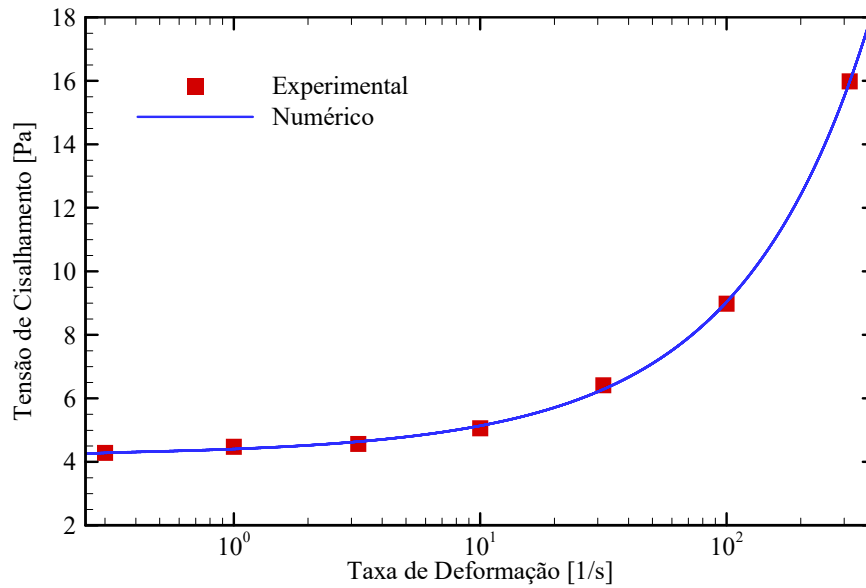
Assim como para a amostra de laponita, patamares decrescentes de taxa de deformação foram impostos ao fluido de perfuração para obtenção da curva de escoamento, após o tempo de equalização da temperatura. Não houve pré-cisalhamento ($t_{pré} = 0$ s), tão pouco repouso ($t_{rep} = 0$ s). Os patamares utilizados foram de 316; 100; 31,6; 10; 3,2; 1 e 0,3 s^{-1} durante 1200 s cada. Decidiu-se por não utilizar taxas de deformação tão altas quanto na amostra de laponita (1000 s^{-1} , por exemplo) por conta de vazamentos da amostra a essas taxas nas placas paralelas do reômetro da TA. Salienta-se que, nesse caso, não se pode rotacionar as duas como no reômetro da Anton Paar.

A partir dos valores de regime permanente, a curva de escoamento foi ajustada através da Eq. (3.10), que acarretou nos parâmetros apresentados na Tabela 6.3, e a curva de escoamento numérica é comparada à experimental na Figura 6.14:

Tabela 6.3 – Valores dos parâmetros de regime permanente obtidos a partir da curva de escoamento da amostra de fluido de perfuração a 25°C.

Parâmetro	Valor obtido
η_0 [Pa.s]	83,8
η_∞ [Pa.s]	$1,8 \cdot 10^{-2}$
τ_0 [Pa]	4,20
k [Pa.s ⁿ]	0,192
n [-]	0,597

Figura 6.14 – Comparação da curva de escoamento experimental e numérica para o fluido de perfuração a 25°C.



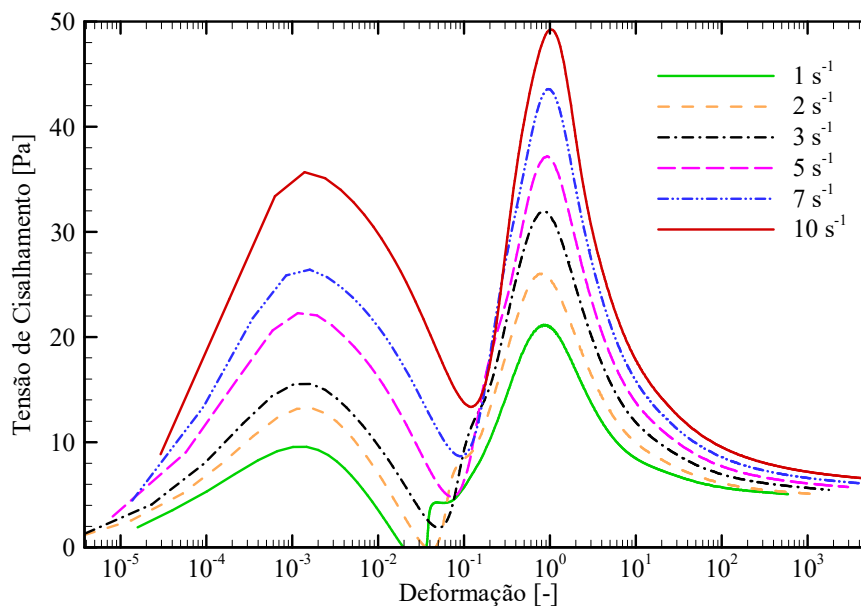
Fonte: Autor.

A TLE apresentada pelo fluido de perfuração é similar àquela encontrada para a laponita. Além disso, a curva de escoamento numérica é capaz de representar os resultados experimentais, sendo a maior diferença entre resultados de 1,98% para a taxa de deformação de $31,6 \text{ s}^{-1}$.

6.2.2 Patamares de Taxa de Deformação

Para o fluido de perfuração, seis patamares de taxa de deformação foram impostos visando o reinício do escoamento ($1, 2, 3, 5, 7$ e 10 s^{-1}) durante 1200 s cada. Para esses testes o material foi pré-cisalhado durante $t_{pré} = 600 \text{ s}$ e mantido em repouso durante $t_{rep} = 600 \text{ s}$. A resposta da evolução da tensão de cisalhamento em função da deformação é apresentada na Figura 6.15 para todos os patamares.

Figura 6.15 – Evolução da tensão de cisalhamento em função da deformação para diferentes patamares de taxa de deformação para o fluido de perfuração a 25°C.

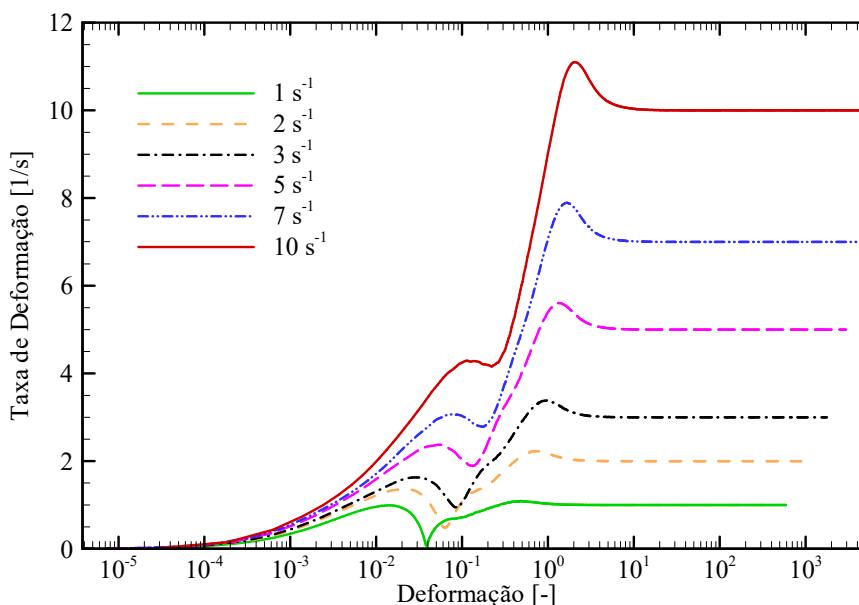


Fonte: Autor.

Considerando-se o resultado a partir da deformação de 0,1, nota-se que o comportamento qualitativo é bastante similar ao da laponita, o que era esperado por se tratar de um material com tixotropia e elasto-viscoplasticidade. Isto é, há o crescimento da tensão de cisalhamento com predominância elástica, até atingir a região próxima do pico de tensão de cisalhamento, que é caracterizado pela transição entre predominância elástica e viscosa do comportamento, e posterior decréscimo da tensão de cisalhamento até atingir o regime permanente. Não foram observadas evidências que indiquem bandas de cisalhamento durante todo o teste, para quaisquer taxas de deformação impostas.

Antes da deformação de 0,1 observa-se um comportamento anômalo: a tensão de cisalhamento aumenta até um pico para então decair. Esse comportamento inicial foi desconsiderado, utilizando-se como hipótese a dificuldade de controle de taxa de deformação do reômetro TA DHR 3. A taxa de deformação em função da deformação para esse experimento é apresentada na Figura 6.16, com vales e picos antes da estabilização.

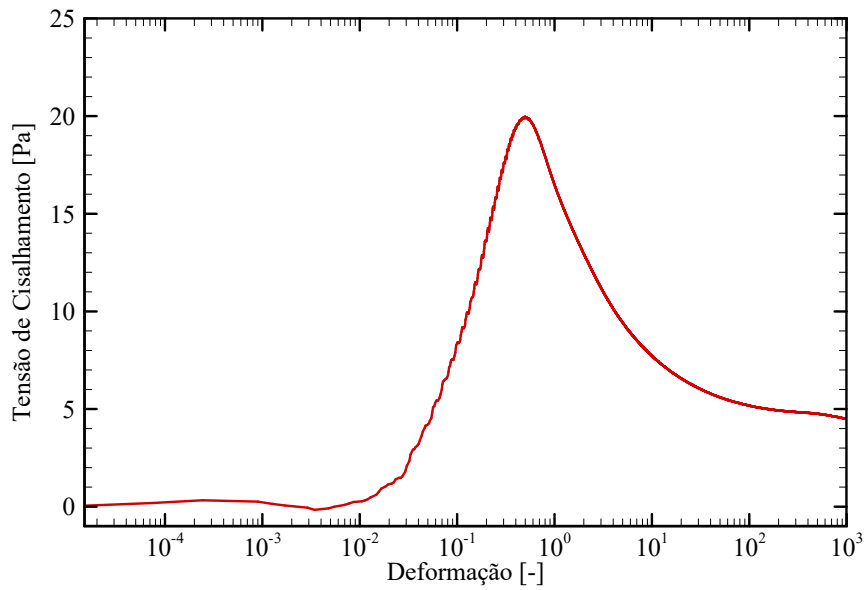
Figura 6.16 – Controle da taxa de deformação do reômetro TA DHR 3 para teste de patamar de taxa de deformação a 25°C.



Fonte: Autor.

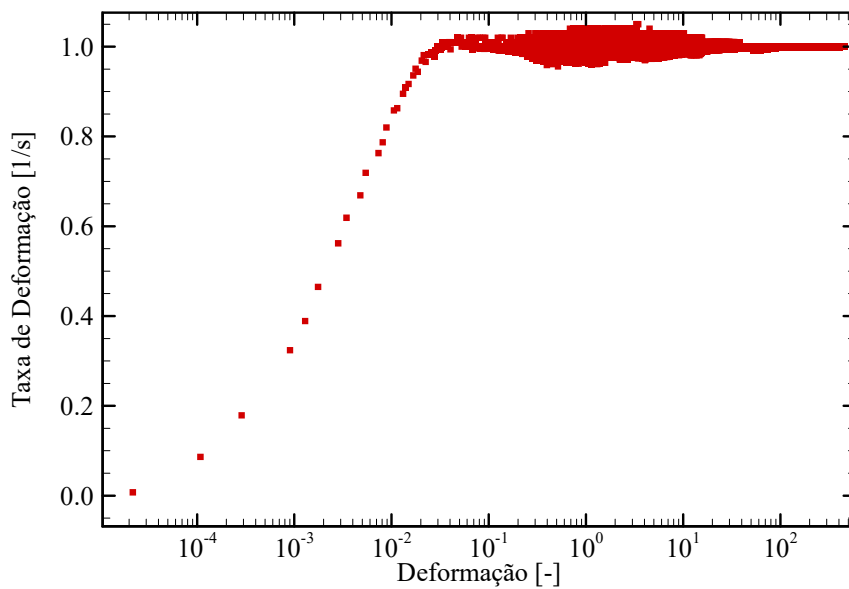
A fim de corroborar essa hipótese, foi realizado um teste novamente no reômetro Anton Paar, seguindo-se o mesmo protocolo experimental, para a taxa de deformação de 1 s^{-1} . Esse resultado é apresentado na Figura 6.17 e não apresenta o pico inicial de tensão de cisalhamento. O controle de taxa de deformação do Anton Paar é apresentado na Figura 6.18. Nota-se também que os valores máximos de tensão de cisalhamento obtidos no experimento em ambos os reômetros são muito próximos. Isso também salienta a hipótese de descontrole do reômetro TA e de que não houve desestruturação significativa durante o comportamento anômalo. Em outras palavras, pode-se considerar que o incremento e decréscimo da tensão de cisalhamento nos primeiros instantes são puramente elásticos (reversíveis) e são apenas a tentativa do reômetro de manter a taxa de deformação no valor estipulado. Além disso, resultados de reinício de escoamento experimentais para fluidos de perfuração encontrados na literatura também não apresentam esse comportamento (Andrade et al., 2016; Fernandes et al., 2016; Skadsem et al., 2019). Ainda pode-se mencionar o trabalho de Coussot (2006), que apresenta oscilações iniciais em resultados reológicos mesmo com tensão de cisalhamento controlada, justificando as oscilações como sendo fruto da inércia do equipamento.

Figura 6.17 – Resposta da tensão de cisalhamento em função da deformação para reinício de escoamento com taxa de deformação controlada em 1 s^{-1} para o fluido de perfuração no reômetro Anton Paar MCR 702 TD a 25°C



Fonte: Autor.

Figura 6.18 – Controle da taxa de deformação em função da deformação para reinício de escoamento com taxa de deformação controlada em 1 s^{-1} para o fluido de perfuração no reômetro Anton Paar MCR 702 TD a 25°C .



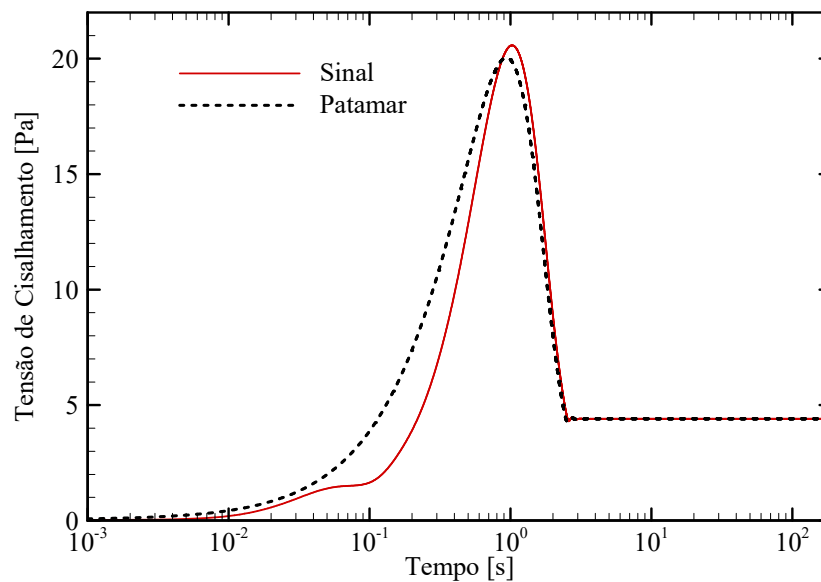
Fonte: Autor.

Apesar da resposta significativamente melhor do Anton Paar, decidiu-se por continuar utilizando o TA por conta dos recorrentes problemas com o compressor do Anton Paar, que

impediam a periodicidade e planejamento dos testes reométricos. Além disso, exceto pela parcela inicial do teste, a resposta qualitativa do reinício do escoamento é aquela esperada para o tipo de material estudado.

Por fim, a resposta do modelo matemático foi avaliada impondo-se o patamar de taxa de deformação de 1 s^{-1} e também impondo-se o sinal de taxa de deformação obtido pelo reômetro para a mesma taxa. O intuito desse teste é verificar se há diferenças significativas em ambos os resultados, e se o modelo matemático é capaz de capturar os picos e vales do experimento. Os parâmetros empregados em ambos os testes foram os mesmos, exceto pelo sinal de taxa de deformação. Tais parâmetros foram a viscosidade η_0 ajustada para o reinício de escoamento a essa taxa, $t_{eq} = \gamma_c / \dot{\gamma}$ e o módulo elástico foi mantido constante em 40 Pa. Os resultados referentes a essas simulações são apresentados na Figura 6.19, em que se observa a evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo.

