

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

MODELAGEM MICROESTRUTURAL DE LÍQUIDOS  
ELÁSTICOS EM ESCOAMENTOS

FARITH MUSTAFA ABSI SALAS

ORIENTADOR: FRANCISCO RICARDO DA CUNHA, PhD.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM  
CIÊNCIAS MECÂNICAS

PUBLICAÇÃO: ENM.DM - 108 A/06

BRASÍLIA/DF: DEZEMBRO - 2006.



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

MODELAGEM MICROESTRUTURAL DE LÍQUIDOS  
ELÁSTICOS EM ESCOAMENTO

FARITH MUSTAFA ABSI SALAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO  
DE ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIAS MECÂNICAS.

---

Prof. Francisco Ricardo da Cunha, PhD. (ENM-UnB)  
(Orientador)

---

Prof. Tito Dias Junior, DSc. (ENM-UnB)  
(Examinador Interno)

---

Prof. Fernando Albuquerque de Oliveira, PhD (IF-UnB)  
(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF, 01 DE DEZEMBRO DE 2006.

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

SALAS, FARITH MUSTAFA ABSI

Modelagem Microestrutural de Líquidos Elásticos em  
Escoamentos [Distrito Federal] 2006.

xxii, 188p., 297 mm (ENM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2006)

Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília, Faculdade de  
Tecnologia. Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Mecânica dos Fluidos
2. Modelo Dumbbell
3. Viscoelasticidade geral
4. Viscosidade Extensional

I.ENM/FT/UnB

II.Título (série)

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

ABSI, F. S. (2006). Modelagem Microestrutural de Líquidos Elásticos em Escoamentos. Dissertação de Mestrado, Publicação ENM.DM-108 A/06, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 188p.

## **CESSÃO DE DIREITOS**

NOME DO AUTOR: Farith Mustafa Absi Salas.

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO: Modelagem Microestrutural de Líquidos Elásticos em Escoamentos.

GRAU / ANO: Mestre / 2006

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

---

Farith Mustafa Absi Salas  
Paulo Cesar 175/1402  
24.240-000 Niterói - RJ - Brasil.

# DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus queridos pais Aduar e Maria aos meus irmãos os quais sempre lembro com muita saudade e ao meu filhinho Alessandro

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria agradecer ao Professor Francisco Ricardo da Cunha pela orientação desta dissertação, pela dedicação e sobretudo pela imensa contribuição que trouxe na minha vida profissional todos esses anos de convivência. Agradeço a ele pela amizade e a grande consideração que sempre teve comigo.

Também queria agradecer aos amigos, membros do Grupo Vortex, pela muito agradável convivência. Levo comigo uma lembrança especial dos vários amigos que fiz, dos quais aprendi muitas coisas e desde que cheguei me fizeram sentir como em casa. Agradecer em especial a: meu grande amigo Taygoara, pela enorme contribuição a este trabalho e de quem tive a felicidade de trabalhar junto. Meu amigo Gustavo, pela sincera amizade que a gente tem e de quem tenho um respeito e admiração muito grande. Yuri, a pessoa mais gentil que conheço, um amigo como poucos que tive o prazer de conviver. Ao amigo Douglas pela excelente convivência, pelas caminhadas junto com o amigo Jonas, e por trazer um pouco de esporte a minha vida na época desta dissertação. Jonas, amigo de aventuras e grande colega de trabalho, de varias formas contribuiu com este trabalho. Meu bom amigo Hugo, sempre disposto a ajudar e quem sempre gostei de conviver no Vortex. Ao amigo Marcelo pela amizade e a contribuição que também deu para esta dissertação. Ao amigo Carrijo, pelos divertidos momentos de convivência. Agradeço também Carolina pelo sincero apoio durante este trabalho. Espero que possamos continuar esta boa amizade.

Quero agradecer especialmente ao meu tio Sadek Absi, pelo grande apoio incondicional brindado, não só durante esta dissertação, como também desde o inicio de minha vida profissional. Também agradeço a tia Grimalda e aos meus primos, Sadek Junior e Marveline, pelo apoio e pela agradável convivência familiar que sempre tivemos.

Quero agradecer também a minha querida Juliana pela ajuda com o português e sobretudo pela paciência e compreensão durante a finalização desta dissertação.

Agradeço também aos professores do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília, pelo conhecimento transmitido.

Agradeço a CAPES pela bolsa concedida durante o tempo da minha dissertação.

## RESUMO

### MODELAGEM MICROESTRUTURAL DE LÍQUIDOS ELÁSTICOS EM ESCOAMENTO

**Autor:** Farith Mustafa Absi Salas

**Orientador:** Francisco Ricardo da Cunha

**Programa de Pós-graduação em Ciências Mecânicas**

**Brasília, dezembro de 2006**

No presente trabalho é realizado um estudo sobre caracterização das propriedades reológicas de líquidos elásticos submetidos a escoamentos complexos. O fluido considerado é uma solução polimérica de alto peso molecular em regime diluído. A caracterização é feita considerando-se a microestrutura do fluido. As macromoléculas do polímero são modeladas a partir de um sistema massa-mola ou Dumbbell. Do balanço entre forças viscosas e forças Brownianas é obtida uma equação diferencial que descreve a configuração temporal das macromoléculas em termos do tensor conformação  $\mathbf{B}$ . A contribuição elástica do tensor de tensões  $\boldsymbol{\sigma}$  é obtida a partir do conhecimento prévio de  $\mathbf{B}$ . O modelo Dumbbell é modificado por meio de duas correções, dando lugar ao modelo não linear FENE-Dumbbell. Numa análise dimensional são identificados 3 parâmetros físicos relevantes,  $De$ ,  $L$  e  $\phi$ .

São obtidas medidas experimentais da viscosidade de cisalhamento de uma solução polimérica. Experimentos conduzidos no sentido de medir a variação dessa grandeza em relação a taxa de cisalhamento (“Shear Thinning”), assim como também, em relação a concentração volumétrica  $\phi$  dos aditivos.

Soluções assintóticas para dois regimes e soluções numéricas para casos não lineares são obtidas para quatro tipos de escoamentos. Escoamentos cisalhantes simples permanentes, cisalhantes oscilatórios, extensional permanente e extensional oscilatório são impostos para examinar as respostas tanto no domínio do tempo, como no domínio da frequência. No caso de escoamentos cisalhantes, as propriedades reológicas são descritas em termos de diagramas de fase e espectros de potência, para as propriedades reológicas como a primeira diferença de tensões normais  $N_1$  e os módulos viscoelásticos  $\eta'$  e  $\eta''$ . Para escoamentos puramente extensionais é definida a viscosidade extensional e dois módulos viscoelásticos extensionais são explorados. Estas propriedades são examinadas em um regime elástico, onde pequenas deformações são consideradas, e a resposta do fluido mostra uma dependência apenas com  $De$ , e um regime anisotrópico ( $De \sim 1$ ), em que grandes deformações da macromolécula são constatadas, no qual a anisotropia ( $L$ ) governa a resposta do fluido.

# ABSTRACT

## MICROSTRUCTURAL MODEL OF ELASTIC LIQUIDS IN FLOWS

**Author:** Farith Mustafa Absi Salas

**Supervisor:** Francisco Ricardo da Cunha

**Programa de Pós-graduação em Ciências Mecânicas**

**Brasília, December of 2006**

In the present work a study is developed to characterize the rheological properties of elastic liquids under complex flows by means of a microstructure analysis. The fluid is a polymer solution of high molecular weight in dilute regime. The macromolecules of polymer are idealized as a chain-spring system or Dumbbell. From an equilibrium approach between restoring Brownian and viscous drag forces we obtain a differential equation describing the temporal configuration of the macromolecules given in terms of the conformation tensor  $\mathbf{B}$ . The elastic contribution of stress tensor  $\boldsymbol{\sigma}$  is obtained from the previous knowledge of  $\mathbf{B}$ . For a complete characterization of the fluid, the implementation of two corrections on the Dumbbell model is necessary: the non-linear chain correction and drag viscous correction resulting in the nonlinear FENE- Dumbbell model. Three relevant physical parameters are examined:  $De$ ,  $L$  and  $\phi$ . Experimental measurements of shear viscosity as a function of shear rate are obtained for a polymeric solution in a viscosimeter device. Results show a shear thinning behavior. In addition, the dependence of shear viscosity with the molecular concentration of the polymer is analyzed. Numerical results and asymptotic solution for two regimes, a linear elastic regime ( $De \ll 1$ ) and an anisotropic regime (high  $De$ ), are shown for several flows. Simple shear, oscillatory simple shear, steady extensional and oscillatory extensional flow are implemented to explore the response of the fluid in time and frequency domain. In shear flows the rheological properties of the fluid are described in terms of phase diagrams and power spectra of the first normal stress difference  $N_1$  and the viscoelastic functions  $\eta'$  e  $\eta''$ . For pure extensional flows the extensional viscosity is defined and the extensional viscoelastic functions are investigated. These properties are examined for two regimes. An elastic regime where a small stretch of the macromolecule is considered, showing a dependence only with  $De$ . A second regime ( $De \sim 1$ ) where it is assumed a high stretch of the macromolecules is the anisotropic regime. In this case the response of the fluid is strongly dependent of the extensibility  $L$  and we are able to conclude that this parameter plays a key role when drag reduction in turbulent flows is examined.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS . . . . .	8
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS</b>	<b>9</b>
2.1	VISCOELASTICIDADE LINEAR . . . . .	9
2.1.1	Cisalhamento oscilatório . . . . .	10
2.1.2	Conseqüência da linearidade . . . . .	14
2.1.3	Modelo de Maxwell . . . . .	15
2.1.4	Modelo de Jeffrey . . . . .	19
2.1.5	Generalização do modelo viscoelástico linear . . . . .	21
2.2	DESCRIÇÃO FENOMENOLÓGICA DAS EQUAÇÕES CONSTITUTIVAS . . . . .	22
2.2.1	Materiais simples . . . . .	22
2.2.2	Relação constitutiva para um material simples . . . . .	27
2.2.3	Derivadas temporais . . . . .	31
2.3	PRINCÍPIOS DA VISCOELASTICIDADE NÃO LINEAR . . . . .	39
2.3.1	Generalização das derivadas temporais objetivas . . . . .	43
2.3.2	Modelo Maxwell-Oldroyd . . . . .	44
2.3.3	Modelo Jeffrey-Oldroyd . . . . .	45
<b>3</b>	<b>MEDIDAS DE VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS</b>	<b>47</b>
3.1	DESCRIÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS	47
3.2	DESCRIÇÃO DA BANCADA EXPERIMENTAL . . . . .	49
3.2.1	Cálculo da viscosidade . . . . .	51
3.3	RESULTADOS EXPERIMENTAIS . . . . .	55
<b>4</b>	<b>FORMULAÇÃO MICROHIDRODINÂMICA DA EQUAÇÃO CONSTITUTIVA PARA FLUIDOS OLDROYD</b>	<b>62</b>
4.1	ANÁLISE DE ESCALA . . . . .	62
4.2	PARÂMETROS FÍSICOS . . . . .	65
4.3	EQUAÇÕES GOVERNANTES . . . . .	67

4.3.1	Formulação da equação constitutiva . . . . .	67
4.3.2	Tensor de Tensões Não-Linear . . . . .	68
4.3.3	Modelo Dumbbell-FENE . . . . .	72
4.3.4	Equações constitutivas adimensionais . . . . .	73
4.4	SOLUÇÕES ANALÍTICAS . . . . .	75
4.4.1	Cisalhamento oscilatório . . . . .	75
4.4.2	Escoamento extensional permanente . . . . .	81
4.4.3	Escoamento extensional oscilatório . . . . .	86
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA DA SOLUÇÃO NUMÉRICA</b>	<b>93</b>
5.1	IMPLEMENTAÇÃO DAS EQUAÇÕES CONSTITUTIVAS . . . . .	94
5.2	SOLUÇÃO PARA CONDIÇÃO DE REGIME PERMANENTE DO TENSOR CONFORMAÇÃO . . . . .	96
5.3	MÉTODO DE RUNGE-KUTTA (Regime Transiente do Tensor Conformação) . . . . .	100
5.3.1	Cisalhamento simples . . . . .	102
5.3.2	Cisalhamento oscilatório . . . . .	103
5.3.3	Escoamento extensional permanente . . . . .	104
5.3.4	Escoamento extensional oscilatório . . . . .	105
<b>6</b>	<b>RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES DO COMPORTAMENTO NÃO LINEAR DE FLUIDOS ELÁSTICOS</b>	<b>108</b>
6.1	CISALHAMENTO SIMPLES PERMANENTE . . . . .	109
6.2	CISALHAMENTO OSCILATÓRIO . . . . .	112
6.2.1	Resposta em frequência das quantidades reológicas . . . . .	126
6.2.2	Módulos viscoelásticos do fluido . . . . .	135
6.3	ESCOAMENTO EXTENSIONAL PERMANENTE . . . . .	141
6.3.1	Configuração da macromolécula . . . . .	141
6.3.2	Viscosidade extensional . . . . .	143
6.4	ESCOAMENTO EXTENSIONAL OSCILATÓRIO . . . . .	149
6.4.1	Configuração da macromolécula . . . . .	149
6.4.2	Resposta temporal da viscosidade extensional . . . . .	151
6.4.3	Resposta em frequência para escoamento extensional oscilatório . . . . .	157
6.4.4	Módulos viscoelásticos para escoamento extensional . . . . .	158
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>164</b>
7.1	TRABALHOS FUTUROS . . . . .	166
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>168</b>

<b>APÊNDICES</b>	<b>174</b>
<b>A DISCUSSÕES MATEMATICAS</b>	<b>175</b>
A.1 Objetividade das Derivadas de Oldroyd . . . . .	175
A.2 Demonstração da equação para Oldroyd B a partir do modelo microestrutural de duas equações . . . . .	179
<b>B PRINCIPAIS SUBROTINAS NUMÉRICAS</b>	<b>182</b>

## LISTA DE TABELAS

3.1	Viscosidade efetiva de cisalhamento e sua incerteza em função da concentração volumétrica $\phi$ e da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ . . . . .	56
3.2	Continuação da Tabela (3.1). . . . .	57
3.3	Parâmetros do Ajuste pela Lei de Potência. . . . .	58

## LISTA DE FIGURAS

2.1	Modelo físico em série mola-amortecedor, representando o modelo viscoelástico linear de Maxwell. . . . .	16
2.2	Posição da macromolécula para diferentes tempos . . . . .	23
3.1	Representação simbólica de uma macromolécula de poliacrilamida. . . . .	48
3.2	Detalhe dos cilindros que compõem o viscosímetro de cilindros rotativos tipo Couette . . . . .	49
3.3	Montagem experimental utilizada na caracterização reológica das amostras de soluções poliméricas. . . . .	51
3.4	Ilustração do escoamento entre dois cilindros concêntricos. . . . .	52
3.5	Viscosidade de cisalhamento $\mu$ em função da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ , para $\phi = 0(\blacklozenge)$ , $30(\circ)$ , $70(\blacksquare)$ , $120(\blacktriangledown)$ ppm . . . . .	59
3.6	Viscosidade de cisalhamento $\mu$ em função da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ , para $\phi = 100(\blacktriangle)$ , $120(\nabla)$ , $200(\bullet)$ , $300(\triangleright)$ , $400(\blacklozenge)$ e $500(\times)$ ppm . . . . .	60
3.7	Viscosidade efetiva de cisalhamento $\mu$ em função da concentração volumétrica dos aditivos, $\phi$ , para $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ . A curva tracejada ajusta os dados experimentais segundo a Teoria de Einstein(1956). A curva cheia ajusta os pontos experimentais segundo a Teoria de Batchelor e Green(1972). . . . .	61
4.1	Representação de uma macromolécula de polímero como um Dumbbell. . . . .	63
4.2	Módulo viscoso $\eta'$ em função da frequência de excitação $\widetilde{\omega}/2\pi$ . . . . .	78
4.3	Módulo elástico $\eta''$ em função da frequência de excitação $\widetilde{\omega}/2\pi$ o ponto $(\eta''/\phi)_{max} = 3/8$ e corresponde a uma frequência $\widetilde{\omega} = 2$ . . . . .	79
5.1	Representação do esquema numérico implementado para os casos de escoamentos permanentes em que o método de Newton-Raphson é usado . . . . .	100
5.2	Representação do esquema numérico implementado para o caso de escoamentos transientes em que o método Runge-Kutta é usado . . . . .	107