Figura 6.19 – Evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo para a simulação numérica com o fluido de perfuração impondo-se o patamar de 1 s^{-1} e o sinal do reômetro referente ao mesmo patamar de taxa de deformação



Fonte: Autor.

Pode-se observar que as diferenças entre os resultados impondo-se o patamar de 1 s^{-1} ou o sinal do reômetro são pequenas. Isto é, há um atraso maior ao se impor o sinal do reômetro para que a tensão de cisalhamento aumente significativamente, justamente devido à dificuldade do controle do reômetro. Além disso, há diferenças no pico de tensão de cisalhamento, que são de 2,5%, admitidas portanto como desprezíveis. Por fim, nota-se que mesmo impondo-se o sinal

do reômetro o modelo matemático não captura os picos e vales iniciais na resposta do material, de modo que impor o sinal não traz vantagens significativas à simulação. Desta maneira, determinou-se que as simulações numéricas seriam realizadas impondo-se diretamente o patamar de taxa de deformação.

Retornando-se à Figura 6.15 a fim de determinação dos parâmetros necessários para as simulações, pode-se verificar que ao aumentar a taxa de deformação imposta o pico de tensão de cisalhamento também aumenta. Isso ocorre devido à variação da sollicitação mecânica, e não à variação de propriedades, uma vez que o protocolo experimental é o mesmo para todas as taxas de deformação. Dessa maneira, é razoável estimar que a viscosidade estrutural do material é a mesma no início dos testes, para todos os patamares utilizados. Nota-se que, após o pico, a tensão de cisalhamento decai até o regime permanente ser atingido, não evidenciando bandas de cisalhamento. Outra condição que corrobora essa hipótese é relacionada aos valores de regime permanente obtidos, que são sempre menores para taxas de deformação menores, como apresentado na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Tensão de cisalhamento de regime permanente em função da taxa de deformação imposta para o fluido de perfuração a 25°C.

Taxa de Deformação [s ⁻¹]	Tensão de Cisalhamento [Pa]
1	5,1
2	5,2
3	5,5
5	5,8
7	6,1
10	6,5

Por fim, ao apresentar nessa figura a tensão de cisalhamento em função da deformação, nota-se que a deformação crítica do material γ_c (i.e., a deformação correspondente à máxima tensão de cisalhamento) se mostra bastante próxima para os diferentes testes. Os valores das deformações críticas para cada taxa de deformação imposta são apresentados na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 – Deformação crítica do fluido de perfuração em função da taxa de deformação imposta a 25°C.

Taxa de Deformação [s ⁻¹]	Deformação Crítica [-]
1	0,914
2	0,757
3	0,864
5	0,936
7	0,954
10	1,040

Para avaliação da resposta do modelo matemático para os testes de reinício de escoamento do fluido de perfuração, a definição do valor de G_0 foi considerada a partir do teste oscilatório, assim como na Figura 6.9 para a laponita. Para os testes de reinício, o fluido de perfuração é mantido sob tensão nula durante 600 s para que ocorra a reestruturação do material. Sendo assim, o valor de G' correspondente aos 600 s iniciais de teste foi escolhido como estimativa. Esse valor, que será discutido na seção seguinte, é de 40 Pa. Há duas justificativas para essa escolha: o controle da taxa de deformação para os ensaios de reinício com o fluido de perfuração não é bom, o que implicaria em erros significativos na definição de G_0 , caso o reinício de escoamento fosse utilizado para mensurá-lo a partir da Lei de Hooke. Além disso, a estimativa de G_0 a partir do teste oscilatório para a laponita apresentou resultados melhores do modelo quando comparados aos experimentais. Por conta da dificuldade de controle de taxa de deformação, o módulo elástico do fluido de perfuração foi mantido constante durante todo o teste, o que também é uma escolha que respeita a restrição à segunda lei da termodinâmica apresentada no Apêndice B.

Outro parâmetro que merece atenção nesse tipo de teste é a viscosidade do material completamente estruturado (η_0). Apesar do valor de η_0 ter sido encontrado matematicamente no ajuste da curva de escoamento, esse parâmetro não necessariamente representa o valor da viscosidade estrutural do material completamente estruturado. Sendo assim, para as diferentes taxas de deformação impostas, diferentes valores de η_0 que otimizam a resposta do modelo matemático foram encontrados. Entretanto, é preciso haver precaução na escolha desses valores, uma vez que a regularização não pode alterar significativamente os valores da curva de escoamento.

Sabendo-se que a ideia primordial da regularização é evitar instabilidades numéricas às baixas taxas de deformação, nota-se que nessa região ocorrem as primeiras dificuldades caso a regularização não seja bem feita. Portanto, a viscosidade estrutural η_0 foi variada, e o valor da

tensão de cisalhamento de equilíbrio para a taxa de deformação de 1 s^{-1} foi comparado com aquele que seria obtido sem a regularização, a fim de verificar o menor valor de η_0 que poderia ser utilizado nas simulações. Frisa-se que a taxa de deformação de 1 s^{-1} é o menor valor imposto nos testes de reinício de escoamento por taxa de deformação. Desta maneira, é a condição crítica para variações na curva de escoamento por conta de η_0 . A máxima diferença admitida entre o cálculo da tensão de cisalhamento de equilíbrio com e sem η_0 foi definida em 0,1%, e o valor mínimo que respeita essa restrição é de 29 Pa.s.

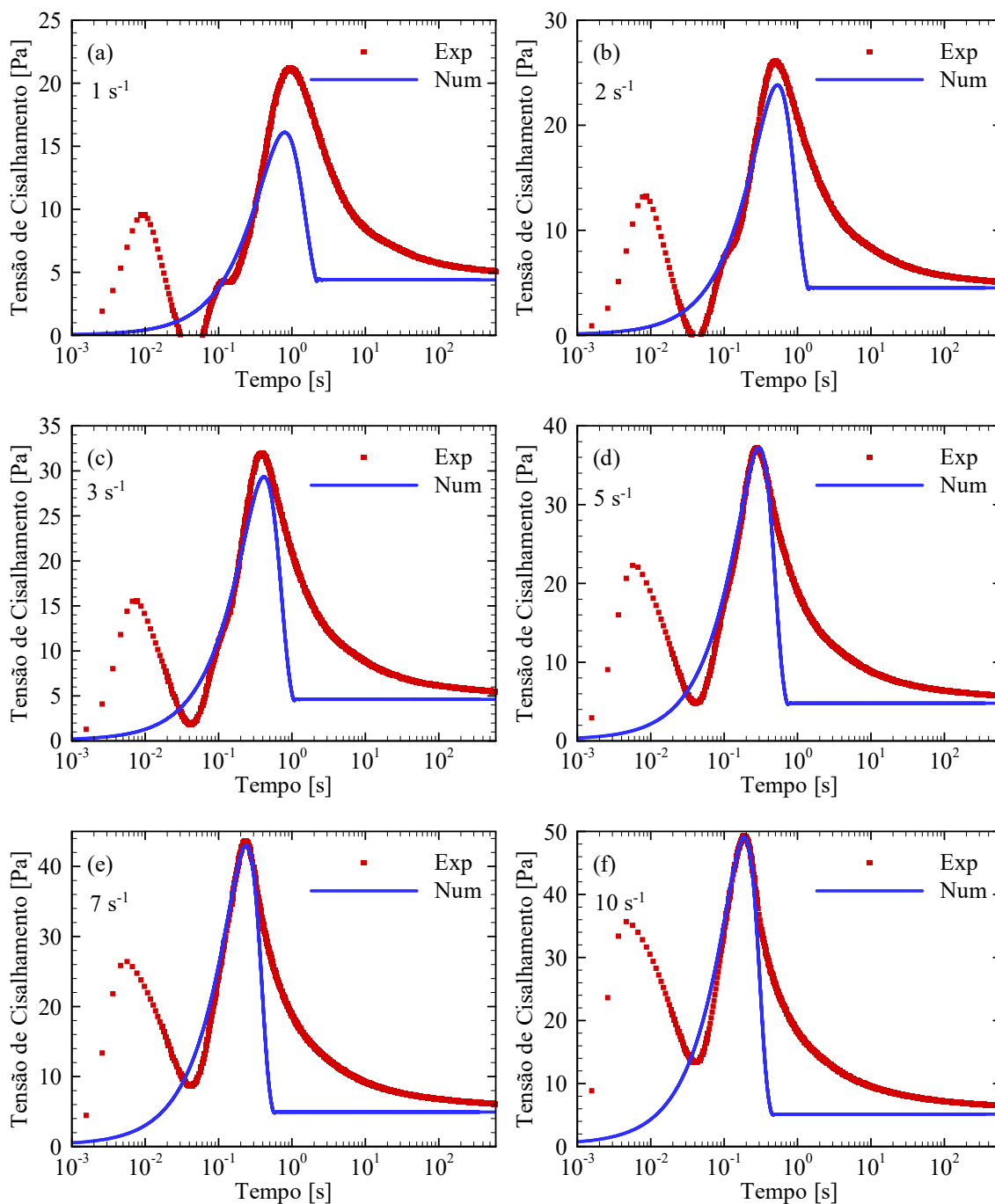
Considerando-se a hipótese de que a viscosidade η_0 corresponde a um único estado do material, e que todos os testes da Figura 6.15 foram realizados com o mesmo protocolo experimental (apenas variando-se o valor da taxa de deformação imposta para o reinício do escoamento), admitiu-se que o valor de η_0 deveria ser constante para todos os patamares. Outra consideração importante é de que, conforme discutido em Mendes (2015), a deformação crítica para valores próximos de taxa de deformação possui variação negligenciável, sendo também interessante verificar a resposta do modelo considerando-se esse valor como constante.

Dessa maneira, as simulações numéricas para comparação com a Figura 6.15 foram feitas considerando-se um único valor de η_0 e um único valor de γ_c . Para a definição de η_0 foi considerado o valor de 32,0 Pa.s, referente à condição de taxa de deformação de 5 s^{-1} por ser aproximadamente o valor médio de todas as taxas de deformação avaliadas. O valor de γ_c considerado constante para todos os testes foi utilizado como sendo a média aritmética das deformações críticas apresentadas anteriormente na Tabela 6.5, cujo valor foi de 0,91. Dessa maneira, frisa-se que o tempo característico continua sendo função da carga imposta, pois $t_{eq} = \gamma_c / \dot{\gamma}$.

A evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo para o modelo matemático com essas hipóteses, comparada com a resposta reológica é apresentada na Figura 6.20. Observa-se que a resposta qualitativa do modelo foi similar à do experimento para todos os testes avaliados. Entretanto, para as taxas de deformação mais baixas, o resultado quantitativo da simulação numérica se distanciou do experimental. O caso mais discrepante foi o da taxa de deformação de 1 s^{-1} , o que indica que aumentando o valor de η_0 para esse caso o comportamento seria mais próximo. As diferenças entre o valor do pico de tensão de cisalhamento e o tempo necessário para atingi-lo foram de 23,9 e 17,5%, respectivamente. Ainda assim, não são discrepâncias tão significativas, de modo que o modelo matemático é

capaz de representar os ensaios reométricos sem o ajuste de parâmetros para cada taxa de deformação. As diferenças respectivas para todos os patamares da Figura 6.20 são apresentados na Tabela 6.6.

Figura 6.20 – Evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo para ensaio reológico e simulação numérica de reinício de escoamento com as seguintes taxas de deformação: (a) 1 s^{-1} (b) 2 s^{-1} (c) 3 s^{-1} (d) 5 s^{-1} (e) 7 s^{-1} (f) 10 s^{-1} considerando-se η_0 e γ_c constantes para o fluido de perfuração a 25°C .



Fonte: Autor.

Tabela 6.6 – Comparação entre o modelo matemático e os resultados reológicos para as tensões de cisalhamento de pico e diferença entre tempos para atingi-las para o fluido de perfuração com η_0 e γ_c constantes para o fluido de perfuração a 25°C.

Taxa de Deformação [s^{-1}]	Diferença entre tensões de pico	Diferença entre tempos de pico
1,0	23,90%	17,53%
2,0	8,59%	-6,00%
3,0	8,15%	-5,13%
5,0	-0,09%	-4,56%
7,0	1,27%	-0,43%
10,0	0,18%	1,05%

Nota-se que as diferenças entre resultados experimentais e numéricos são menores com o aumento da taxa de deformação, indicando que os ajustes dos parâmetros estão mais adequados para as maiores taxas. Apesar de haver diferenças, mostra-se que o modelo matemático é capaz de representar também as principais características do fluido de perfuração quando submetido a reinício de escoamento por patamar de taxa de deformação, como para a laponita. Além disso, assim como para a laponita, a quebra do material é significativamente mais rápida no modelo matemático do que nos experimentos. Em outras palavras, a tensão de cisalhamento após o pico diminui bruscamente na simulação numérica, ao contrário dos experimentos, em que se observa a relaxação vagarosa da tensão de cisalhamento.

O último teste realizado impondo-se taxas de deformação visou verificar a resposta do modelo matemático para diferentes patamares sucessivos. Após o período de repouso para reconstrução da estrutura, patamares sucessivos de 1, 10 e novamente $1 s^{-1}$ foram impostos, durante 1200 s cada. Nesse caso, o patamar de $10 s^{-1}$ é imposto logo após o de $1 s^{-1}$, de modo a observar se o modelo é capaz de apresentar um novo pico de tensão de cisalhamento, por conta da tixotropia do material. Devido à mesma característica, o patamar subsequente de $1 s^{-1}$ é imposto com o intuito de investigar se o modelo responde com um vale de tensão de cisalhamento, e se reestrutura até atingir o regime permanente.

Para definição dos parâmetros matemáticos usados nesse teste, considerou-se a viscosidade η_0 como sendo aquela ajustada para a taxa de deformação de $1 s^{-1}$, ou seja, 55 Pa. O módulo de elasticidade, G , foi mantido em 40 Pa como nos testes anteriores para o fluido de perfuração e a definição dos t_{eq} foi realizada da seguinte maneira:

- Patamar inicial de $1 s^{-1}$: t_{eq} do teste de reinício de escoamento por patamar de taxa de deformação de $1 s^{-1}$ (0,91 s).

- b) Patamar de 10 s^{-1} : t_{eq} do teste de reinício de escoamento por patamar de taxa de deformação de 10 s^{-1} (0,09 s).
- c) Patamar final de 1 s^{-1} : o t_{eq} foi considerado como o tempo necessário para o experimento atingir 90% do seu valor de regime permanente, isto é, 27 s.

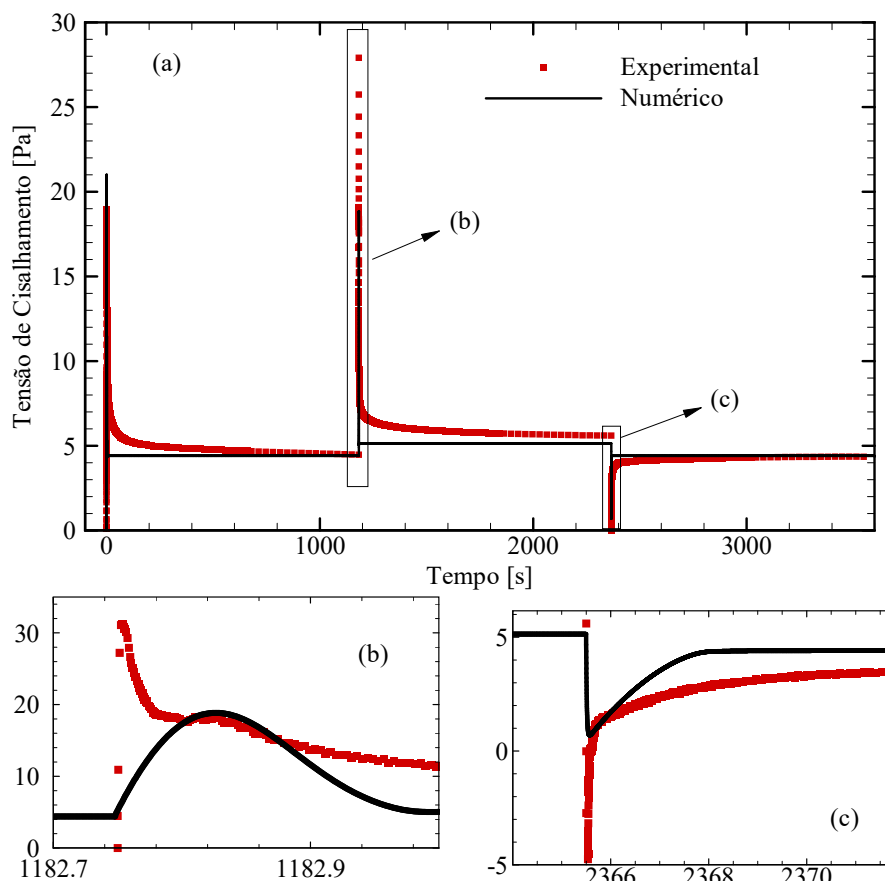
Três pontos merecem atenção nessas escolhas: para o patamar de 10 s^{-1} , o valor do tempo característico não necessariamente será representativo do experimento, pois foi retirado de um teste diferente. No caso do experimento em questão, o material é submetido à taxa de 10 s^{-1} após ter sido parcialmente desestruturado à taxa de 1 s^{-1} , de modo que possivelmente a deformação crítica seja diferente daquela verificada no teste em que a taxa de deformação de 10 s^{-1} é imposta para o reinício do escoamento. Além disso, para o patamar final de 1 s^{-1} o tempo característico é duas ordens de grandeza superior àquele para o patamar de reinício de escoamento sob mesma taxa. Isso pode ser indicativo de que o material demora mais tempo para se reestruturar do que para a quebra. Por fim, menciona-se que o tempo característico ideal a ser utilizado nesse teste, para o patamar final de 1 s^{-1} , seria de 67% do tempo necessário para o experimento atingir o regime permanente, a fim de se manter uniformidade na definição dos tempos característicos (para o teste oscilatório na seção seguinte essa condição é utilizada). Entretanto, optou-se por manter nesse experimento o tempo referente a 90%, pois 67% implicariam em tempo característico de apenas 2,7 s, de modo que dificultaria a observação da resposta do modelo matemático quando comparado com o resultado experimental.

A evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo para o modelo matemático e o experimento reológico para esse teste é apresentada na Figura 6.21(a), com duas ampliações: uma para o pico de tensão de cisalhamento para a taxa de deformação de 10 s^{-1} (Figura 6.21(b)) e outra para o último patamar de 1 s^{-1} (Figura 6.21(c)).

Para o resultado experimental, observa-se claramente o novo pico de tensão de cisalhamento ao aumentar a taxa de deformação para 10 s^{-1} , e também o vale na tensão de cisalhamento ao reduzir a taxa de deformação novamente para 1 s^{-1} . Pode-se notar na ampliação da Figura 6.21(b), que o modelo matemático é de fato capaz de capturar um novo pico de tensão de cisalhamento quando a taxa de deformação é incrementada. O comportamento qualitativo é similar àquele obtido com a primeira taxa de deformação, em que se vê o incremento da tensão de cisalhamento até um pico e então o decréscimo até atingir o regime permanente. A resposta quantitativa do modelo matemático e do experimento reológico, entretanto, é discrepante, tanto em relação à magnitude do pico de tensão de cisalhamento, quanto ao tempo necessário para atingi-lo. Uma hipótese que pode auxiliar na explicação desse comportamento é a de que o valor

do tempo característico (t_{eq}) empregado não é adequado à taxa de deformação de 10 s^{-1} , pois é proveniente do teste em que se parte do repouso.

Figura 6.21 – Evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo para patamares sucessivos de taxa de deformação de 1 , 10 e 1 s^{-1} para o ensaio reológico e comparação com o modelo matemático para o fluido de perfuração a 25°C . As ampliações (b) e (c) indicam o patamar de 10 s^{-1} e o último patamar de 1 s^{-1} , respectivamente.



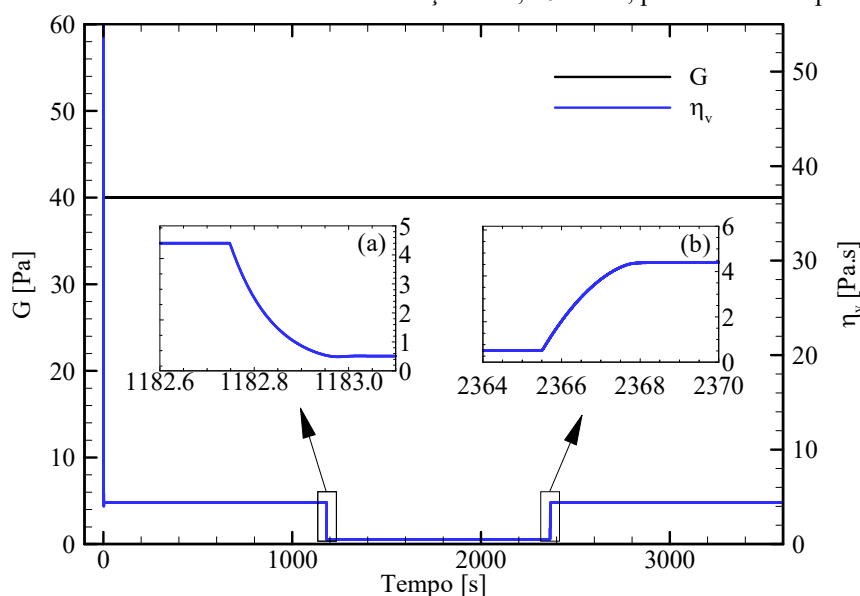
Fonte: Autor.

Outra condição que favorece a diferença entre as respostas é o fato de que o módulo elástico na simulação é considerado constante. Para o experimento, entretanto, o material se encontra na condição de comportamento predominantemente viscoso antes de se impor o patamar de 10 s^{-1} . Sendo assim, a resposta experimental ao novo patamar será predominantemente viscosa também. Recordando-se da Figura 2.6, observa-se que ao se impor taxa de deformação constante, a tensão de cisalhamento de materiais puramente tixotrópicos sem elasticidade atinge o pico instantaneamente, para então relaxar até o regime permanente. Esse comportamento é mais similar ao experimental para o patamar de 10 s^{-1} . Sendo assim, o atraso no pico de tensão de cisalhamento do modelo matemático também é influenciado pela elasticidade mantida constante.

Com relação ao segundo patamar de 1 s^{-1} , na Figura 6.21(c), o comportamento qualitativo numérico é similar à resposta reológica: a tensão de cisalhamento diminui até atingir o vale, para então aumentar até atingir o regime permanente. Nota-se, entretanto, que o modelo matemático atinge o regime permanente mais rapidamente do que o experimento, mesmo considerando o tempo característico de 27 s. Isso corrobora a hipótese de que o modelo é capaz de representar qualitativamente o comportamento de materiais tixotrópicos, porém há defasagem quantitativa quando se trata do comportamento predominantemente viscoso do material.

A fim de explorar melhor a resposta do modelo para esses resultados, na Figura 6.22 é apresentada a evolução do módulo elástico e da viscosidade estrutural do modelo matemático para o teste da Figura 6.21 em função do tempo.

Figura 6.22 – Evolução do módulo de elasticidade e da viscosidade estrutural em função do tempo para o teste de patamares sucessivos de taxas de deformação de $1, 10$ e 1 s^{-1} , para o fluido de perfuração



Fonte: Autor.

Com relação à viscosidade estrutural, nota-se que no instante em que o patamar de 10 s^{-1} é imposto o valor de η_v diminui gradativamente, pois a condição de equilíbrio é diferente. O decaimento é exponencial por conta da equação de evolução utilizada no trabalho. O módulo de elasticidade é mantido constante, de modo que o comportamento da tensão de cisalhamento para esse patamar é qualitativamente o mesmo do primeiro patamar imposto. Caso a elasticidade fosse negligenciada, teria-se o caso do comportamento puramente tixotrópico e o pico de tensão de cisalhamento seria obtido instantaneamente.

Para o segundo patamar de 1 s^{-1} , verifica-se que imediatamente antes de se impô-lo, o valor da viscosidade estrutural é mínimo (é o valor de equilíbrio para a condição de 10 s^{-1}). Por conta disso, ao se impor o patamar de 1 s^{-1} a tensão de cisalhamento responde com um vale (relembrando-se a equação de fluido newtoniano generalizado: $\tau = \eta \dot{\gamma}$) e então aumenta até atingir o regime permanente. Nessa situação, a estrutura do material está se modificando e reconstruindo, de modo que a viscosidade de equilíbrio é superior. Lembra-se aqui que o material é tixotrópico, de modo que o primeiro e o último patamar de 1 s^{-1} atingem o mesmo valor de regime permanente, o que é uma premissa do modelo. Caso o material fosse dependente do tempo, porém irreversível, é possível que as tensões de cisalhamento para os mesmos patamares desse procedimento não fossem iguais.

Apesar da elasticidade do modelo matemático poder auxiliar no processo de retardo da resposta da tensão de cisalhamento, o que se verifica para o segundo patamar de 1 s^{-1} é que o modelo matemático atinge o regime permanente mais rapidamente do que os experimentos. Isso pode indicar que a reestruturação do material é mais lenta do que se estima a partir das equações de evolução utilizadas, de modo que o tempo característico também pode ser uma variável que não representa bem o experimento quantitativamente, nesse caso.

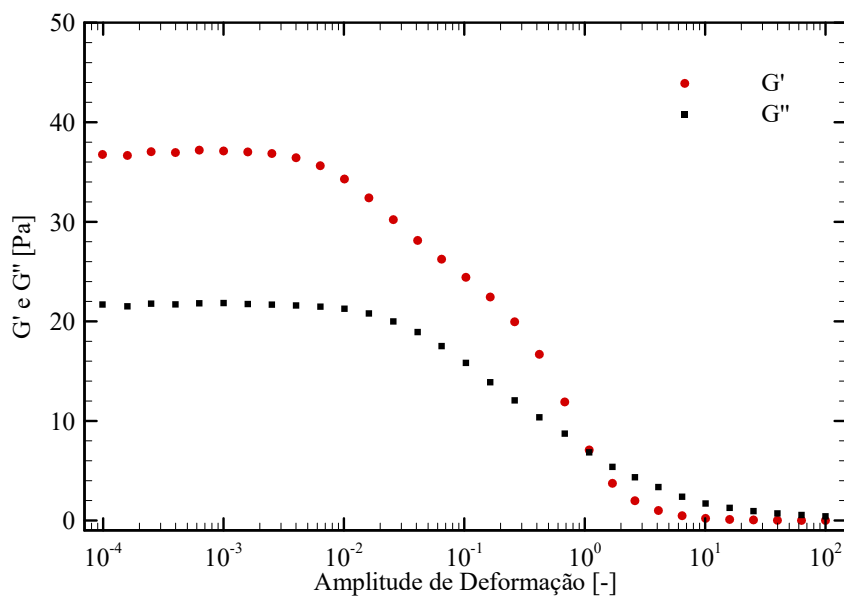
6.2.3 Testes Oscilatórios

A fim de verificar a resposta do fluido de perfuração ao se reestruturar, realizou-se o teste oscilatório à baixa amplitude de deformação, assim como foi feito com a amostra de laponita. Naquele caso, no entanto, lembra-se que o regime permanente não foi atingido.

Para garantir que a amostra seria avaliada dentro do regime de viscoelasticidade linear, realizou-se primeiramente um teste de varredura de amplitude de deformação. Isto é, para baixas amplitudes de deformação, o material se encontra na região de viscoelasticidade linear, e a resposta dos módulos de armazenamento e dissipação são independentes da amplitude de deformação (Macosko, 1994). Após o pré-cisalhamento durante $t_{pré} = 600 \text{ s}$ e o período de repouso, $t_{rep} = 600 \text{ s}$, foi realizada varredura de amplitude de deformação à frequência de 1 Hz , variando a deformação de 10^{-4} a 10^2 com cinco pontos por década. Esse teste é necessário pois, diferentemente da laponita, o fluido de perfuração utilizado não é um material comercial amplamente conhecido, e portanto não é possível encontrar na literatura resultados que apontem a região linear.

A Figura 6.23 apresenta os resultados medidos de G' e G'' em função da amplitude de deformação imposta. Pode-se notar que os valores de G' e G'' permanecem praticamente constantes até a amplitude de deformação da ordem de 10^{-2} , a partir da qual há o declínio de ambos os módulos, mostrando que o material não se encontra mais na região de viscoelasticidade linear. Desta maneira, definiu-se como amplitude de deformação para o teste oscilatório o valor de 10^{-3} , mantendo-se a frequência em 1 Hz.

Figura 6.23 - Resposta dos módulos de armazenamento e dissipação em função da amplitude de deformação para teste oscilatório com frequência de 1 Hz para o fluido de perfuração a 25°C.



Fonte: Autor.

O teste oscilatório foi realizado durante 6000 s após o pré-cisalhamento ($t_{pré} = 600$ s), com amplitude de deformação de 10^{-3} e frequência de 1 Hz. Ou seja, o material foi desestruturado com o pré-cisalhamento e não foi mantido em repouso antes do teste ($t_{rep} = 0$ s). A resposta de reestruturação do material a partir deste teste oscilatório foi comparada com a do modelo matemático. Para tanto, foi necessário o desenvolvimento das equações de evolução de G' e de G'' em função dos parâmetros do modelo. Tais equações são apresentadas nas Eqs. (6.1) e (6.2), e suas deduções podem ser encontradas no Apêndice A.

$$G' = \frac{\eta_v^2 G \omega^2}{\omega^2 (\eta_v + \eta_\infty)^2 + G^2} \quad (6.1)$$

$$G'' = \frac{\eta_v G^2 \omega + (\eta_v + \eta_\infty) \eta_v \eta_\infty \omega^3}{\omega^2 (\eta_v + \eta_\infty)^2 + G^2} \quad (6.2)$$

em que ω é a frequência mensurada em rad/s.

Nota-se que ambas as equações são escritas em função de quatro parâmetros: η_v , η_∞ , G e ω . Os valores de η_∞ e de ω são constantes, uma vez que o primeiro é a constante advinda da curva de escoamento e o segundo é a frequência do teste oscilatório, definida como constante em 1 Hz (6,28 rad/s). Sendo assim, basta verificar as equações de evolução para η_v e G . Para tanto, as equações de evolução definidas na modelagem matemática, Eqs. (3.8) e (3.9) serão utilizadas. Essas equações são repetidas aqui para facilidade de leitura:

$$\frac{d\eta_v}{dt} = \frac{\eta_{v,eq} - \eta_v}{t_{eq}} \quad (6.3)$$

$$\frac{dG}{dt} = \frac{G_{eq} - G}{t_{eq}} \quad (6.4)$$

As definições dos parâmetros de equilíbrio e dos valores iniciais de η_v e G foram feitas da seguinte maneira: $\eta_v(t=0\text{ s})$ corresponde à viscosidade aparente no instante inicial do teste oscilatório. Como antes desta etapa experimental foi realizado o pré-cisalhamento da amostra à taxa de deformação de 100 s^{-1} , e logo após o ensaio oscilatório, admitiu-se que o valor inicial da viscosidade estrutural era o último valor medido no passo do pré-cisalhamento. Tal hipótese é razoável considerando que a transição entre o patamar de taxa de deformação e o teste oscilatório é rápida (apesar de não ser instantânea devido à inércia do equipamento), de modo que reestruturações do material nesse período podem ser desprezadas;

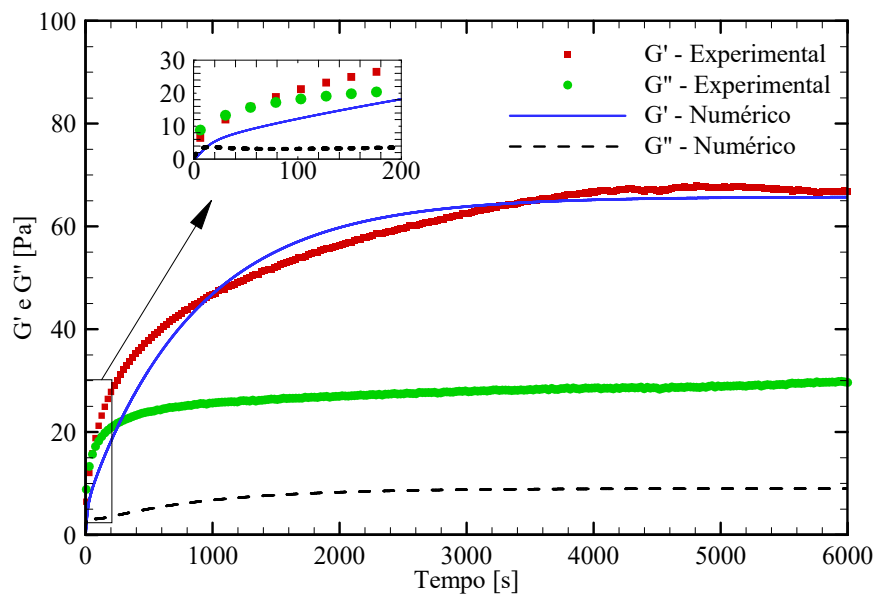
Considerou-se que o material se encontrava completamente estruturado ao fim dos 6000 s de teste. Desta maneira, estimou-se que nesta condição o valor de $\eta_{v,eq}$ seria igual ao valor de η_0 ajustado a partir da curva de escoamento: 84,8 Pa;

Admitiu-se que $G(t=0\text{ s})$ era igual ao valor da primeira medição de G' no experimento e o valor do módulo elástico de equilíbrio, G_{eq} , foi considerado o valor do material completamente estruturado, que no caso deste teste oscilatório é obtido com o valor máximo medido de G' experimental. Por fim, considerou-se o mesmo valor de t_{eq} para a evolução de

G' e de η_v , e foi definido como sendo o tempo necessário para o valor de G' medido atingir 67% de seu valor máximo, que no caso foi de 870 s.