6.1	Primeira diferença de tensões normais adimensional, $N_1/\phi$ , em função do número de Deborah, para $L = 80$ e $\phi = 300ppm$ . Linhas sólidas representam a solução analítica para a condição de mola linear. Os símbolos (quadrados abertos) denotam a solução numérica para o modelo Dumbbell considerando as correções da mola não linear e a correção do arrasto viscoso. O encarte mostra detalhes da dependência quadrática de $N_1/\phi$ em termos de $De$ para escoamentos fracos ( $De \rightarrow 0$ ). . . . .	111
6.2	Componente do tensor conformação adimensional $\widetilde{B}_{11}$ em função do tempo adimensional, para $De = 0.1, 1, 10$ , $L = 80$ , $\phi = 300 ppm$ e $\widetilde{\omega} = 1$ . . . . .	114
6.3	Componente do tensor conformação adimensional $\widetilde{B}_{11}$ em função do tempo adimensional, para $De = 150, 500$ , $L = 80$ , $\phi = 300 ppm$ e $\widetilde{\omega} = 1$ . . . . .	115
6.4	Componente do tensor conformação adimensional na direção do cisalhamento $\widetilde{B}_{12}$ em função do tempo adimensional para $De = 0.1, 1$ , $L = 80$ , $\phi = 300 ppm$ e $\widetilde{\omega} = 1$ . . . . .	116
6.5	Componente do tensor conformação adimensional na $\widetilde{B}_{12}$ em função do tempo adimensional, para $De = 10, 150$ , $L = 80$ , $\phi = 300 ppm$ e $\widetilde{\omega} = 1$ . . . . .	117
6.6	Tensão de cisalhamento adimensional $\widetilde{\sigma}_{12}$ em função do tempo adimensional, para $De = 0.1$ , $L = 80$ , $\phi = 300 ppm$ e $\widetilde{\omega} = 1$ . . . . .	118
6.7	Tensão de cisalhamento adimensional $\widetilde{\sigma}_{12}$ em função do tempo adimensional, para $De = 10, 150$ , $L = 80$ , $\phi = 300 ppm$ e $\widetilde{\omega} = 1$ . Na figura mostra-se também o caso permanente pela linha horizontal (- - -) correspondendo a $\widetilde{\omega} = 0$ para $De = 150$ . . . . .	119
6.8	Primeira diferença de tensões adimensional $N_1/\phi$ em função do tempo adimensional, para o caso linear onde $De = 0, 1$ ; $L = 80$ , $\phi = 300ppm$ e $\widetilde{\omega} = 1$ . No encarte da figura mostram-se as tensões normais adimensionais nas direções “11” e “22” em função do tempo adimensional para $De = 0, 1$ . O caso $\widetilde{\omega} = 0$ também é mostrado. . . . .	120
6.9	Primeira diferença de tensões normais adimensional $N_1/\phi$ em função do tempo adimensional, para $De = 10$ , $L = 80$ , $\phi = 300ppm$ e $\widetilde{\omega} = 1$ . . . . .	121
6.10	Primeira diferença de tensões adimensionais $N_1/\phi$ em função do tempo adimensional, para um caso fortemente não linear com $De = 150$ , $L = 80$ , $\phi = 300ppm$ e $\widetilde{\omega} = 1$ , Também é mostrado o caso permanente $\widetilde{\omega} = 0$ pela linha horizontal (- - -). . . . .	122
6.11	Diagramas de fase mostrando $\widetilde{B}_{12}$ versus $d\widetilde{B}_{12}/dt$ , para $De = 0.1, 10, 150, 500$ , $L = 80$ , $\widetilde{\omega} = 1$ . . . . .	123

6.12	Diagramas de fase mostrando $\widetilde{B}_{12}$ versus $\widetilde{dB}_{12}/\widetilde{dt}$ , numa mesma escala, para $De = 0.1, 10, 150, L = 80, \widetilde{\omega} = 1$ . . . . .	123
6.13	Diagramas de fase mostrando a tensão de cisalhamento adimensional $\widetilde{\sigma}_{12}$ versus sua derivada $\widetilde{d\sigma}_{12}/\widetilde{dt}$ , para $De = 0.1, 10, 100, 150, L = 80, \phi = 300 ppm$ e $\widetilde{\omega} = 1$ . . . . .	124
6.14	Diagramas de fase mostrando a tensão de cisalhamento adimensional $\widetilde{\sigma}_{12}$ versus sua derivada $\widetilde{d\sigma}_{12}/\widetilde{dt}$ , numa mesma escala, para $De = 0.1, 10, 100, L = 80, \phi = 300 ppm$ e $\widetilde{\omega} = 1$ . . . . .	124
6.15	Diagramas de fase mostrando a primeira diferença de tensões normais adimensional $N_1$ , versus sua derivada $\widetilde{dN}_1/\widetilde{dt}$ , para $De = 0.1, 10, 100, 150, L = 80, \phi = 300 ppm$ e $\widetilde{\omega} = 1$ . . . . .	125
6.16	Diagramas de fase mostrando a primeira diferença de tensões normais adimensional $N_1$ versus sua derivada $\widetilde{dN}_1/\widetilde{dt}$ , numa mesma escala, para $De = 0.1, 10, 100, L = 80, \phi = 300 ppm$ e $\widetilde{\omega} = 1$ . . . . .	125
6.17	Espectro de potência de $\widetilde{B}_{12}$ , mostrando os coeficientes de Fourier $a_n(\widetilde{\omega})$ e $b_n(\widetilde{\omega})$ , para $De = 0.1, 1, L = 80$ e $\widetilde{\omega} = 2\pi$ . . . . .	127
6.18	Espectro de potência da série temporal $\widetilde{B}_{12}$ , mostrando os coeficientes de Fourier $a_n(\widetilde{\omega})$ e $b_n(\widetilde{\omega})$ , para $De = 10, L = 80$ e $\widetilde{\omega} = 2\pi$ . . . . .	128
6.19	Espectro de potência de $\widetilde{B}_{12}$ , mostrando os coeficientes de Fourier $a_n(\widetilde{\omega})$ , para $De = 150, L = 80$ e $\widetilde{\omega} = 2\pi$ . O encarte da figura mostra modos vibracionais com amplitude negativa. . . . .	129
6.20	Espectro de potência de $\widetilde{B}_{12}$ , mostrando os coeficientes de Fourier $b_n(\widetilde{\omega})$ , para $De = 150, L = 80$ e $\widetilde{\omega} = 2\pi$ . O encarte da figura mostra modos vibracionais com amplitude negativa. . . . .	130
6.21	Espectro de potência de $\widetilde{\sigma}_{12}$ , mostrando os coeficientes de Fourier $a_n(\widetilde{\omega})$ , para um caso fortemente não linear correspondendo a $De = 150, L = 80, \phi = 300 ppm$ e $\widetilde{\omega} = 2\pi$ . . . . .	131
6.22	Espectro de potência de $\widetilde{\sigma}_{12}$ , mostrando os coeficientes de Fourier $b_n(\widetilde{\omega})$ , para um caso fortemente não linear correspondendo a $De = 150, L = 80, \phi = 300 ppm$ e $\widetilde{\omega} = 2\pi$ . . . . .	132
6.23	Espectro de potência de $N_1$ , mostrando os coeficientes de Fourier $a_n(\widetilde{\omega})$ , para um caso fortemente não linear correspondendo a $De = 150, L = 80, \phi = 300 ppm$ e $\widetilde{\omega} = 2\pi$ . O encarte da figura representa modos vibracionais negativos. . . . .	133
6.24	Espectro de potência de $N_1$ , mostrando os coeficientes de Fourier $b_n(\widetilde{\omega})$ , para um caso fortemente não linear correspondendo a $De = 150, L = 80, \phi = 300 ppm$ e $\widetilde{\omega} = 2\pi$ . . . . .	134