A comparação da evolução de G' e G'' em função do tempo para o teste reológico e a comparação com o modelo matemático são apresentadas na Figura 6.24.

Figura 6.24 – Comparação entre valores medidos e calculados de evolução de G' e G'' durante teste oscilatório de reconstrução com amplitude de deformação constante $\gamma_a = 10^{-3}$ e frequência 1 Hz.



Fonte: Autor.

Avaliando-se inicialmente a resposta experimental, pode-se observar na ampliação da figura que nos instantes iniciais o valor do módulo de dissipação é superior ao de armazenamento. Isso era esperado, uma vez que o material teve sua estrutura quebrada durante o pré-cisalhamento e o experimento oscilatório foi iniciado logo em seguida. Ou seja, a resposta viscosa do material é predominante nos instantes iniciais.

Posteriormente, nota-se que tanto o valor de G' quanto o de G'' crescem com o tempo, e o módulo de armazenamento supera a resposta do módulo de dissipação, indicando a transição para a predominância elástica (como consequência da reestruturação da amostra). Ambos os valores evoluem até o regime permanente, resposta diferente da obtida para a laponita. A partir do patamar máximo dos módulos G' e G'' obtidos, pode-se admitir que o material se encontra completamente estruturado, o que demora em torno de 4000 s.

Ao avaliar a resposta do modelo matemático, nota-se que há nos primeiros instantes de testes também a predominância de G'' sobre G' , e o comportamento qualitativo de transição observado é o mesmo do resultado experimental. Além disso, a resposta numérica da evolução do módulo de armazenamento é bastante similar à experimental, tanto qualitativamente, quanto quantitativamente, uma vez que os valores de equilíbrio entre as duas análises possuem uma diferença de apenas 1,5%. Para a evolução de G'' , entretanto, nota-se que há significativa discrepância entre os resultados experimentais e numéricos, com diferença de 70% no regime permanente.

Uma possível justificativa para isso é a escolha do modelo constitutivo. Por conta do análogo mecânico se tratar da resposta de sólido viscoelástico acompanhado de um amortecedor, a resposta do modelo quando submetido à reconstrução do material é fiel à parte elástica. Contudo, a parte viscosa aparenta não ser bem retratada, o que corrobora o resultado observado para os testes de patamares de taxa de deformação. Por fim, menciona-se que o valor do módulo de armazenamento após 600 s de teste é aquele utilizado para os testes de reinício de escoamento com taxa de deformação constante, 40 Pa.

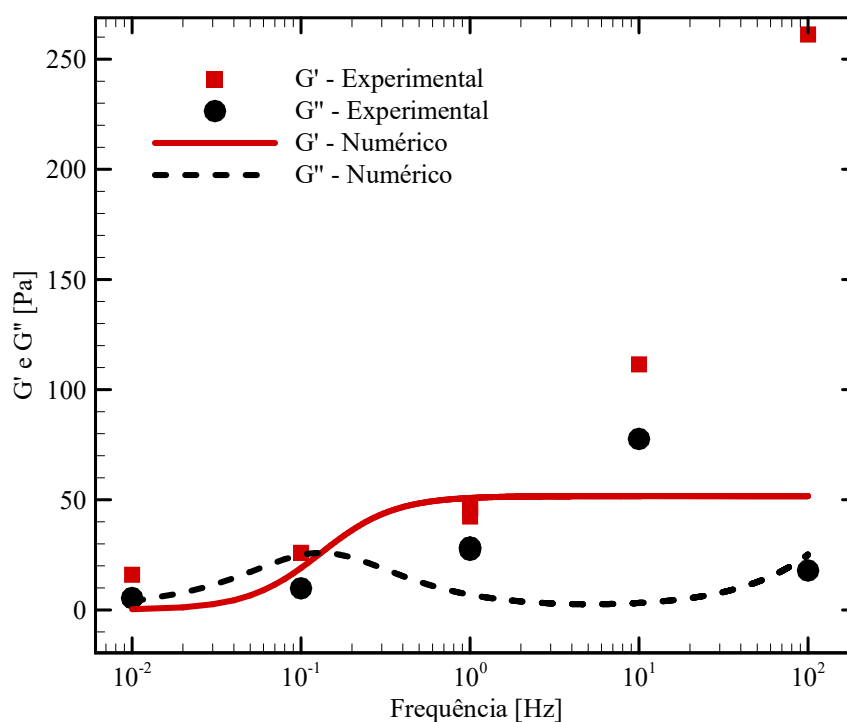
Outra maneira de avaliar o modelo em testes oscilatórios é a partir da variação da frequência, mantendo-se a amplitude de deformação constante em 10^{-3} . Nesse teste é interessante que se avalie o material no mesmo estado estrutural para todas as frequências, a fim de que as análises sejam consistentes. Para tanto, como se observou que o material demora em torno de 4000 s para atingir o equilíbrio do módulo de armazenamento, optou-se por manter o material sob repouso durante 4000 s após o pré-cisalhamento. Finalizado esse período, realizou-se a varredura de frequência de 10^{-2} a 10^2 Hz, com um ponto por década.

Visando assegurar que o material não mudou o estado estrutural com cada frequência imposta, a frequência de 1 Hz foi repetida após cada ponto. A máxima diferença entre as medições nessa condição foi de 9,0%, indicando que não houve mudança estrutural significativa entre as medições. A resposta dos módulos de dissipação e de armazenamento a partir do ensaio experimental, comparada com a resposta do modelo matemático para esse teste é apresentada na Figura 6.25.

Pode-se observar que os valores de ambos os módulos mensurados aumentam com a frequência, exceto para o ponto de 10^2 Hz. Nessa frequência, o valor do módulo de dissipação diminuiu. Como hipótese para explicar esse fenômeno, considerou-se que a frequência foi mais

alta do que o reômetro poderia controlar para mensurar corretamente os módulos. Portanto, esse ponto não é considerado na análise.

Figura 6.25 – Influência da frequência nos módulos de armazenamento e dissipação do fluido de perfuração a 25°C a partir de ensaio reométrico comparada com a resposta do modelo matemático.



Fonte: Autor.

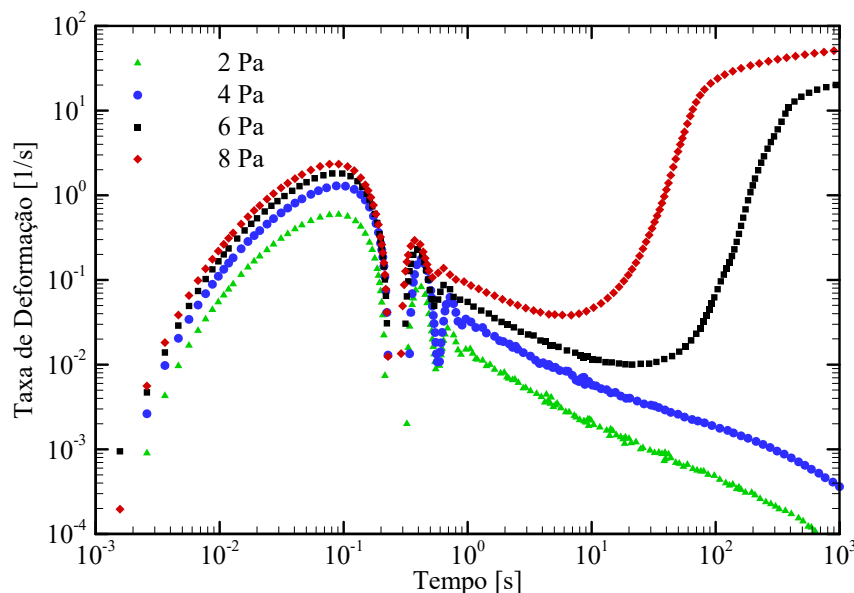
A resposta do modelo matemático diverge do resultado experimental. Isto é, para frequências abaixo de 10^{-1} Hz o valor de G'' é superior ao valor de G' , havendo o cruzamento próximo da frequência de 10^{-1} Hz na resposta numérica. Para o experimento, por outro lado, o valor do módulo de armazenamento é sempre superior ao do de dissipação, ou seja, não há cruzamento dos módulos. Além disso, a partir da frequência de 1 Hz nota-se que o modelo matemático estabiliza o valor de G' , enquanto que o valor de G'' mostra um valor mínimo em torno de 10 Hz.

6.2.4 Testes de Fluência

Os testes reométricos com tensão de cisalhamento controlada foram de fluência (ou *creep*), assim como foi feito com a laponita. A amostra foi pré-cisalhada durante $t_{pré} = 600$ s, e após o período de repouso da amostra, $t_{rep} = 600$ s, patamares de tensão de cisalhamento de 2,

4, 6 ou 8 Pa foram impostos durante 1200 s cada. Os resultados referentes a esse protocolo são apresentados na Figura 6.26, em termos da taxa de deformação em função do tempo para os diferentes valores de tensão de cisalhamento.

Figura 6.26 – Evolução da taxa de deformação em função do tempo para o teste de fluência do fluido de perfuração a 25°C após 600 s de repouso.



Fonte: Autor.

Pode-se observar que o material não escoou para tensões de cisalhamento abaixo da TLE dinâmica. Ou seja, a taxa de deformação para ambos os testes de 2 e 4 Pa decresce durante todo o experimento. Durante os 1200 s de teste, as taxas de deformação assumem valores inferiores a 10^{-3} s^{-1} e continuam decrescendo, sendo razoável admitir que o material se encontra em repouso.

Buscando explicar fisicamente esse comportamento que também foi observado para a laponita, poder-se-ia imaginar que o material deveria apresentar a mesma taxa de deformação (tendendo a zero) para tensões abaixo da TLE estática durante todo o teste. Entretanto, deve-se considerar que o material ficou em repouso durante 600 s, e a partir do teste oscilatório concluiu-se que o material assume o estado completamente estruturado apenas a partir de 4000 s. Isso significa que durante o teste de fluência abaixo da TLE o material está se reestruturando. Portanto, a viscosidade estrutural provavelmente está aumentando com o tempo, e como a tensão de cisalhamento imposta é constante, a taxa de deformação necessariamente deve decair. Além disso, essa resposta pode caracterizar a parcela elástica do material, que se deforma inicialmente devido à solitação mecânica e relaxa gradativamente com o tempo.

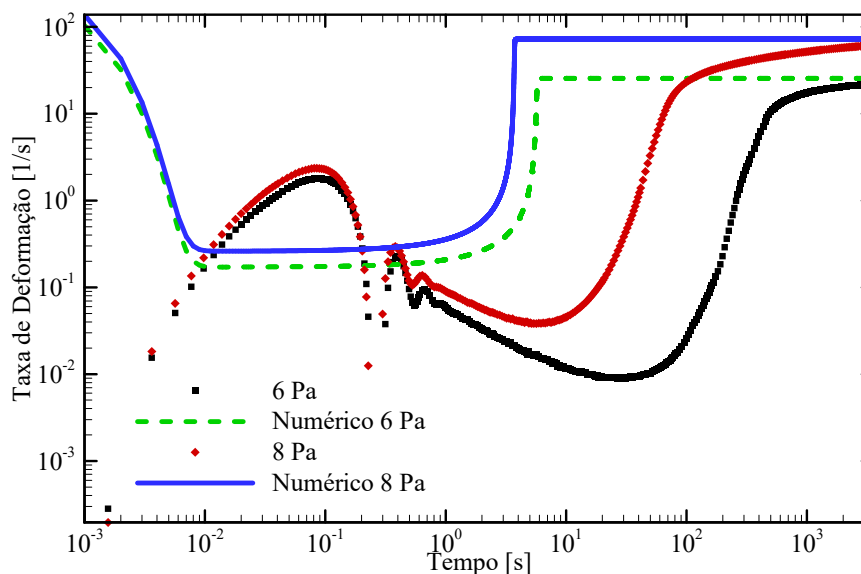
Para as tensões de cisalhamento de 6 e 8 Pa, nota-se que há um decréscimo inicial da taxa de deformação $\dot{\gamma}$, então, um súbito crescimento no seu valor. Esse era o comportamento esperado característico do efeito avalanche de materiais tixotrópicos. Ou seja, o reinício do escoamento é lento no início devido à elasticidade e estrutura, porém ao se manter a mesma solitação ocorre a aceleração do fluido, para então o regime permanente ser alcançado. Nota-se que a TLE estática para o fluido de perfuração, para o tempo de repouso de 600 s, se encontra entre 4 e 6 Pa, próxima à TLE dinâmica obtida pela curva de escoamento (4,2 Pa).

Uma vez verificada a resposta experimental, foram conduzidas simulações numéricas. Como o material se encontra em repouso antes do teste, estimou-se que o valor da viscosidade estrutural inicial seja η_0 , obtida através da curva de escoamento (84,8 Pa). A viscosidade de equilíbrio é obtida automaticamente a partir da curva de escoamento, uma vez que a tensão de cisalhamento de equilíbrio é conhecida. Além disso, o módulo de elasticidade G foi mantido constante como nos experimentos de patamares de taxa de deformação. Isto é, o valor a partir do teste oscilatório de G' com 600 s de teste, 40 Pa.

Por fim, foi necessário definir o valor de t_{eq} para o experimento. A definição utilizada foi a mesma para a laponita: definiu-se a deformação crítica no caso como sendo a correspondente à média das deformações críticas a partir do reinício de escoamento do fluido de perfuração ($\gamma_c = 0,91$) e utilizou-se a relação $t_{eq} = \gamma_c / \dot{\gamma}$. Isto é, a deformação crítica foi considerada constante durante toda a simulação. Entretanto, como a taxa de deformação é variável no tempo, tem-se que o tempo característico também se torna uma variável, sendo função do tempo e diminuindo conforme o material é desestruturado (i.e., a taxa de deformação aumenta).

A comparação da resposta experimental e numérica para o teste de fluência do fluido de perfuração é apresentada na Figura 6.27, para as tensões de cisalhamento aplicadas de 6 e 8 Pa, em termos da evolução da taxa de deformação em função do tempo..

Figura 6.27 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para o teste de fluência do fluido de perfuração a 25°C com tensões de cisalhamento de 6 e 8 Pa.

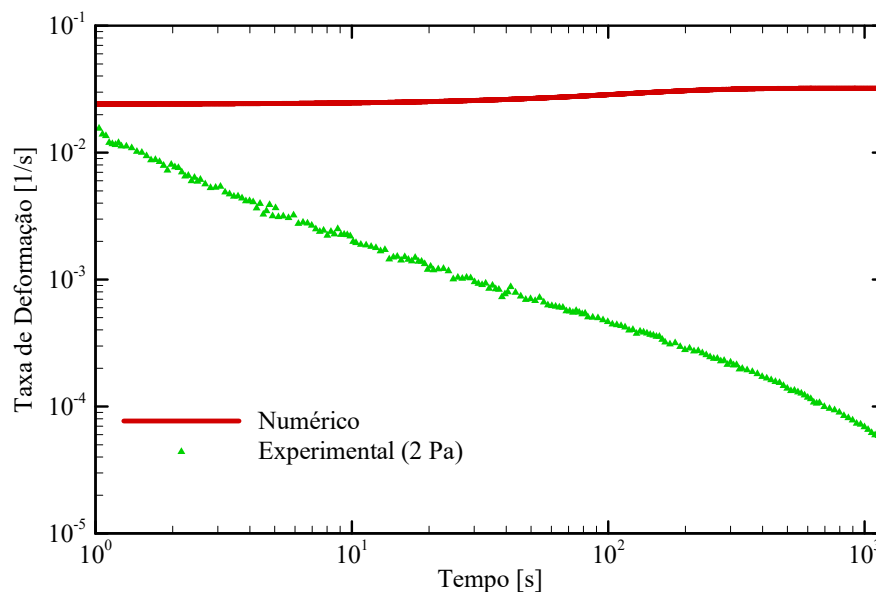


Fonte: Autor.

Inicialmente, observa-se um pico na taxa de deformação devido à elasticidade do modelo, que então decai até valores próximos dos experimentais. O valor da taxa de deformação para tempos entre 10^{-2} e 1 s se encontra em torno de $0,1 \text{ s}^{-1}$ tanto para o resultado experimental, quanto para o numérico, o que é indício de que o material não começou a escoar. Após esse tempo é observada a aceleração acentuada do material no resultado numérico, e posteriormente para os experimentos. Como para a laponita, a quebra da estrutura é mais súbita nos resultados do modelo. Verifica-se que ambos os resultados se aproximam na região de regime permanente, havendo discrepância de 14,2% entre a tensão de cisalhamento experimental e numérica para 6 Pa devido ao valor do resultado experimental ainda estar aumentando. Desta maneira, demonstra-se que o modelo matemático é capaz de representar o comportamento experimental do fluido de perfuração também para teste de fluência, qualitativamente, sem a necessidade de ajuste de novos parâmetros. Além disso, menciona-se que, segundo Coussot et al. (2006), as oscilações iniciais da taxa de deformação na resposta experimental são fruto de inércia.

Um limite do modelo interessante de ser avaliado é quando tensões de cisalhamento inferiores à TLE estática são impostas. Como exemplo, o resultado experimental é comparado ao numérico para o patamar de 2 Pa. Os demais parâmetros utilizados na simulação foram os mesmos para o teste com 6 Pa. A resposta da evolução da taxa de deformação em função do tempo para esse teste é apresentada na Figura 6.28.

Figura 6.28 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para o teste de fluência do fluido de perfuração a 25°C com tensão de cisalhamento de 2 Pa



Fonte: Autor.

Diferentemente do resultado para 6 e 8 Pa, observa-se que há grande diferença entre o resultado experimental e numérico. Nesse caso, o resultado numérico para a taxa de deformação não decai tendendo para zero. O comportamento qualitativo é similar ao apresentado na Figura 6.27. Ou seja, a taxa de deformação atinge um valor mínimo nos primeiros instantes de simulação, porém acelera até o valor de equilíbrio, que no caso numérico é de $0,03 \text{ s}^{-1}$. Apesar de tal valor ser baixo, é duas ordens de grandeza superior ao experimental. A justificativa para esse comportamento é proveniente da maneira como a curva de escoamento foi escrita na Eq. (3.10).

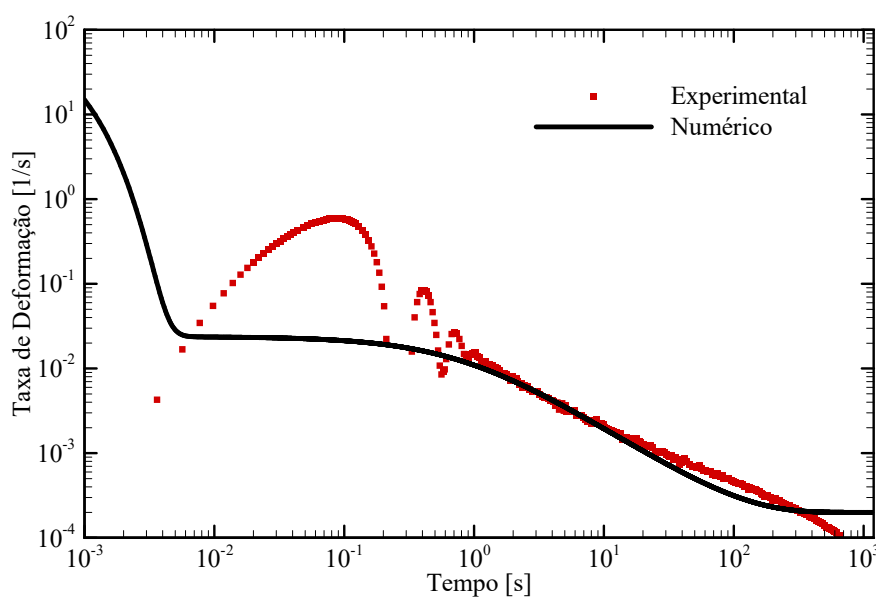
Devido ao processo de regularização utilizado, mesmo quando são impostos patamares de tensão de cisalhamento inferiores à TLE estática, uma taxa de deformação de equilíbrio não nula será encontrada. Para que isso não ocorresse, seria necessário que o valor de η_0 tendesse ao infinito na curva de escoamento ajustada, o que anularia o processo de regularização. Portanto, mostra-se que para tensões de cisalhamento inferiores à TLE, o modelo matemático não é capaz de prever a redução da taxa de deformação tendendo a zero.

Uma maneira de verificar o comportamento do modelo matemático assumindo que não houvesse TLE é admitindo que a viscosidade estrutural pode se reestruturar até valores muito elevados. Esse caso foi simulado com parâmetros arbitrados para a viscosidade estrutural, no qual se permitiu a variação iniciando-se em η_0 a partir da curva de escoamento e admitindo

que o equilíbrio seria de 10^4 Pa. Além disso, arbitrou-se o tempo característico como sendo de 1000 s. Os demais parâmetros foram mantidos os mesmos para a simulação da Figura 6.28. O resultado da evolução da taxa de deformação em função do tempo para esse teste, comparado com o teste de fluência à tensão de cisalhamento de 2 Pa é apresentado na Figura 6.29.

Pode-se observar inicialmente o pico de taxa de deformação devido à elasticidade, e o decréscimo com o tempo similarmente ao resultado experimental. Ainda assim, nota-se que uma taxa de deformação de equilíbrio não nula é obtida, devido à presença da viscosidade estrutural de equilíbrio não ser alta o suficiente. Possivelmente, a única maneira de se obter a taxa de deformação tendendo a zero para o modelo seria justamente sem utilizar regularizações.

Figura 6.29 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para o teste de fluência do fluido de perfuração a 25°C com tensão de cisalhamento de 2 Pa considerando que o material pode se estruturar até $\eta_v = 10^4$ Pa.



Fonte: Autor.

6.2.5 Síntese dos Resultados Para o Fluido de Perfuração

As respostas do fluido de perfuração para os diferentes testes se mostraram mais facilmente previsíveis do que as da laponita. Para os testes de reinício por taxa de deformação e curva de escoamento não foram observados indícios de bandas de cisalhamento para todas as taxas de deformação avaliadas. Os resultados experimentais de reinício de escoamento por taxa de deformação apresentaram comportamento inicial proveniente do descontrolado do reômetro. Ao examinar a resposta do modelo matemático e compará-la aos experimentos, observou-se

boa capacidade reprodutiva do modelo para a região de predominância elástica, tanto qualitativamente, quanto quantitativamente, para todas as taxas de deformação. Após o pico de tensão de cisalhamento, as mesmas diferenças observadas na laponita entre experimento e modelo foram verificadas, i.e., decaimento brusco da tensão de cisalhamento no modelo, enquanto que a tensão de cisalhamento relaxa gradativamente no experimento.

Considerando-se η_0 e γ_c como propriedades do material (ou seja, valores únicos para os diferentes patamares de taxa de deformação, devido aos patamares serem próximos), os tempos de pico de tensão de cisalhamento foram bem representados, bem como o pico de tensão de cisalhamento para as taxas de deformação mais altas avaliadas. Para a taxa de deformação de 1 s^{-1} houve a maior diferença, por conta do valor de η_0 ajustado para esse teste ser o mais distante do utilizado em comum para todas as taxas. Os testes de reinício de escoamento por patamares de taxa de deformação auxiliam a validação do modelo matemático.

Ao se impor patamares sucessivos de taxa de deformação, demonstrou-se que o modelo matemático é capaz de reproduzir picos de tensão de cisalhamento quando uma taxa mais alta do que a atual é imposta. Além disso, ao se reduzir a taxa de deformação, o modelo também captura o vale de tensão de cisalhamento. Ambos são justificados através da evolução da viscosidade estrutural do material e sua dependência temporal.

O módulo elástico foi mensurado a partir do teste oscilatório e mantido constante para os testes de reinício de escoamento, demonstrando que essa hipótese é capaz de representar os resultados experimentais avaliados. O teste oscilatório culminou em patamares para G' e G'' , indicando que o material se estruturou completamente em torno de 4000 s. Ao comparar a resposta do modelo matemático aos experimentos para esse teste, concluiu-se que a evolução do módulo de armazenamento é bastante similar, tanto qualitativa quanto quantitativamente. Entretanto, para o módulo de dissipação houve diferenças significativas que podem ser fruto da característica de sólido viscoelástico do modelo constitutivo empregado.

Comparando-se a simulação numérica aos resultados experimentais para os testes de fluência, encontrou-se concordância para o crescimento da taxa de deformação em função do tempo para as tensões de cisalhamento superiores à TLE estática validando também o modelo para esse caso. Entretanto, para patamares abaixo desse valor, o modelo não é capaz de atingir o repouso.

6.3 Síntese do Capítulo

Nesse capítulo foram apresentados três tipos de ensaios reométricos (patamares de taxa de deformação, testes de fluência e testes oscilatórios) para os dois fluidos testados (fluido de perfuração e laponita).

A amostra de laponita não apresentou o comportamento esperado (isto é, reestruturação completa do material em tempos observáveis e escoamento uniforme). Para testes de reinício de escoamento por patamares de taxa de deformação houve a ocorrência de bandas de cisalhamento, o que dificultou a análise e predição dos resultados. O modelo matemático não prevê tais não-homogeneidades, sendo apenas capaz de captar o resultado até o regime permanente. Entretanto, o modelo matemático previu coerentemente o resultado experimental até o pico de tensão de cisalhamento (região de predominância elástica). Apenas uma taxa de deformação foi testada para a laponita, devido às dificuldades encontradas com esse material. Dentre as abordagens utilizadas para ajuste do modelo matemático, demonstrou-se que o ajuste de G_0 a partir do teste oscilatório e mantido constante é adequado.

Para testes oscilatórios de reestruturação do material, o equilíbrio não foi atingido para todos os protocolos testados com a laponita. Dessa maneira, o resultado experimental não obedece a premissa do modelo matemático, e não pôde ser simulado. Apesar de diversos trabalhos na literatura apresentarem resultados similares, a discussão física que explique esse comportamento não é explorada a fundo. Uma possível justificativa é de que a reconstrução do material ocorre durante tempos que não são observáveis experimentalmente, o que também pode estar relacionado à evolução da amostra.

Para os testes de fluência com a laponita os experimentos também não atingiram o equilíbrio, porém verificou-se a diferença entre TLE estática e dinâmica, e a simulação numérica foi capaz de validar o modelo matemático, ao menos qualitativamente.

Para o fluido de perfuração, o comportamento foi mais próximo do esperado, pois não foram observadas bandas de cisalhamento e para todos os testes o equilíbrio foi encontrado. A simulação numérica demonstrou que o modelo matemático é capaz de capturar os efeitos do reinício de escoamento para diferentes patamares de taxa de deformação considerando os mesmos parâmetros ajustados, o que auxilia a validação do modelo matemático. O modelo matemático foi capaz de representar o teste oscilatório, ao verificar a evolução dos módulos de armazenamento e dissipação (com a limitação de previsão de G''). Além disso, o efeito

avalanche foi observado nos testes de fluência, cuja limitação do modelo matemático foram ensaios abaixo da TLE estática.

Algumas limitações e possíveis melhorias no modelo matemático observadas foram que possivelmente o análogo mecânico empregado não seja o ótimo para representar materiais elasto-viscoplásticos dependentes do tempo. A busca por um análogo (ou um modelo matemático completo) que represente bem todos os tipos de testes reométricos para esse tipo de material existe há décadas, e aparenta estar distante do fim. Ao se trabalhar com modelo de sólido viscoelástico, observou-se como tendência em todos os experimentos a boa adequação do modelo aos resultados experimentais nas regiões de predominância elástica, porém o distanciamento nas regiões de predominância viscosa. Dessa maneira, é possível que a posterior combinação desse análogo mecânico com outros componentes viscosos possa ser capaz de melhorar a resposta de modelos matemáticos.

7 CONCLUSÕES

O reinício do escoamento de materiais dependentes do tempo é uma área de amplo estudo no âmbito da indústria petrolífera (e da reologia em geral) devido aos riscos destas operações. Uma maneira de prever as pressões de reinício de escoamento e o comportamento dos materiais em diferentes situações é através de modelagem matemática, que é complexa devido aos comportamentos elasto-viscoplásticos dependentes do tempo do material.

Neste trabalho, uma revisão da literatura sobre abordagens de modelagem de tixotropia e dependência temporal, bem como de equações constitutivas para fluidos não newtonianos foi realizada. Esta revisão buscou apresentar os avanços e dificuldades na modelagem do comportamento destes materiais. A partir da revisão, observou-se que a modelagem não é capaz, até os dias de hoje, de representar todos os fenômenos envolvidos nos experimentos reométricos em um único modelo. Ainda, a calibração dos parâmetros dos modelos existentes é uma barreira às suas aplicações devido ao número de parâmetros e dificuldade de mensurá-los.

Neste contexto, propôs-se o desenvolvimento de um modelo matemático para materiais dependentes do tempo reversíveis (tixotrópicos) e o ajuste de seus parâmetros a partir de dados reológicos. Com esta abordagem, buscou-se uma melhor compreensão do comportamento do material e o avanço na representação do comportamento dos materiais. O trabalho compreendeu tanto o desenvolvimento de metodologias experimentais, formulação de fluido, execução de testes reométricos e interpretação desses, bem como o desenvolvimento do modelo matemático, solução numérica, ajuste do modelo matemático a partir dos experimentos e realização de simulações numéricas para comparar os resultados aos experimentais.

Apesar de se tratar de modelo baseado na interpretação microestrutural indireta da evolução das propriedades do material, não utiliza parâmetros estruturais. A evolução das propriedades é regida a partir do seu distanciamento do equilíbrio. Além disso, buscaram-se embasamentos físicos que fortalecessem a definição do modelo matemático, de modo que os parâmetros pudessem ser ajustados a partir de ensaios reométricos.

Dois fluidos de trabalho foram empregados: suspensão de laponita e fluido de perfuração, ambos com comportamento elasto-viscoplástico e dependência temporal. Os procedimentos matemáticos, computacionais e experimentais necessários para execução do trabalho foram realizados no CERNN/UTFPR.

A execução dos ensaios reométricos necessitou o uso de dois reômetros diferentes: Anton Paar MCR 702 TD e TA DHR3. Essa distinção ocorreu devido aos diversos problemas referentes ao compressor de ar do reômetro da Anton Paar, que apresentou defeitos recorrentes e inviabilizou o estudo do fluido de perfuração nesse equipamento. Apesar do reômetro TA DHR3 não apresentar controle tão refinado quanto o da Anton Paar, resultados reométricos satisfatórios puderam ser obtidos.