6.25	Resultados numéricos do módulo viscoso adimensional em função da frequência adimensional para diferentes $\widetilde{\gamma}_0$ . Com $L = 80$ , $\phi = 300 \text{ ppm}$ .	136
6.26	Módulo elástico $\eta''$ em função da frequência para diferentes $\widetilde{\gamma}_0$ ; para $L = 80$ , $\phi = 300 \text{ ppm}$ .	137
6.27	Amplitude máxima de $\eta'$ em função da deformação adimensional $\widetilde{\gamma}_0$ , para $L = 80$ , $\phi = 300 \text{ ppm}$ .	138
6.28	Amplitude máxima de $\eta''$ em função da deformação adimensional $\widetilde{\gamma}_0$ , para $L = 80$ , $\phi = 300 \text{ ppm}$ .	138
6.29	Módulo viscoso $\beta'$ associado a $N_1$ em função da frequência adimensional $\widetilde{\omega}/2\pi$ para diferentes $\widetilde{\gamma}_0$ ; $L = 80$ , $\phi = 300 \text{ ppm}$ .	139
6.30	Módulo elástico $\beta''$ associado a $N_1$ em função da frequência adimensional $\widetilde{\omega}/2\pi$ para diferentes $\widetilde{\gamma}_0$ ; $L = 80$ , $\phi = 300 \text{ ppm}$ . O encarte mostra os valores de máxima amplitude em função de $\widetilde{\gamma}_0$ .	140
6.31	Comprimento da macromolécula, $R = \text{tr}(\widehat{\mathbf{B}})$ em função do tempo adimensional para $De$ variando de 0.35 a 1; com $L = 80$ e $\phi = 200 \text{ ppm}$ . O encarte mostra o comportamento de $R$ para o limite elástico aproximadamente isotrópico (escoamentos fracos).	142
6.32	Solução permanente $R_\infty$ , para o comprimento da macromolécula $R = \text{tr}(\widehat{\mathbf{B}})$ em função de $De$ para $L = 3.5$ e $\phi = 200 \text{ ppm}$ .	143
6.33	Viscosidade extensional adimensional relativa $\hat{\mu}_e - \mu^*$ em função do tempo adimensional para Deborah variando de 0.35 a 1; com $L = 80$ e $\phi = 200 \text{ ppm}$ . O encarte mostra o comportamento da viscosidade extensional para o limite elástico isotrópico.	145
6.34	Viscosidade extensional adimensional relativa $\hat{\mu}_e - \mu^*$ em função do número de Deborah para $L = 3.5, 15, 25, 35$ . Uma comparação entre a solução analítica e o resultado da simulação numérica para o regime elástico também mostrado no encarte da figura. No encarte a linha sólida representa a solução (4.62) e a linhas tracejada a aproximação, $(3/8)\phi De$ .	146
6.35	Viscosidade extensional adimensional relativa $\hat{\mu}_e - \mu^*$ em função do parâmetro anisotrópico $\phi L^3$ , para diferentes valores de $De$ . Os valores da concentração são 200ppm, 250ppm, 300ppm, 350ppm e 400ppm; com $L$ variando desde 70 a 80. Pontos + $De = 0.6$ ; $\times$ $De = 0.8$ ; losango aberto: $De = 1.0$ ; círculo aberto $De = 1.2$ ; quadrado cheio: $De = 1.4$ ; triângulo aberto $De = 1.6$ ; círculo sólido: $De = 1.8$ ; quadrado aberto: $De = 2.0$ . O completo regime anisotrópico para 5 valores de $De > 1$ é mostrado no encarte da figura.	148

6.36	Componente do tensor conformação adimensional $\widetilde{B}_{11}$ em função do tempo adimensional, para $De = 0.01, 0.5, 3, 5$ . $L = 80$ , $\phi = 300$ ppm e $\widetilde{\omega} = 1$ . . . . .	150
6.37	Componente do tensor conformação adimensional $\widetilde{B}_{22}$ em função do tempo adimensional para $De = 0.01, 0.3, 5$ . $L = 80$ , $\phi = 300$ ppm e $\widetilde{\omega} = 1$ . . . . .	152
6.38	Viscosidade extensional relativa adimensional $(\widehat{\mu}_e - \mu^*)/\phi$ em função do tempo adimensional em que $De = 0.01$ ; $L = 80$ , $\phi = 300$ ppm e $\widetilde{\omega} = 1$ . Também é mostrado pela linha horizontal tracejada o caso permanente $\widetilde{\omega} = 0$ . . . . .	153
6.39	Viscosidade extensional equivalente adimensional $(\widehat{\mu}_e - \mu^*)/\phi$ em função do tempo adimensional em que $De = 1$ ; $L = 80$ , $\phi = 300$ ppm e $\widetilde{\omega} = 1$ . . . . .	154
6.40	Viscosidade extensional relativa adimensional $(\widehat{\mu}_e - \mu^*)/\phi$ em função do tempo adimensional para $De = 5$ ; com $L = 80$ , $\phi = 300$ ppm e $\widetilde{\omega} = 1$ . No mesmo gráfico é mostrado o valor correspondente ao escoamento extensional permanente (linha horizontal tracejada) caso permanente tal que $\widetilde{\omega} = 0$ . . . . .	155
6.41	Diagramas de fase da viscosidade extensional $d\mu_e^*/dt$ em função de $\mu_e^*$ para $De = 0.01, 0.5, 1, 2$ ; $L = 80$ , $\phi = 300$ ppm, $\widetilde{\omega} = 1$ . . . . .	156
6.42	Espectro de potência de $\widetilde{B}_{11}$ , mostrando os coeficientes de Fourier $a_n(\widetilde{\omega})$ e $b_n(\widetilde{\omega})$ , para o caso linear em que $De = 0.01$ e um caso não linear com $De = 1$ . Para $L = 80$ e $\widetilde{\omega} = 2\pi$ . . . . .	158
6.43	Espectro de potência de $\widetilde{B}_{11}$ , mostrando os coeficientes de Fourier $a_n(\widetilde{\omega})$ e $b_n(\widetilde{\omega})$ , para o caso não linear em que $De = 3$ ; $L = 80$ e $\widetilde{\omega} = 2\pi$ . . . . .	159
6.44	Espectro de potência da viscosidade extensional equivalente $\widetilde{\mu}_e^*$ , mostrando os coeficientes de Fourier $a(\widetilde{\omega})$ e $b(\widetilde{\omega})$ , para o caso linear onde $De = 0.01$ e um caso não linear com $De = 1$ . Para $L = 80$ , $\phi = 300$ ppm e $\widetilde{\omega} = 2\pi$ . . . . .	160
6.45	Espectro de potência da viscosidade extensional equivalente $\widetilde{\mu}_e^*$ , mostrando os coeficientes de Fourier $a_n(\widetilde{\omega})$ e $b_n(\widetilde{\omega})$ , para um caso não linear com $De = 3$ ; $L = 80$ , $\phi = 300$ ppm e $\widetilde{\omega} = 2\pi$ . . . . .	161
6.46	Espectro de frequência da função viscoelástica $\eta^*$ representando a dissipação de energia, para $\widetilde{\epsilon}_0 = 0.01, 0.5, 0.7, 1, 2, 3$ . Com $L = 80$ e $\phi = 300$ ppm . . . . .	162
6.47	Espectro de frequência da função viscoelástica $\eta^{**}$ representando o armazenamento de energia, para $\widetilde{\epsilon}_0 = 0.01, 0.5, 0.7, 1, 2, 3$ . Com $L = 80$ e $\phi = 300$ ppm . . . . .	163

# LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

## SÍMBOLOS LATINOS

$a$ : distância entre as extremidades da macromolécula na configuração de equilíbrio.