Três tipos de testes experimentais foram executados, para os dois fluidos: patamares de taxa de deformação, utilizados para a construção da curva de escoamento e ensaios de reinício de escoamento; testes oscilatórios à baixa amplitude de deformação, para a observação da reestruturação do material e patamares de tensão de cisalhamento, para testes de fluência. A partir desses testes, foram ajustados os diferentes parâmetros do modelo matemático para cada caso e simulações numéricas foram conduzidas, comparando-se a resposta entre o modelo matemático e o ensaio experimental.

As principais conclusões do trabalho foram:

- i. As variações nas propriedades da amostra de laponita são mais acentuadas durante os primeiros nove dias a partir da formulação;
- ii. O tempo de repouso é diretamente proporcional à tensão de cisalhamento de pico para testes de reinício de escoamento com taxa de deformação;
- iii. Para baixas taxas de deformação, a amostra de laponita não atinge o regime permanente durante todo o tempo de testes avaliado, possivelmente por conta da ocorrência de bandas de cisalhamento;
- iv. Testes oscilatórios para a laponita não atingem o regime permanente durante todo o tempo de testes avaliado: o módulo de armazenamento cresce ininterruptamente;
- v. A TLE estática é superior à dinâmica para a laponita e possivelmente para o fluido de perfuração, devido à reestruturação do material.
- vi. O modelo matemático é capaz de representar qualitativa e quantitativamente o ensaio reométrico de reinício de escoamento por patamares de taxa de deformação para ambos os fluidos, até a região do pico de tensão de cisalhamento;
- vii. Após o pico de tensão de cisalhamento o modelo matemático difere da resposta experimental significativamente, podendo indicar a necessidade de análogo mecânico, equações de evolução diferentes ou mesmo que a hipótese de único tempo característico não é razoável;

- viii. A definição de η_0 como valor único para as diferentes taxas de deformação resulta em bons resultados para as taxas de deformação mais altas avaliadas com o fluido de perfuração, auxiliando na validação do modelo matemático;
- ix. A definição de γ_c como valor único para as diferentes taxas de deformação é recomendada para valores próximos de taxas de deformação;
- x. O valor de G_0 definido a partir do teste oscilatório se apresentou como a melhor alternativa dentre as avaliadas, para ambos os fluidos;
- xi. A consideração de módulo de elasticidade constante não prejudica as simulações numéricas;
- xii. O modelo matemático é capaz de prever qualitativamente a destruição e reconstrução da estrutura para patamares sucessivos de taxa de deformação;
- xiii. O modelo matemático é capaz de prever qualitativa e quantitativamente a reestruturação do material a partir de teste oscilatório considerando o módulo de armazenamento, porém não prevê com precisão o módulo de dissipação para o fluido de perfuração;
- xiv. O efeito avalanche é capturado pelo modelo matemático e a simulação numérica de testes de fluência é condizente qualitativamente com o comportamento experimental para ambos os fluidos, validando também o modelo;
- xv. Patamares de tensão de cisalhamento abaixo da TLE dinâmica são uma limitação do modelo matemático, não sendo capaz de prever a evolução da taxa de deformação com precisão, devido à regularização utilizada.

7.1 Principais Dificuldades e Sugestões para Trabalhos Futuros

Durante o decorrer do trabalho, diversas dificuldades foram encontradas. Algumas foram superadas, outras serviram para mostrar a complexidade do tema em estudo e que há um longo caminho a ser traçado antes que o tema se esgote e seja completamente solucionado.

Uma das grandes dificuldades foi com relação aos experimentos reométricos. Tanto os equipamentos em si, como o compressor de ar do reômetro da Anton Paar que causou semanas (até meses) intercaladas de interrupção de testes, quanto em relação às respostas encontradas para os materiais. Como exemplo, a amostra de laponita apresentou as bandas de cisalhamento, tema até então desconhecido para o grupo, e também não atingiu estado de equilíbrio para testes oscilatórios.

Buscando usar outro material para testar a resposta do modelo matemático, antes de se chegar ao fluido de perfuração, foram testados diversos outros materiais que sequer foram mencionados nesse documento final: formulações de laponita com 2,0, 3,5 e 5% em massa, formuladas com água destilada e água de torneira para verificar se havia alguma influência no comportamento, além de três cremes dentais diferentes (Close-up triple, Close-up liquid fresh e Tandy).

Ao fazer a transição da laponita para o fluido de perfuração, e concomitantemente de reômetros, foi complexa a definição de novas metodologias. Inclusive, foi necessária a utilização de outra geometria, que apresentou dificuldades logo no início dos testes reométricos por conta da definição do espaçamento entre placas.

À parte dos experimentos reométricos, o desenvolvimento do modelo matemático e definição dos melhores ajustes para os seus parâmetros também se mostraram como desafios. A interpretação física do modelo e a busca por ajustes que não fossem apenas matemáticos, mas de fato representassem os fenômenos ensaiados foi distante da trivialidade. Diversas abordagens e hipóteses também não chegaram ao documento final, e apesar dessas dificuldades, pode-se dizer que foram necessárias para o desenvolvimento do trabalho.

Como sugestões para trabalhos futuros, podem-se mencionar:

- (a) Buscar compreender melhor a transição entre o comportamento predominantemente elástico e viscoso, para tentar encontrar qual o melhor análogo mecânico que represente todo o comportamento dos materiais dependentes do tempo;
- (b) Encontrar maneiras de modelar as bandas de cisalhamento e incorporar esse conceito nos modelos matemáticos;
- (c) Definir equações de evolução para as propriedades que, juntamente com o análogo mecânico, possam representar o fluido;
- (d) Executar todos os testes reométricos para os diferentes fluidos no mesmo equipamento, com as mesmas condições;
- (e) Expandir a modelagem matemática para materiais dependentes do tempo irreversíveis como o petróleo parafínico.

7.2 Trabalhos Expostos em Conferências

Durante o desenvolvimento da dissertação, o autor participou de três conferências da área, apresentando os seguintes trabalhos:

1. Kroetz FM, Santos TGM, Negrão COR (2018) A Review on Constitutive Equations for Gelled Waxy Crude Oil Modeling – ENCIT, Águas de Lindóia – SP, Brasil.
2. Kroetz FM, Santos TGM, Negrão COR (2019) A Thixotropic Mathematical Model Fit to Predict the Flow Start-up of Drilling Fluids – ENAHPE, Serra Negra – SP – Brasil.
3. Kroetz FM, Santos TGM, Negrão COR (2019) Constitutive Relation for Thixotropic Fluids Calibrated to a Laponite Solution – COBEM, Uberlândia – MG – Brasil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abedi B, Mendes R, de Souza Mendes PR (2019a) Startup flow of yield-stress non-thixotropic and thixotropic materials in a tube. *J Pet Sci Eng* 174:437–445.
- Abedi B, Mendes R, de Souza Mendes PR (2019b) Startup flow of yield-stress non-thixotropic and thixotropic materials in a tube. *J Pet Sci Eng* 174:437–445.
- Abou B, Bonn D, Meunier J (2003) Nonlinear rheology of Laponite suspensions under an external drive. doi: 10.1122/1.1574022
- Agoda-Tandjawa G, Dieudé-Fauvel E, Baudez JC (2016) Water dynamics and time-dependent structural changes of aqueous dispersions of Laponite: Linking water activity and rheology. *Appl Clay Sci* 132–133:528–534.
- Aiyejina A, Chakrabarti DP, Pilgrim A, Sastry MKS (2011) Wax formation in oil pipelines: A critical review. *Int J Multiph Flow* 37:671–694.
- Andrade DEV, Fernandes RR, Santos TGM, Ceccon EV, da Cruz ACB, Franco AT, Negrão COR (2016) Curve-fitting equation for prediction of the start-up stress overshoot of an oil-based drilling fluid. *J Pet Sci Eng* 146:902–908.
- Andrade DE V., da Cruz ACB, Franco AT, Negrão COR (2015) Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils. *Rheol Acta* 54:149–157.
- Andrade DE V (2017) Influência do Histórico Térmico na Morfologia de Cristais de Parafina e nas Características Reológicas de Óleos Parafínicos em Baixas Temperaturas. UTFPR
- ANP (2019) Dados abertos da Agência Nacional do Petróleo. <<http://www.anp.gov.br/arquivos/publicacoes/boletins-anp/producao/2019-05-boletim.pdf>>. Acessado em:1/10/2018.
- Apostolidis AJ, Armstrong MJ, Beris AN (2015) Modeling of human blood rheology in transient shear flows. *J Rheol (N Y N Y)* 59:275–298.
- Armstrong MJ, Beris AN, Rogers SA, Wagner NJ (2016) Dynamic shear rheology of a thixotropic suspension: Comparison of an improved structure-based model with large amplitude oscillatory shear experiments. *J Rheol (N Y N Y)* 60:433–450.
- Au PI, Hassan S, Liu J, Leong YK (2015) Behaviour of laponite gels: Rheology, ageing, pH effect

- and phase state in the presence of dispersant. *Chem Eng Res Des* 101:65–73.
- Azikri De Deus HP, Negrão COR, Franco AT (2016) The modified Jeffreys model approach for elasto-viscoplastic thixotropic substances. *Phys Lett Sect A Gen At Solid State Phys* 380:585–595.
- Bai C, Zhang J (2013) Effect of carbon number distribution of wax on the yield stress of waxy oil gels. *Ind Eng Chem Res* 52:2732–2739.
- Barnes HA (1997) Thixotropy—a review. *J Nonnewton Fluid Mech* 70:1–33.
- Bautista F, De Santos JM, Puig JE, Manero O (1999) Understanding thixotropic and antithixotropic behavior of viscoelastic micellar solutions and liquid crystalline dispersions. I. The model. *J Nonnewton Fluid Mech* 80:93–113.
- Bergman TL, Lavine AS, Incropera FP, Dewitt DP (2011) *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*, Sétima Edi.
- Bird RB, Armstrong RC, Hassager O (1987) *Dynamics of Polymeric Liquids*, 2nd edn.
- Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN (2002) *Transport Phenomena*, Segunda Ed. John Wiley & Sons, New York.
- Bjørkevoll KS, Rommetveit R, Aas B, Gjeraldstveit H, Merlo A (2003) Transient gel breaking model for critical wells applications with field data verification. *SPE/IADC Drill Conf* 1–8.
- Blackwell BC, Ewoldt RH (2014) A simple thixotropic–viscoelastic constitutive model produces unique signatures in large-amplitude oscillatory shear (LAOS). *J Nonnewton Fluid Mech* 208–209:27–41.
- Bonacci F, Chateau X, Furst EM, Fusier J, Goyon J, Lemaître A (2020) Contact and macroscopic ageing in colloidal suspensions. *Nat Mater* 8.
- Carbono AJJ (2005) *Otimização da Disposição de Linhas de Ancoragem Utilizando Algoritmos Genéticos*. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
- Cawkwell MG, Charles ME (1987) An improved model for start-up of pipelines containing gelled crude oil. *J Pipelines* 7:41–52.
- Cedro RR (2014) A estratégia do pré-sal como política de desenvolvimento nacional. 105–117.
- Chala GT, Sulaiman SA, Japper-Jaafar A (2018) Flow start-up and transportation of waxy crude

- oil in pipelines-A review. *J Nonnewton Fluid Mech* 251:69–87.
- Chala GT, Sulaiman SA, Japper-Jaafar A, Abdullah WAKW (2015) Effects of cooling regime on the formation of voids in statically cooled waxy crude oil. *Int J Multiph Flow* 77:187–195.
- Chang C, Nguyen QD, Rønningsen HP (1999) Isothermal start-up of pipeline transporting waxy crude oil. *J Nonnewton Fluid Mech* 87:127–154.
- Cheng DC-H, Evans F (1965) Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids. *Br J Appl Phys* 16:1599–1617.
- Chhabra RP, Richardson JF (2008) *Non-Newtonian Flow and Applied Rheology*, 2nd Editio. IChemE
- Collyer AA (1974) Time dependent fluids. *Phys Educ* 9:010.
- Coussot P (2014) *Rheophysics*.
- Coussot P, Tabuteau H, Chateau X, Tocquer L, Ovarlez G (2006) Aging and solid or liquid behavior in pastes. *J Rheol* 50:975–994.
- Davidson MR, Nguyen QD, Chang C, Rønningsen HP (2004) A model for restart of a pipeline with compressible gelled waxy crude oil. *J Nonnewton Fluid Mech* 123:269–280.
- Davidson MR, Nguyen QD, Rønningsen HP (2007) Restart model for a multi-plug gelled waxy oil pipeline. *J Pet Sci Eng* 59:1–16.
- Dávila JL, d'Ávila MA (2017) Laponite as a rheology modifier of alginate solutions: Physical gelation and aging evolution. *Carbohydr Polym* 157:1–8.
- De Kee D, Code RK, Turcotte G (1983) Flow Properties of Time-Dependent Foodstuffs. *J Rheol* 27:581–604.
- de Souza Mendes PR (2009) Modeling the thixotropic behavior of structured fluids. *J Nonnewton Fluid Mech* 164:66–75.
- de Souza Mendes PR (2011) Thixotropic elasto-viscoplastic model for structured fluids. *Soft Matter* 7:2471.
- de Souza Mendes PR, Abedi B, Thompson RL (2018) Constructing a thixotropy model from rheological experiments. *J Nonnewton Fluid Mech* 261:1–8.
- de Souza Mendes PR, Thompson RL (2013) A unified approach to model elasto-viscoplastic

- thixotropic yield-stress materials and apparent yield-stress fluids. *Rheol Acta* 52:673–694.
- de Souza Mendes PR, Thompson RL (2012) A critical overview of elasto-viscoplastic thixotropic modeling. *J Nonnewton Fluid Mech* 187–188:8–15.
- Dimitriou CJ, Mckinley GH (2011) Rheo-PIV Analysis of the Yielding and Flow of Model Waxy Crude Oils. *Energy & Fuels* 25:3040–3052.
- Dimitriou CJ, McKinley GH (2014) A comprehensive constitutive law for waxy crude oil: a thixotropic yield stress fluid. *Soft Matter* 10:6619–6644.
- DPS (2009) Diário do Pré-Sal. <<https://diariodopresal.files.wordpress.com/2009/01/plataformas-sistema-de-producao-peq.jpg>>. Acessado em:3/10/2018.
- Dullaert K, Mewis J (2005) Thixotropy: Build-up and breakdown curves during flow. *J Rheol (N Y N Y)* 49:1213–1230.
- Dullaert K, Mewis J (2006) A structural kinetics model for thixotropy. *J Nonnewton Fluid Mech* 139:21–30.
- El-Gendy H, Alcoutlabi M, Jemmett M, Deo M, Magda J, Venkatesan R, Montesi A (2012) The Propagation of Pressure in a Gelled Waxy Oil Pipeline as Studied by Particle Imaging Velocimetry. *Environ Energy Eng* 58:302–311.
- Farina A, Fasano A (1997) Flow characteristics of waxy crude oils in laboratory experimental loops. *Math Comput Model* 25:75–86.
- Fernandes RR, Andrade DEV, Franco AT, Negrão COR (2016) Correlation between the gel-liquid transition stress and the storage modulus of an oil-based drilling fluid. *J Nonnewton Fluid Mech* 231:6–10.
- Fernandes RR, Andrade DEV, Franco AT, Negrão COR (2017) Influence of pre-shearing on rheometric measurements of an oil-based drilling fluid. *Rheol Acta* 56:743–752.
- Ferziger JH, Peric M (2002) *Computational Methods for fluid Dynamics*, Terceira E. Springer
- Fredrickson AG (1970) A model for the thixotropy of suspensions. *AIChE J* 16:436–441.
- Freitas AGB de, Santana CR, Silva R da P, Silva GF da (2007) Investigação das facilidades e métodos utilizados atualmente no processamento primário de petróleo em campos onshore e offshore. 1–8.