$a_n(\tilde{\omega})$ : coeficientes de Fourier em fase com respeito a excitação.

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ : base de autovetores do tensor taxa de deformação  $\mathbf{D}$

$\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, \mathbf{a}^3$ : base dual dos autovetores de  $\mathbf{D}^{-1}$

$\mathbf{a}_1^o, \mathbf{a}_2^o, \mathbf{a}_3^o$ : vetores unitários da base de autovetores do tensor taxa de deformação  $\mathbf{D}$

$A_{ij}^{(1)}$ : primeiro tensor de Rivlin-Erickson

$A_{ij}^{(2)}$ : segundo tensor de Rivlin-Erickson

$A(\omega)$ : função viscoelástica relacionada à deformação

$b$ : medida do grau de extensibilidade da molécula do polímero

$b_n(\tilde{\omega})$ : coeficientes de Fourier fora de fase com respeito a excitação.

$\mathbf{b}(t)$ : função vetorial arbitrária representando uma translação

$\mathbf{B}$ : tensor conformação das macromoléculas

$B(\omega)$ : função viscoelástica relacionada à taxa de deformação

$\tilde{\mathbf{B}}$ : tensor conformação das macromoléculas adimensional

$\mathbf{C}$ : tensor deformação de Cauchy-Green

$C_v$ : coeficiente de arrasto viscoso

$\mathbf{D}$ : tensor taxa de deformação

$\tilde{D}_{ij}$ : tensor taxa de deformação adimensional

$De$ : número de Deborah

$E$ : energia térmica associada ao movimento Browniano

$f(r)$ : função que depende da conformação molecular e é capaz de limitar a extensibil-

idade infinita da mola de Hook

$f_n$ : função representando a  $n$ -ésima equação de um sistema equações não lineares

$F$ : forma compacta do um sistema de equações não lineares

$\mathcal{F}$ : funcional que envolve derivadas e integrais do campo de velocidade com respeito ao tempo e espaço

$\mathbf{F}(t)$ : tensor deformação de Cauchy

$F_\theta$ : força tangencial sobre o cilindro interno do viscosímetro

$\mathbf{F}_B$ : força Browniana restauradora

$\mathbf{F}_V$ : forças viscosa que causa a deformação na macromolécula

$F_{n\tilde{\omega}}^{(\Phi_{kk})}$ : função representativa dos coeficientes de alguma grandeza reológica em fase com a excitação, com  $n = 0, 1, 2, 3$

$g(R)$ : função denotada como a variação da função de correção de mola não linear em relação as componentes do tensor conformação

$G$ : constante da mola que representa um Dumbbell

$G_r(t - t')$ : módulo de relaxação

$G'(\omega)$ : módulo elástico de cisalhamento

$G''(\omega)$ : módulo viscoso de cisalhamento

$\tilde{G}(\omega)$ : módulo elástico complexo de cisalhamento

$G_{n\tilde{\omega}}^{(\Phi_{kk})}$ : função representativa dos coeficientes de alguma grandeza reológica fora de fase com a excitação, com  $n = 0, 1, 2, 3$

$\mathbf{I}$ : tensor identidade isotrópico canônico

$I_{A_1}, II_{A_1}, III_{A_1}$ : invariantes fundamentais do primeiro tensor de Rivlin-Erickson

$J$ : matriz Jacobina do sistema de equações não lineares

$\kappa$ : parâmetro da lei de Potência conhecido como consistência

$k_1, k_2, k_3, k_4$ : funções associadas, respectivamente, aos quatro passos do método de Runge-Kutta de quarta ordem

$K$ : constante de Boltzmann

$\ell$ : tamanho da macromolécula completamente estirada

$\ell_e$ : parâmetro de comprimento numa escala macroscópica característica do escoamento

$L$ : extensibilidade máxima do polímero

$\mathcal{L}$ : comprimento dos cilindros padrão tipo Couette

$M(t - t')$ : função memória

$N$ : número total de monômeros da macromolécula

$N_1$ : primeira diferença de tensões normais

$N_2$ : segunda diferença de tensões normais

$p$ : pressão mecânica

$\mathbf{Q}$ : tensor ortogonal de segunda ordem

$\mathbf{r}$ : vetor distância medida entre as extremidades da macromolécula

$\mathbf{R}(t)$ : tensor que representa a rotação de corpo rígido

$R$ : medida adimensional do estiramento da macromolécula

$\mathbf{R}$ : vetor que une extremidade a extremidade da macromolécula

$R_1, R_2$ : raios interno e externo, respectivamente, dos cilindros rotativos do viscosímetro padrão tipo Couette.

$Re$ : número de Reynolds

$\mathbf{S}$ : tensor de segunda ordem representando o funcional em termos dos tensores de Rivlin-Erickson

$t$ : escalar representando o tempo

$\tilde{t}$ : escalar representando o tempo adimensional

$t_c$ : tempo característico do escoamento

$tol$ : tolerância predefinida para o método de Newton-Raphson

$T$ : temperatura absoluta

$\mathcal{T}$ : torque devido as forças viscosas no cilindro interno do viscosímetro

$\tilde{u}$ : velocidade adimensional

$\mathbf{u}$ : campo vetorial de velocidade

$\mathbf{U}$ : tensor simétrico positivo definido representando uma deformação

$\mathbf{X}$ : vetor posição para em dado tempo  $t^*$

$\mathbf{x}$ : vetor posição para em dado tempo  $t$

$\tilde{x}$ : medida de espaço adimensional

$\mathbf{W}$ : tensor taxa de rotação

## SÍMBOLOS GREGOS

$\alpha$ : fator de mobilidade adimensional

$\alpha_n, \beta_n$ : parâmetros materiais da formulação de Oldroyd para viscoelasticidade linear para  $n=1,2,\dots,n$

$\beta'$ : módulo associado a primeira diferença de tensões normais  $N_1$  em fase com a excitação

$\beta''$ : módulo associado a primeira diferença de tensões normais  $N_1$  fora de fase com a excitação

$\gamma_f, \beta_f, \alpha_f, \eta_f, \lambda_f$ : constantes materiais representadas em função dos invariantes fundamentais do primeiro tensor de Rivlin-Erickson

$\dot{\gamma}$ : taxa de cisalhamento

$\dot{\gamma}_0$ : amplitude da taxa de cisalhamento

$\gamma_0$ : amplitude de deformação

$\gamma(t)$ : deformação transiente

$\gamma_E$ : deformação de uma mola linear (Hook)

$\dot{\gamma}(t)$ : taxa de cisalhamento transiente

$\dot{\gamma}_{r\theta}$ : taxa de cisalhamento nas coordenadas cilíndricas  $r$  e  $\theta$

$\tilde{\gamma}$ : taxa de deformação adimensional

$\delta_{ij}$ : tensor identidade em notação indicial

$\delta_e$ : comprimento dos monômeros que constituem a macromolécula

$\frac{\delta_+}{\delta t}$ : derivada co-deformação ou derivada Oldroyd baixa

$\frac{\delta_-}{\delta t}$ : derivada convectiva Oldroyd alta

$\dot{\epsilon}$ : taxa de deformação extensional

$\dot{\epsilon}_0$ : amplitude da taxa de deformação extensional

$\tilde{\epsilon}_0$ : amplitude de deformação extensional adimensional

$\tilde{\epsilon}$ : taxa de deformação extensional adimensional

$\eta'$ : módulo viscoelástico relacionado à dissipação de energia

$\eta''$ : módulo viscoelástico relacionado ao armazenamento de energia

$\tilde{\eta}(\omega)$ : módulo viscoelástico complexo

$\eta_0$ : viscosidade de cisalhamento dinâmica ordem zero

$\eta^*$ : módulo viscoelástico que representa a dissipação de energia do fluido em um escoamento oscilatório extensional