- Galindo-Rosales FJ, Rubio-Hernández FJ (2006) Structural breakdown and build-up in bentonite dispersions. *Appl Clay Sci* 33:109–115.
- Geri M, Venkatesan R, Sambath K, McKinley GH (2017) Thermokinematic memory and the thixotropic elasto-viscoplasticity of waxy crude oils. *J Rheol* 61:427–454.
- Hou L, Zhang J (2010) A study on creep behavior of gelled daqing crude oil. *Pet Sci Technol* 28:690–699.
- Houska M (1981) *Engineering Aspects of the Rheology of Thixotropic Liquids*. Czech Technical University of Prague
- Huang S, Lu C (2005) Characterization of the time-dependent nonlinear viscoelastic of a LDPE melt using a simple thixotropy model. *Acta Mech Sin Xuebao* 21:330–335.
- Joshi YM, Reddy GRK, Kulkarni AL, Kumar N, Chhabra RP (2008) Rheological behaviour of aqueous suspensions of laponite : new insights into the ageing phenomena. *Proc R Soc* 469–489.
- Kané M, Djabourov M, Volle JL (2004) Rheology and structure of waxy crude oils in quiescent and under shearing conditions. *Fuel* 83:1591–1605.
- Kreyszig E (2011) *Advanced Engineering Mathematics*, 10th edn.
- Kumar L, Paso K, Sjöblom J (2015) Numerical study of flow restart in the pipeline filled with weakly compressible waxy crude oil in non-isothermal condition. *J Nonnewton Fluid Mech* 223:9–19.
- Kumar L, Skjæraasen O, Hald K, Paso K, Sjöblom J (2016) Nonlinear rheology and pressure wave propagation in a thixotropic elasto-viscoplastic fluids, in the context of flow restart. *J Nonnewton Fluid Mech* 231:11–25.
- Labanda J, Llorens J (2004) Rheology of Laponite colloidal dispersions modified by sodium polyacrylates. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 249:127–129.
- Labanda J, Llorens J (2008) Effect of aging time on the rheology of Laponite dispersions. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 329:1–6.
- Labanda J, Llorens J (2005) Influence of sodium polyacrylate on the rheology of aqueous Laponite dispersions. *J Colloid Interface Sci* 289:86–93.
- Larson RG (2015) Constitutive equations for thixotropic fluids. *J Rheol* 59:595–611.

- Larson RG (1988) Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions: Butterworths Series in Chemical Engineering. 380.
- Larson RG, Wei Y (2019) A Review of Thixotropy and its Rheological Modeling. doi: 10.1122/1.5055031
- Lee HS, Singh P, Thomason WH, Fogler HS (2008) Waxy oil gel breaking mechanisms: Adhesive versus cohesive failure. *Energy and Fuels* 22:480–487.
- Lin M, Li C, Yang F, Ma Y (2011) Isothermal structure development of Qinghai waxy crude oil after static and dynamic cooling. *J Pet Sci Eng* 77:351–358.
- Lindfield GR, Penny JE. (2012) Numerical Methods Using MATLAB. Academic Press Elsevier
- Livescu S (2012) Mathematical modeling of thixotropic drilling mud and crude oil flow in wells and pipelines-A review. *J Pet Sci Eng* 98–99:174–184.
- Macosko CW (1994) Rheology: Principles, Measurements and Applications, Primeira E.
- Marchesini FH, Alicke AA, de Souza Mendes PR, Ziglio CM (2012) Rheological characterization of waxy crude oils: Sample preparation. *Energy & Fuels* 26:2566–2577.
- Martin C, Pignon F, Piau JM, Magnin A, Lindner P, Cabane B (2002) Dissociation of thixotropic clay gels. *Phys Rev E - Stat Physics, Plasmas, Fluids, Relat Interdiscip Top* 66:1–11.
- Martínez-Palou R, Mosqueira M de L, Zapata-Rendón B, Mar-Juárez E, Bernal-Huicochea C, de la Cruz Clavel-López J, Aburto J (2011) Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. *J Pet Sci Eng* 75:274–282.
- Mendes R (2015) Rheological behavior and modeling of waxy crude oils in transient flows.
- Mendes R, Vinay G, Ovarlez G, Coussot P (2015) Modeling the rheological behavior of waxy crude oils as a function of flow and temperature history. *J Rheol* 59:703–732.
- Mewis J (1979) Thixotropy - a general review. *J Nonnewton Fluid Mech* 6:1–20.
- Moisés GVL, Alencar LS, Naccache MF, Frigaard IA (2018) The influence of thixotropy in start-up flow of yield stress fluids in a pipe. *J Pet Sci Eng* 171:794–807.
- Møller PCF, Rodts S, Michels MAJ, Bonn D (2008) Shear banding and yield stress in soft glassy materials. *Phys Rev E - Stat Nonlinear, Soft Matter Phys* 77:1–5.
- Mourchid A, Lécolier E, Van Damme H, Levitz P (1998) On Viscoelastic, Birefringent, and

- Swelling Properties of Laponite Clay Suspensions: Revisited Phase Diagram. *Langmuir* 14:4718–4723.
- Mujumdar A, Beris AN, Metzner AB (2002) Transient phenomena in thixotropic systems. *J Nonnewton Fluid Mech* 102:157–178.
- Oh K, Jemmett M, Deo M (2009) Yield behavior of gelled waxy oil: Effect of stress application in creep ranges. *Ind Eng Chem Res* 48:8950–8953.
- Oishi CM, Martins FP, Thompson RL (2017) The “avalanche effect” of an elasto-viscoplastic thixotropic material on an inclined plane. *J Nonnewton Fluid Mech* 247:165–177.
- Oppong FK, Coussot P, De Bruyn JR (2008) Gelation on the microscopic scale. *Phys Rev E - Stat Nonlinear, Soft Matter Phys* 78:1–10.
- Ovarlez G, Coussot P (2007) Physical age of soft-jammed systems. *Phys Rev E - Stat Nonlinear, Soft Matter Phys* 76:1–7.
- Papanastasiou TC (1987) Flows of Materials with Yield. *J Rheol* 31:385–404.
- Petrellis NC, Flumerfelt RW (1973) Rheological Behaviour of Shear Degradable Oils: Kinetic and Equilibrium Properties. *Can J Chem Eng* 151:291–301.
- Pignon F, Magnin A, Piau J (1996a) Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum: Identification of flow regimes and rheometric consequences. *J Rheol* 40:573–587.
- Pignon F, Magnin A, Piau J (1996b) Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum: Identification of flow regimes and rheometric consequences. *J Rheol* 40:573–587.
- Pilavtepe M, Recktenwald SM, Schuhmann R, Emmerich K, Willenbacher N (2018) Macro- and microscale structure formation and aging in different arrested states of Laponite dispersions. *J Rheol* 62:593–605.
- Pinto Silva TAB, de Deus HPA, Ribeiro Negrão CO (2015) A Numerical Approach on New Constitutive Model for Thixotropic Substances. *Appl Mech Mater* 751:95–101.
- Ragouilliaux A, Herzhaft B, Bertrand F, Coussot P (2006) Flow instability and shear localization in a drilling mud. *Rheol Acta* 46:261–271.
- Ritter RA, Govier GW (1970) The Development and Evaluation of a Theory of Thixotropic Behavior. *Can J Chem Eng* 48:505–513.

- Rønningsen HP (1992) Rheological Behavior of Gelled, Waxy North Sea Crude Oils. *J Pet Sci Eng* 7:177–213.
- Rosso N (2014) Análise experimental do reinício do escoamento de petróleo parafínico em tubulações. 130.
- Runesson K (2006) *Constitutive Modeling of Engineering Materials - Theory and Computation*, 7th edn.
- Santos TGM, Negrão COR (2017) A new constitutive model for time-dependent fluids.
- Sestak J, Charles ME, Cawkwell MG, Houska M (1987) Start-up of geled crude oil pipelines. *J Pipelines* 6:15–24.
- Skadsem HJ, Leulseged A, Cayeux E (2019) Measurement of drilling fluid rheology and modeling of thixotropic behavior. *Appl Rheol* 29:1–11.
- Souza Mendes PR, Dutra ESS (2004) Viscosity function for yield-stress liquids. *Appl Rheol* 14:296–302.
- Tanaka H, Meunier J, Bonn D (2004) Nonergodic states of charged colloidal suspensions: Repulsive and attractive glasses and gels. 1–6.
- Tarcha BA, Forte BPP, Soares EJ, Thompson RL (2014) the Elasto-Viscoplastic-Time-Dependent Nature of Waxy Crude Oils. 13:16–19.
- Tehrani A (2008) Thixotropy in Water-Based Drilling Fluids.
- Teng H, Zhang J (2013) A new thixotropic model for waxy crude. *Rheol Acta* 52:903–911.
- Venkatesan R, Nagarajan NR, Paso K, Yi YB, Sastry AM, Fogler HS (2005) The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions. *Chem Eng Sci* 60:3587–3598.
- Venkatesan R, Östlund JA, Chawla H, Wattana P, Nydén M, Fogler HS (2003) The effect of Asphaltenes on the Gelation of Waxy Oils. *Energy and Fuels* 17:1630–1640.
- Visintin RFG, Lapasin R, Vignati E, D'Antona P, Lockhart TP (2005) Rheological Behavior and Structural Interpretation of Waxy Crude Oil Gels. *Langmuir* 21:6240–6249.
- Visintin RFG, Lockhart TP, Lapasin R, D'Antona P (2008) Structure of waxy crude oil emulsion gels. *J Nonnewton Fluid Mech* 149:34–39.
- Wachs A, Vinay G, Frigaard I (2009) A 1.5D numerical model for the start up of weakly

- compressible flow of a viscoplastic and thixotropic fluid in pipelines. *J Nonnewton Fluid Mech* 159:81–94.
- Wardhaugh LT, Boger D V. (1991) Flow characteristics of waxy crude oils: Application to pipeline design. *AIChE J* 37:871–885.
- Wei Y, Solomon MJ, Larson RG (2018) A multimode structural kinetics constitutive equation for the transient rheology of thixotropic elasto-viscoplastic fluids. *J Rheol* 62:321–342.
- Wei Y, Solomon MJ, Larson RG (2016) Quantitative nonlinear thixotropic model with stretched exponential response in transient shear flows. *J Rheol* 60:1301–1315.
- Wei Y, Solomon MJ, Larson RG (2019) Time-dependent shear rate inhomogeneities and shear bands in a thixotropic yield-stress fluid under transient shear. *Soft Matter*. doi: 10.1039/c9sm00902g
- Werner B, Myrseth V, Saasen A (2017) Viscoelastic properties of drilling fluids and their influence on cuttings transport. *J Pet Sci Eng* 156:845–851.
- Zhao Y, Kumar L, Paso K, Ali H, Safieva J, Sjöblom J (2012) Gelation and breakage behavior of model wax-oil systems: Rheological properties and model development. *Ind Eng Chem Res* 51:8123–8133.
- Zílio EL, Pinto UB (2002) Identification and distribution of the main groups of components present in brazilian crude oils. *Bol Técnico da PETROBRAS* 45:21–25.

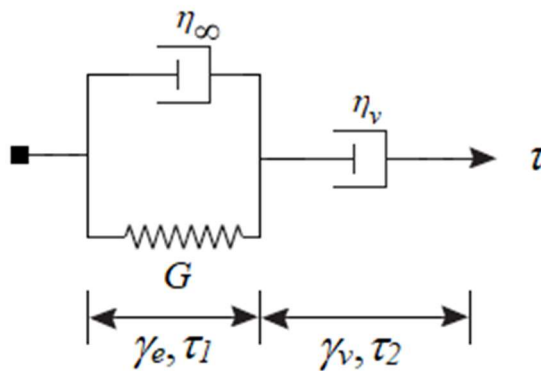
APÊNDICE A – Deduções da Equação Constitutiva e de Evolução para Módulos de Armazenamento e Dissipação

Nesse apêndice são apresentadas as deduções de equações utilizadas no decorrer da dissertação. A equação constitutiva a partir do análogo mecânico de Jeffreys modificado é deduzida, bem como as equações de evolução temporal para os módulos de armazenamento e dissipação.

A.1 Dedução da Equação Constitutiva

Para dedução da equação constitutiva, o análogo mecânico será recuperado com alguns detalhes, sendo apresentado na Figura A.1, em que γ_e é a deformação elástica, correspondente ao modelo de Kelvin-Voigt e τ_1 a tensão de cisalhamento desse modelo. Além disso, γ_v é a deformação viscosa, correspondente a η_v e τ_2 a tensão de cisalhamento correspondente a essa viscosidade.

Figura A.1 - Análogo mecânico do modelo de Jeffreys modificado com definição das tensões e deformações parciais.



Fonte: Autor.

Como nessa figura o análogo de Kelvin-Voigt está em série com o amortecedor, tem-se as seguintes relações:

$$\tau = \tau_1 = \tau_2 \quad (\text{A.1})$$

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v \quad (\text{A.2})$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v \quad (\text{A.3})$$

Trabalhando-se com τ_1 , tem-se:

$$\tau_1 = \tau_G + \tau_{\eta_\infty} \quad (\text{A.4})$$

em que τ_G é a tensão de cisalhamento correspondente à mola e τ_{η_∞} a correspondente à viscosidade η_∞ .

Expandindo-se os termos da Eq. (A.4), obtém-se:

$$\tau_1 = G\gamma_e + \eta_\infty\dot{\gamma}_e \quad (\text{A.5})$$

Além disso,

$$\tau = \tau_2 = \eta_v\dot{\gamma}_v \rightarrow \dot{\gamma}_v = \frac{\tau}{\eta_v} \quad (\text{A.6})$$

Diferenciando-se a Eq. (A.6), obtém-se:

$$\ddot{\gamma}_v = \frac{\dot{\tau}}{\eta_v} \quad (\text{A.7})$$

Diferenciando-se a Eq. (A.5), ao utilizar ideia similar à de Souza Mendes (2009), em que ao caracterizar uma configuração neutra que se modifica com o estado estrutural do material é possível eliminar a variação temporal de G :

$$\dot{\tau} = \dot{\tau}_1 = G\dot{\gamma}_e + \eta_\infty\ddot{\gamma}_e \quad (\text{A.8})$$

Mas, da Eq. (A.3):

$$\dot{\tau} = G(\dot{\gamma} - \dot{\gamma}_v) + \eta_\infty(\ddot{\gamma} - \ddot{\gamma}_v) \quad (\text{A.9})$$

Substituindo as Eqs. (A.6) e (A.7) na Eq. (A.9), obtém-se:

$$\dot{\tau} = G\left(\dot{\gamma} - \frac{\tau}{\eta_v}\right) + \eta_\infty\left(\ddot{\gamma} - \frac{\dot{\tau}}{\eta_v}\right) \quad (\text{A.10})$$

Rearranjando, finalmente obtém-se a equação constitutiva desejada:

$$\tau + \left(\frac{\eta_v + \eta_\infty}{G}\right)\dot{\tau} = \eta_v\left(\dot{\gamma} + \frac{\eta_\infty}{G}\ddot{\gamma}\right) \quad (\text{A.11})$$

A.2 Módulos de Armazenamento e Dissipação

Nessa seção são deduzidas as equações para evolução dos módulos de elasticidade (G') e de dissipação (G''), utilizados para comparação com os resultados experimentais. Como premissas, as equações de definição de tensão de cisalhamento e deformação para os testes oscilatórios serão utilizadas como definidas em Macosko (1994):

$$\tau = \gamma_a \{G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)\} \quad (\text{A.12})$$

$$\gamma(t) = \gamma_a \sin(\omega t) \quad (\text{A.13})$$

em que γ_a é a amplitude de deformação imposta no teste oscilatório e ω é a frequência.