$\eta^{**}$ : módulo viscoelástico que representa o armazenamento de energia do fluido em um escoamento oscilatório extensional

$\theta_1$ : ângulo fora de fase relacionado à deformação

$\theta_2$ : ângulo fora de fase relacionado à taxa deformação

$\theta_3$ : ângulo fora de fase relacionado à taxa deformação numa análise usando números complexos

$\lambda$ : um tempo de relaxação de uma macromolécula

$\lambda_H$ : parâmetro relacionado ao tempo de relaxação do polímero

$\lambda_1$ : maior tempo de relaxação de um modelo Dumbbell

$\mu$ : viscosidade de cisalhamento do líquido elástico

$\mu_s$ : viscosidade do solvente da solução polimérica

$\mu_e$ : viscosidade extensional

$\tilde{\mu}_e^*$ : viscosidade extensional modificada

$\mu^*$ : viscosidade de cisalhamento modificada

$\tilde{\mu}$ : viscosidade de cisalhamento adimensional

$\nu$ : desvio padrão das medidas experimentais da viscosidade aparente

$\xi$ : espaço entre os cilindros rotativos do viscosímetro padrão tipo Couette preenchido pelo polímero

$\xi$ : vetor posição em  $t = 0$ , para algum estado de referência do fluido

$\rho$ : massa específica da solução polimérica

$\sigma_{11}$ : componente normal do tensor de tensões na direção 11

$\sigma_{22}$ : componente normal do tensor de tensões na direção 22

$\sigma_{33}$ : componente normal do tensor de tensões na direção 33

$\sigma$ : tensão deviatória

$\sigma_{kj}^o$ : tensor de tensões na base de autovetores de  $\mathbf{D}$  transladando e girando com o material

$\tilde{\sigma}_{kj}$ : tensor de tensões na base de autovetores de  $\mathbf{D}$  transladando, girando e deformando com o material

$\sigma_r$ : desvio padrão da distância entre as extremidades na macromolécula na configuração de equilíbrio

$\bar{\sigma}_B$ : tensão elástica devido à presença das macromoléculas

$\tilde{\sigma}$ : tensão deviatória adimensional

$\Sigma$ : tensor de tensões total

$\tau_{xy}$ : tensão de cisalhamento

$\tau_E$ : tensão resultante para um mola de Hook

$\tau_1, \tau_2$ : tempo de relaxação e retardação respectivamente do modelo de fluido Oldroyd-B

$\tau_{r\theta}$ : tensão de cisalhamento nas coordenadas cilíndricas  $r$  e  $\theta$

$\phi$ : fração volumétrica de macromoléculas

$\varphi$ : quantidade escalar arbitrária

$\Phi_{kk}$ : quantidade que representa grandezas reológicas

$\psi$ : função de distribuição

$\Psi_1$ : coeficiente da primeira diferença de tensões normais

$\omega$ : frequência de excitação

$\tilde{\omega}$ : frequência de excitação adimensional

$\Omega$ : velocidade angular do cilindro interno do viscosímetro padrão tipo Couette.

$\Delta t$ : passo de tempo ajustável definido para o método de Runge-Kutta de quarta ordem

# 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da Teoria Cinética para soluções poliméricas tem sido um dos temas mais discutidos dentro do estudo da Reologia. Esta teoria proporciona as bases para a análise do comportamento dinâmico de macromoléculas em um escoamento, descrevendo o mecanismo pelo qual grandes valores de tensões normais são desenvolvidos, mesmo em soluções poliméricas diluídas. Ao longo dos anos, diversas teorias constitutivas têm sido propostas. Desde teorias mais simples em que macromoléculas podem ser modeladas como fibras rígidas (Batchelor 1970, Cheryl et al 1988, Kramers 1944), a teorias mais complexas com o aumento da sofisticação da análise física para descrever o comportamento viscoelástico de soluções poliméricas. Também, uma variedade de aproximações matemáticas têm sido implementadas, permitindo o desenvolvimento de várias teorias constitutivas fechadas. A escolha de uma equação constitutiva com um apropriado nível de sofisticação, para um determinado escoamento, requer o balanço entre matemática complexa, o número de parâmetros físicos adicionais e a necessidade de descrever propriedades específicas das macromoléculas do polímero. Um amplo tratamento de tais modelos constitutivos podem ser vistos em Bird et al (1987), Larson (1988), Tirtaatmadja V. (1995), Herrchen e Ottinger (1997).

O estudo de equações constitutivas para descrição do comportamento não linear de fluidos complexos é da maior relevância para a modelagem de escoamentos e aplicações associadas nos quais a teoria de fluidos lineares ou fluidos Newtonianos falha. Um conhecimento teórico dos fundamentos e construção de equações constitutivas tem ajudado no desenvolvimento de equipamentos e sistemas envolvendo escoamentos complexos e na melhoria dos mesmos, em termos de eficiência e gasto de energia. Um resultado importante desses estudos que poderia ser citado diz respeito a redução do fator de atrito em escoamentos turbulentos em tubulações quando adicionadas pequenas quantidades de polímeros de alto peso molecular (Scrivener et al 1979, Andreotti & Cunha 2003, Cruz et al. 2004, Cunha & Andreotti, 2007).

Existem diversos modelos constitutivos em que a cadeia polimérica pode ser representada por um conjunto de duas esferas unidas por uma mola. Nessa configuração as esferas representam o centro de massa do sistema e estão relacionadas com a interação hidrodinâmica entre o solvente e as macromoléculas da solução polimérica (a força de

arrasto viscoso do solvente sobre a macromolécula). Por outro lado a mola representa a elasticidade das macromoléculas ou o efeito restaurador do polímero. Esta configuração esfera-mola denominada, “Dumbbell”, é simplificada assumindo-se um comportamento de mola linear ou mola de Hook, representando as forças elásticas no fluido. Muitos dos modelos constitutivos encontrados na literatura (Rouse 1953, Zimm 1956, Bird et al 1987, Peterlin 1966, Giesekus 1982, Bird et al 1980), entre eles o modelo explorado nesta dissertação, são baseados nestes sistemas dinâmicos de fluido viscoelástico, representado por um sistema esfera-mola. Da mesma forma, diferentes modelos constitutivos usados para modelar o comportamento reológico de líquidos elásticos podem ser obtidos dependendo do tipo de equação que descreve a lei tensão-deformação da mola. Partindo do modelo de mola linear baseado na lei de Hook representando a força da mola, reologistas têm construído diversas equações constitutivas com características adicionais e complexidade ao modelo básico Dumbbell.

Entre os modelos mais simples da literatura, encontramos o modelo de Rouse (1953), no qual uma mola de Hook é considerada. Esse modelo apresenta várias deficiências na descrição das propriedades viscoelásticas de um fluido em um dado escoamento, produzindo por exemplo uma viscosidade de cisalhamento independente da taxa de deformação. No caso de um escoamento extensional uniaxial, o modelo de Rouse mostra valores infinitos da viscosidade extensional para valores finitos da taxa de deformação. O modelo Oldroyd-B (Bird et al 1987) produz valores constantes da viscosidade de cisalhamento em relação à taxa de deformação e estima a primeira diferença de tensões normais  $N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}$  como uma função quadrática da taxa de cisalhamento (Prilutski et al, 1983). Entretanto, o mesmo modelo produz uma segunda diferença de tensões normais  $N_2$  como sendo igual a zero. Em escoamentos extensionais, o modelo de Oldroyd-B e o modelo de Rouse produzem uma viscosidade extensional infinita a taxas de deformação  $\dot{\epsilon} > \frac{1}{2\lambda_1}$ , em que  $\lambda_1$  é o maior tempo de relaxação no espectro de tempos de relaxação (ver Tirataatmadja e Sridhar 1995).