Diferenciando-se as Eqs. (A.12) e (A.13) em relação ao tempo e admitindo que a amplitude de deformação é constante, obtém-se:

$$\dot{\gamma}(t) = \omega \gamma_a \cos(\omega t) \quad (\text{A.14})$$

$$\ddot{\gamma}(t) = -\omega^2 \gamma_a \sin(\omega t) \quad (\text{A.15})$$

$$\dot{\tau} = \gamma_a \{ \dot{G}' \sin(\omega t) + G' \omega \cos(\omega t) + \dot{G}'' \cos(\omega t) - G'' \omega \sin(\omega t) \} \quad (\text{A.16})$$

A equação constitutiva, Eq. (A.11) pode ser escrita em termos do tempo de relaxação $\theta_1 = \frac{\eta_v + \eta_\infty}{G}$ e do tempo de retardo $\theta_2 = \frac{\eta_\infty}{G}$, de modo que se torna:

$$\tau + \theta_1 \dot{\tau} = \eta_v (\dot{\gamma} + \theta_2 \ddot{\gamma}) \quad (\text{A.17})$$

Desta maneira, substituindo-se as Eqs. (A.12) a (A.16) na Eq. (A.17), obtém-se:

$$\begin{aligned} & \gamma_a \{G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)\} + \gamma_a \theta_1 \{ \dot{G}' \sin(\omega t) + G' \omega \cos(\omega t) + \dot{G}'' \cos(\omega t) - G'' \omega \sin(\omega t) \} = \\ & = \eta_v \{ \omega \gamma_a \cos(\omega t) - \theta_2 \omega \gamma_a \sin(\omega t) \} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Reagrupando os termos da Eq. (A.18) e dividindo-a por γ_a , obtém-se:

$$\sin(\omega t) \{G' + \theta_1 [\dot{G}' - G'' \omega] + \eta_v \omega^2 \theta_2\} + \cos(\omega t) \{G'' + \theta_1 [G' \omega + \dot{G}''] - \eta_v \omega\} = 0 \quad (\text{A.19})$$

Para que a igualdade dessa equação seja verdadeira, pode-se admitir que os termos entre colchetes são nulos, de modo que obtém-se:

$$G' + \theta_1 (\dot{G}' - G'' \omega) + \eta_v \omega^2 \theta_2 = 0 \quad (\text{A.20})$$

$$G'' + \theta_1 (G' \omega + \dot{G}'') - \eta_v G \omega = 0 \quad (\text{A.21})$$

Rearranjando-se:

$$\dot{G}' + \frac{G'}{\theta_1} - G'' \omega + \eta_v \omega^2 \frac{\theta_2}{\theta_1} = 0 \quad (\text{A.22})$$

$$\dot{G}'' + \frac{G''}{\theta_1} + G' \omega - \frac{\eta_v \omega}{\theta_1} = 0 \quad (\text{A.23})$$

Substituindo-se os termos θ_1 e θ_2 nas Eqs. (A.22) e (A.23), obtém-se:

$$\dot{G}' + \frac{G}{\eta_v + \eta_\infty} G' = \omega G'' - \frac{\eta_v \eta_\infty}{\eta_v + \eta_\infty} \omega^2 \quad (\text{A.24})$$

$$\dot{G}'' + \frac{G}{\eta_v + \eta_\infty} G'' = \frac{\eta_v G \omega}{\eta_v + \eta_\infty} - \omega G' \quad (\text{A.25})$$

Para resolução das Eqs. (A.24) e (A.25), admite-se que, para cada instante de tempo, a variação dos módulos de elasticidade e armazenamento é negligenciável, de modo que um pseudo-regime permanente é obtido, similar ao de Souza Mendes (2011), em que a dedução foi feita para o modelo de Jeffreys padrão. Com esta hipótese, obtém-se:

$$\frac{G}{\eta_v + \eta_\infty} G' = \omega G'' - \frac{\eta_v \eta_\infty}{\eta_v + \eta_\infty} \omega^2 \quad (\text{A.26})$$

$$\frac{G}{\eta_v + \eta_\infty} G'' = \frac{\eta_v G}{\eta_v + \eta_\infty} \omega - \omega G' \quad (\text{A.27})$$

Rearranjando-se a Eq. (A.26), obtém-se:

$$G' = \frac{\eta_v + \eta_\infty}{G} \left(\omega G'' - \frac{\eta_v \eta_\infty}{\eta_v + \eta_\infty} \omega^2 \right) \quad (\text{A.28})$$

Substituindo-se a Eq. (A.28) na Eq. (A.27), obtém-se:

$$\frac{G}{\eta_v + \eta_\infty} G'' = \frac{\eta_v G}{\eta_v + \eta_\infty} \omega - \omega \left(\frac{\eta_v + \eta_\infty}{G} \right) \left(\omega G'' - \frac{\eta_v \eta_\infty}{\eta_v + \eta_\infty} \omega^2 \right) \quad (\text{A.29})$$

Rearranjando-se e simplificando-se, obtém-se:

$$G'' = \frac{\eta_v G^2 \omega + (\eta_v + \eta_\infty) \eta_v \eta_\infty \omega^3}{\omega^2 (\eta_v + \eta_\infty)^2 + G^2} \quad (\text{A.30})$$

Por fim, substituindo-se a Eq. (A.30) na Eq (A.28) e rearranjando-se, obtém-se:

$$G' = \frac{\eta_v^2 G \omega^2}{\omega^2 (\eta_v + \eta_\infty)^2 + G^2} \quad (\text{A.31})$$

Desta maneira, foram encontradas as equações para evolução de G' e G'' como sendo funções de quatro parâmetros: ω , η_v , η_∞ e G .

APÊNDICE B - Restrições da Equação Constitutiva

A definição de uma equação constitutiva não é tão simples quanto encontrar uma relação entre solicitação e resposta de determinado material. Essas equações devem se complementar com as de balanço e quantidade de movimento. Isto é, as equações devem ser representativas de um meio contínuo e obedecer princípios mecânicos básicos. Desta maneira, é importante definir algumas restrições que a equação constitutiva deve obedecer, bem como mostrar que são satisfeitas. Runesson (2006) apresenta essas restrições (ou princípios), que serão discutidos a seguir.

B.1 Princípio da Objetividade Material

Esse princípio define que relações constitutivas não devem ser afetadas por movimentações arbitrárias de corpo rígido (Runesson 2006). Para que essa restrição seja satisfeita, é preciso definir relações tensoriais apropriadas para as equações. Neste trabalho, a equação constitutiva, Eq. (3.5), foi apresentada na forma escalar, a partir dos invariantes dos tensores. Essa equação é proveniente do modelo clássico de viscoelasticidade de Jeffreys modificado, que advém do equacionamento denominado Oldroyd-B, escrito em forma tensorial como:

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} + \theta_1 \overset{\nabla}{\dot{\boldsymbol{\tau}}} = 2\eta_v (\mathbf{D} + \theta_2 \mathbf{D}) \quad (\text{B.1})$$

em que o triângulo invertido sobre os termos indica a derivada temporal convectada superior e $2\mathbf{D}$ corresponde ao tensor taxa de deformação.

Para um tensor qualquer, \mathbf{M} , a operação de derivada temporal convectada superior é dada por:

$$\overset{\nabla}{\mathbf{M}} = \frac{D\mathbf{M}}{Dt} - \mathbf{M} \cdot (\nabla \mathbf{v}) - (\nabla \mathbf{v})^T \cdot \mathbf{M} \quad (\text{B.2})$$

em que $\frac{D\mathbf{M}}{Dt}$ é a derivada material do tensor \mathbf{M} , dada por $\frac{D\mathbf{M}}{Dt} = \frac{\partial\mathbf{M}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\mathbf{M}$ e \mathbf{v} é o tensor velocidade.

Ao escrever a equação constitutiva na forma tensorial, em uma referência convectada, obtém-se a satisfação ao princípio da invariância de coordenadas, uma vez que os termos da equação se deformam com o material (Larson, 1988).

B.2 Princípio do Determinismo

O princípio do determinismo (ou causalidade) define que a tensão em determinado corpo deve ser função apenas do histórico de deformação desse corpo, ou seja, não pode ser afetado por eventos futuros. Este é um princípio intuitivo, mas importante de ser endereçado pois podem haver alguns problemas caso sejam utilizadas transformadas de Laplace ou Fourier diretamente (Runesson 2006). Nesse trabalho estes problemas não são causa de preocupação. Além disso, para que equações constitutivas respeitem o princípio, basta que o tempo seja considerado uma variável independente, que é o caso das equações apresentadas nesse documento.

B.3 Princípio da Invariância de Coordenadas

Esse princípio define que equações constitutivas, bem como outras relações entre entidades físicas, não devem ser afetadas por transformações de coordenadas. Tal requisito é atendido nas equações utilizadas no presente trabalho pois são trabalhados os invariantes dos tensores, como por exemplo o segundo invariante do tensor taxa de deformação, $\dot{\gamma}$. Para sua obtenção, vamos definir o tensor taxa de deformação como:

$$2D = \begin{bmatrix} \dot{\gamma}_{11} & \dot{\gamma}_{12} & \dot{\gamma}_{13} \\ \dot{\gamma}_{21} & \dot{\gamma}_{22} & \dot{\gamma}_{23} \\ \dot{\gamma}_{31} & \dot{\gamma}_{32} & \dot{\gamma}_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{B.3})$$

Para escoamentos sob cisalhamento simples, hipótese considerada neste trabalho, todas as componentes do tensor descrito pela Eq. (B.3) são nulas, exceto $\dot{\gamma}_{12} = \dot{\gamma}_{21}$. Sendo assim, o segundo invariante do tensor taxa de deformação, que é a variável empregada nas equações constitutivas escalares deste trabalho, é dada como:

$$II_{2D} = 2\dot{\gamma}_{21}^2 \quad (\text{B.4})$$

Desta maneira, quando é tratada no trabalho a taxa de deformação escalar, entende-se ela pela relação abaixo, que respeita o princípio da invariância de coordenadas:

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2}II_{2D}} \quad (\text{B.5})$$

B.4 Segunda Lei da Termodinâmica

Por definição, a 2ª Lei da Termodinâmica diz que a produção interna de entropia de determinado processo não pode ser negativa. Para verificar que o modelo descrito neste trabalho respeita essa restrição, o análogo mecânico do modelo de Jeffreys modificado, Figura 3.4 será utilizado. Para facilitar a análise, define-se que a viscosidade η_v é significativamente superior a η_∞ , de modo que $\dot{\gamma}_\infty$, a taxa de deformação correspondente à viscosidade η_∞ seja próxima de zero. Sendo assim, o análogo mecânico se reduz ao de Kelvin-Voigt.

A energia mecânica armazenada a partir dessa condição é dada por:

$$E = \frac{1}{2}G\gamma_e^2 \quad (\text{B.6})$$

Devido à definição da 2ª Lei, conforme a microestrutura do material é quebrada, a energia mecânica armazenada é transformada em energia térmica, de modo que $\dot{E} < 0$. Portanto, diferenciando-se a Eq. (B.6) em relação ao tempo, obtém-se:

$$\frac{1}{2}\dot{G}\gamma_e^2 + G\gamma_e\dot{\gamma}_e < 0 \quad (\text{B.7})$$

Mas, devido à definição de que $\dot{\gamma}_\infty \cong 0$, então $\dot{\gamma}_e \cong \dot{\gamma} \cong 0$, e γ_e é constante. Desta maneira, para que a inequação (B.7) seja válida, tem-se:

$$\frac{1}{2}\dot{G}\gamma_e^2 < 0 \quad (\text{B.8})$$

Como γ_e é constante, então $\dot{G} < 0$. A fim de simplicidade para a escrita dessa prova, assumindo-se o grau de estruturação do material como sendo dado pelo parâmetro λ , pode-se escrever:

$$\dot{G} = \frac{dG}{d\lambda} \dot{\lambda} < 0 \quad (\text{B.9})$$

No caso da desestruturação do material, $\dot{\lambda} < 0$. Portanto, para que a equação constitutiva seja válida do ponto de vista termodinâmico, $dG/d\lambda \geq 0$, o que significa que conforme a estrutura do material é quebrada o módulo de elasticidade, G , deve diminuir ou se manter constante.

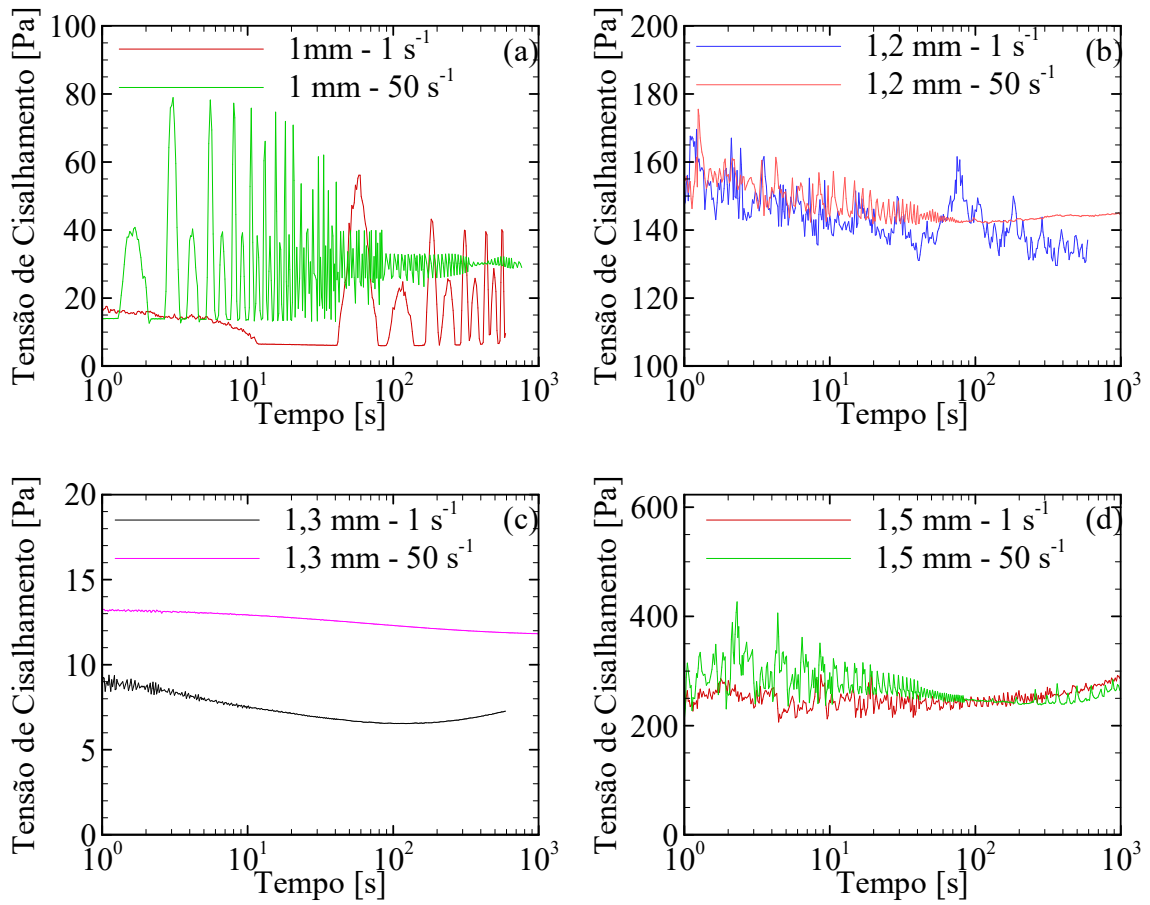
APÊNDICE C – Definição do Espaçamento Entre Placas no Rêometro DHR3

Ao iniciarem-se os experimentos reométricos no reômetro TA DHR3, determinou-se que o *gap* entre as placas paralelas seria de 1 mm, por se tratar de condição usual encontrada na literatura (Visintin et al. 2008; Marchesini et al. 2012; Mendes et al. 2015; Fernandes et al. 2017). Entretanto, ao se iniciarem os testes, observaram-se grandes oscilações na resposta do material. Diferentes *gaps* foram testados a fim de buscar o que melhor se adequasse à amostra testada. Para tanto, o seguinte protocolo experimental foi realizado:

1. Patamar de taxa de deformação de 100 s^{-1} durante 600 s;
2. Patamar de tensão de cisalhamento nula durante 600 s;
3. Patamar de taxa de deformação de 1 ou 50 s^{-1} .

Quatro *gaps* foram testados com esse protocolo: 1,0; 1,2; 1,3 e 1,5 mm. O resultado da tensão de cisalhamento em função do tempo para o protocolo acima, para os diferentes *gaps* é apresentado na Figura C.1. São observadas oscilações significativas para os *gaps* de 1,0 e 1,2 mm. Uma possível justificativa para esse comportamento é de que as ranhuras das geometrias podem estar afetando o espaçamento entre as placas, bem como as partículas do fluido de perfuração podem ser grandes o suficiente para alterarem o comportamento. Para o *gap* de 1,3 mm não são observadas oscilações acentuadas, diferentemente do caso para 1,5 mm. Dessa maneira, o espaçamento de 1,3 mm foi escolhido para os testes nesse reômetro.

Figura C.1 – Evolução da tensão de cisalhamento em função do tempo para taxas de deformação de 1 e 50 s⁻¹ no reômetro TA DHR3 para diferentes gaps entre geometrias a 25°C.



Fonte: Autor.