Outro modelo que considera uma descrição de mola linear é o modelo de Giesekus (1982). Esse modelo contém um termo de tensão não linear, incorporando um fator de mobilidade adimensional  $\alpha$ , o qual está associado ao movimento Browniano anisotrópico ou ao arrasto hidrodinâmico anisotrópico sobre as moléculas da solução polimérica (Bird e Weist, 1985). A inclusão do termo não linear produz uma variação das propriedades cisalhantes variando com a taxa de deformação. Para  $0 < \alpha < 1$  e para altos valores da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ , o modelo estima a viscosidade de cisalhamento variando com  $\dot{\gamma}$  com uma inclinação de  $-1$  e a primeira diferença de tensões

$N_1$  aumentando com  $\dot{\gamma}^{1/2}$ . Da mesma forma que os modelos de Oldroyd-B e o modelo usado neste trabalho, o modelo de Giesekus produz uma segunda diferença de tensões igual a zero. Cabe ressaltar que o modelo de Giesekus reduz-se ao modelo Oldroyd-B no limite de pequenas deformações, o que é equivalente a fazer  $\alpha = 0$ . Vale mencionar que num escoamento extensional uniaxial, o modelo de Giesekus mostra um comportamento monotônico da evolução da viscosidade extensional em função do tempo para altos valores da taxa de deformação, levando a patamares permanentes e finitos da viscosidade extensional uma vez atingido o regime permanente. Entretanto, o modelo não caracteriza corretamente o comportamento das propriedades extensionais para “melt” poliméricas (Meissner, 1985) Isto é atribuído ao fato que o mesmo modelo usando uma descrição de mola linear, em altas taxas de cisalhamento ou altas taxas extensionais leva a resultados incorretos (Wiest, 1989).

O processo de construção de uma equação constitutiva baseado em modelos esfera-mola, envolve a solução da equação de Smoluchowski (Bird et al, 1987) para a função de distribuição  $\psi(\mathbf{R}, t)$ , em que  $\mathbf{R}$  é o vetor que une extremidade a extremidade da macromolécula representado por um Dumbbell. Entretanto, vários destes modelos podem ser resolvidos em termos da tensão sem necessidade de trabalhar com a função de distribuição (Larson, 1988). O modelo de mola linear tem a deficiência da macromolécula poder se deformar indefinidamente sem qualquer restrição. Por esta razão, muitos modelos constitutivos de líquidos elásticos passaram a ser baseados em descrições de molas não lineares nos quais uma restrição de deformação máxima  $L$  é imposta. Tais modelos são conhecidos como modelos Dumbbell-FENE (“Finitely Extensibility Non-Linear Elasticity”) e foi pioneramente introduzido por Warner (1972). Entretanto, esta modificação impõe serias dificuldades para se obter uma forma fechada para as equações constitutivas em termos da função de distribuição  $\psi(\mathbf{R}, t)$  (Gupta et al 2000, Bird et al 1987).

Uma variedade de aproximações tem sido desenvolvidas para os modelos Dumbbell-FENE, o que leva às equações constitutivas fechadas sem a necessidade de resolver a função distribuição  $\psi$ . Um dos mais conhecidos entre esses modelos é o modelo de FENE-P, introduzido por Peterlin (1966). Embora este modelo tenha sido desenvolvido considerando-se soluções diluídas, onde interações hidrodinâmicas entre as moléculas são desprezadas, existem modificações levando em conta este fenômeno, considerando, por exemplo o efeito aglomeração das moléculas em soluções mais concentradas (Larson 1988, Herrchen e Ottinger 1997). Este modelo tem mostrado bons resultados na descrição de um fluido elástico ideal sob cisalhamento simples (Mackay e Petrie,

1989). Para altos valores de taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ , o modelo estima  $N_1$  como uma lei de potência  $\dot{\gamma}^{2/3}$  e  $N_2 = 0$ . Sob condição de escoamento extensional, o mesmo modelo apresenta uma transição muito abrupta da parte transiente da tensão para o valor correspondente ao seu patamar de regime permanente (van den Brule, 1993). Na aproximação de Peterlin a deformação instantânea da mola é substituída por uma extensão média, simplificando consideravelmente a matemática do problema. Esse modelo contém um parâmetro  $b$  que serve como uma medida do grau de extensibilidade da molécula do polímero. Para valores relativamente altos de  $b$ , o modelo FENE-P tem mostrado resultados da viscosidade de cisalhamento permanente e  $N_1$  iguais aos obtidos com o modelo FENE (Wiest e Tanner 1989). Entretanto para valores de  $b < 10$  os referidos modelos apresentam pequenas distorções. Em escoamentos extensionais para o limite de grandes deformações, os dois modelos mencionados anteriormente apresentam o mesmo resultado para a viscosidade extensional permanente, considerando ou não a aproximação de Peterlin (Wiest e Tanner 1989, van den Brule 1993). Este resultado também foi corroborado por Keunings (1997) e Doyle et al (1998), que por meio de simulações estocásticas mostraram que no regime permanente estes dois modelos exibem resultados idênticos, diferente do caso transiente. Para valores mais altos de  $b$  um modelo de mola não linear expressa um aumento da extensibilidade da macromolécula e nestas condições o modelo se aproxima ao Oldroyd-B. Da mesma forma, para valores moderados de  $b$ , Wedgwood et al (1991) mostraram que a viscosidade extensional permanente é diretamente proporcional a  $b$ .

Outros modelos constitutivos baseados na aproximação de Peterlin podem ser encontrados na literatura (ver Bird et al 1980, Mochimaru 1981, Biller et al 1986, Wedgwood et al 1991, Chilcott e Rallison 1988). Os primeiros a usarem esta aproximação foram Bird et al (1980), considerando interações hidrodinâmicas entre as macromoléculas calculada em termos do tensor Ossen. Constatou-se um comportamento similar ao modelo FENE tanto em um escoamento de cisalhamento simples permanente, como em um escoamento extensional permanente. Bird et al mostraram, para um escoamento cisalhante oscilatório em regime viscoelástico linear, a metodologia de caracterização de soluções de poliestireno em termos dos módulos viscoelásticos relacionadas a dissipação e armazenamento de energia ( $\eta'$  e  $\eta''$  respectivamente), em função da frequência adimensional  $\tilde{\omega}$ . Os resultados do estudo foram validados em parte por experimentos. A concordância entre os experimentos e o referido modelo, no entanto não foi satisfatório para a caracterização da viscosidade de cisalhamento  $\mu$  em função da taxa de cisalhamento para soluções de poliestireno. Contudo o modelo de Bird et al representa uma melhoria considerável quando comparado aos modelos de Rouse (1953) e

Zimm (1956), tendo em vista que o modelo de Bird et al já mostra um comportamento pseudo-plástico da viscosidade. Por outro lado, para soluções de poli(acrilamida) (Separan AP-30) as curvas teóricas para  $\mu$  mostram uma boa concordância com os dados experimentais, diferente da primeira diferença de tensões  $N_1$  em que os dados experimentais divergiram consideravelmente da teoria.

Uma comparação detalhada entre alguns modelos baseados em molas não lineares (FENE) foi feita por Herrchen e Ottinger (1997). Herrchen e Ottinger compararam três modelos constitutivos. O primeiro foi referente ao modelo original FENE com a lei de mola de Warner (1972), o segundo o modelo FENE-P baseado na aproximação de Peterlin e o terceiro FENE-CR proposto por Chilcott e Rallison (1988). Esse último modelo é baseado ainda na aproximação de Peterlin, embora a dependência da viscosidade de cisalhamento com a taxa de deformação é eliminada com o objetivo de caracterizar um tipo de polímero conhecido como fluidos de Boger. As comparações foram realizadas com dois tipos de escoamentos, um escoamento cisalhante simples e um escoamento extensional permanente. Resultados em termos das funções viscoelásticas  $\eta'$  e  $\eta''$ , para  $b = 50$  ( $b$  denota o parâmetro que mede o grau de extensibilidade do polímero), mostraram um comportamento muito similar dos três modelos, concluindo-se que nem a aproximação de Peterlin nem a de Chilcott e Rallison têm influência considerável no limite viscoelástico linear. Para um escoamento de cisalhamento simples, os modelos FENE e FENE-P mostraram resultados similares em termos da viscosidade de cisalhamento  $\mu$  e do coeficiente da primeira diferença de tensões normais  $\Psi_1$ , em função da taxa de deformação adimensional  $\dot{\gamma}\lambda_H$ , em que  $\lambda_H$  é um parâmetro relacionado ao tempo de relaxação do polímero. O modelo FENE-CR, diferente dos outros considera  $\mu$  constante com a taxa de cisalhamento e um decaimento mais lento de  $\Psi_1$ . Para um escoamento extensional os três modelos apresentam resultados quase idênticos da viscosidade extensional  $\mu_e$  em função do número de Deborah  $De$  com  $b = 50$ . As curvas neste caso apresentam dois patamares constantes para baixos e altos valores de  $De$ . Para  $De = 0.5$  mostra-se um abrupto aumento de  $\mu_e$  com este parâmetro até se atingir o patamar constante com  $De \sim 1$ . Vale adiantar que esse resultado é compatível com os preditos com o modelo constitutivo apresentado neste trabalho em que dois regimes diferentes elástico e anisotrópico são definidos. Da mesma forma Herrchen e Ottinger (1997) mostraram que a viscosidade extensional em função de um tempo adimensional  $t/\lambda_H$  atinge um patamar constante uma vez que a deformação máxima das macromoléculas é atingida. Nota-se que para altos valores de  $De$ , o patamar é o mesmo para os três modelos, tendo uma forte dependência, principalmente, do parâmetro extensional  $b$ .

De um ponto de vista mais fundamental, o estudo de um fluido elástico sujeito a escoamentos extensionais proporciona meios para um melhor entendimento do mecanismo físico no qual macromoléculas se alinham e deformam de um estado de equilíbrio randômico quando aplicado ao fluido um escoamento com altas taxas de deformação extensional. Para caracterização reológica de fluidos em escoamentos extensionais define-se uma propriedade inerente às características elásticas das macromoléculas do polímero, que representa a resistência ao estiramento ou deformação na direção extensional. Esta propriedade material, conhecida por viscosidade extensional  $\mu_e$ , embora tenha a princípio uma dependência em termos dos parâmetros adimensionais, número de Deborah,  $De$ , da extensibilidade  $L$  e fração volumétrica  $\phi$ , identifica-se para certos limites de  $De$  dois regimes diferentes de conformação da macromolécula, nos quais o mecanismo dominante é a elasticidade ( $De$ ) e a anisotropia ( $L$ ). Regimes estes denominados elásticos e regime anisotrópico, respectivamente. Gupta et al. (2000) mostraram a partir de um trabalho experimental que a viscosidade extensional de uma solução polimérica com fração volumétrica em um regime semi-diluído para a faixa de Deborah,  $6 < De < 10$ , independe deste parâmetro. Entretanto, para  $De = 10$  esta mesma viscosidade atinge um máximo e para valores de  $De$  acima deste limite, a viscosidade extensional decresce com o aumento de Deborah. Gupta argumenta que tal comportamento pode ser causado pelas interações hidrodinâmicas entre as macromoléculas do polímero quando muito estiradas, mesmo para o caso de soluções diluídas. Os autores acreditam que a explicação mais confiável para esse comportamento são os diferentes tipos de configuração que as macromoléculas sofrem durante a sua história de deformação, incluindo Dumbbell e cadeias de macromoléculas fletidas (Li et al, 2000). A configuração das macromoléculas fletidas tem como característica o atraso da configuração na qual a macromolécula se encontra totalmente estirada pelo escoamento. Desta maneira enquanto macromoléculas com estrutura Dumbbell encontram-se totalmente deformadas, as macromoléculas fletidas não atingem o limite de deformação máxima. Smith e Chu (1998) mostraram que a proporção de macromoléculas assumindo a estrutura de cadeia fletida aumenta com o número de Deborah. Conseqüentemente, o decaimento da viscosidade extensional com o aumento de  $De$  pode ser explicado pelo aumento de estruturas fletidas com o aumento de  $De$ .

Existem vários modelos constitutivos baseados no tensor conformação da macromolécula ( ver Grmela e Carreau 1986, Guenete et al 1992, James e Sridhar 1995). James e Sridhar investigaram a conformação molecular das macromoléculas de um polímero usando medidas macroscópicas da viscosidade extensional através da expressão dada pela teoria de Batchelor (1970) de corpos delgados, que considera as macromoléculas deformadas

como fibras rígidas. Os resultados obtidos com a teoria de Batchelor mostraram valores da viscosidade extensional maiores do que os obtidos experimentalmente. James e Sridhar acreditam que esta diferença possa ser atribuída ao fato das macromoléculas não atingirem a sua deformação máxima devido a formação de aglomerações das mesmas.

A presente dissertação se insere no contexto de estudos teóricos da descrição constitutiva de fluidos não-Newtonianos e tem como objetivo geral a caracterização soluções poliméricas diluídas submetidas a diferentes tipos de escoamento comumente usados em experimentos de Reometria. O modelo constitutivo micro-hidrodinâmico da presente análise é baseado na configuração mecânica esfera-mola (modelo Dumbbell) e é descrito com duas equações tensoriais, mais especificamente uma para conformação da macromolécula e outra para tensão. A primeira representa a resposta macroscópica e é definida em termos da tensão deviatória  $\sigma$ , que por sua vez é composta de dois termos, um representando a contribuição do solvente e o segundo representando a contribuição do polímero. A segunda equação constitutiva é uma equação diferencial não linear que governa a evolução temporal do tensor conformação  $\mathbf{B}$ . O tensor conformação descreve a configuração instantânea das macromoléculas, sendo uma medida da deformação e da orientação na qual as macromoléculas são submetidas uma vez que um escoamento intenso é aplicado. A equação diferencial do tensor conformação é obtida mediante uma análise microestructural, considerando-se o equilíbrio termodinâmico do sistema, em que as forças viscosas se encontram-se em equilíbrio com as forças Brownianas restauradoras. Esta análise é realizada com base numa média volumétrica sobre todas as macromoléculas de polímero, e um referencial girando e deformando com a macromolécula é considerado no sentido de preservar a indiferença material da equação a qualquer sistema de referência.

O modelo constitutivo usado na presente dissertação é governado por três parâmetros adimensionais. São estes: o número de Deborah  $De$ , que é definido como a razão entre o tempo de relaxação da macromolécula e o tempo característico do escoamento. A fração volumétrica  $\phi$  das macromoléculas dispersas no fluido e a extensibilidade do polímero, definida pela razão entre o comprimento da macromolécula totalmente deformada e o comprimento associado com a configuração randômica no equilíbrio. Duas modificações serão incorporadas ao modelo constitutivo examinado. A correção de mola finita onde a restrição de deformação máxima é aplicada e a correção no arrasto uma vez que interação entre as moléculas do solvente e do polímero é maior quando a macromolécula é deformada.

## 1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Dentro do contexto das referências apresentadas acima, as etapas realizadas e objetivos específicos neste trabalho, agora são listados a seguir:

- Apresentar uma revisão da teoria de fluidos não-Newtonianos, com foco na metodologia de construção de modelos constitutivos para descrever regimes viscoelásticos não lineares a partir da teoria viscoelástica linear.
- Desenvolver um estudo experimental de caracterização da viscosidade aparente de uma solução polimérica diluída para se investigar a dependência da viscosidade dinâmica de cisalhamento  $\mu$  com a taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$  e a fração volumétrica  $\phi$  das macromoléculas com o uso de um viscosímetro padrão de cilindros rotativos.
- Descrever uma metodologia de construção de um modelo constitutivo de duas equações para fluidos elásticos a partir de uma análise de escala e micro-hidrodinâmica baseada no balanço de forças viscosas e forças elásticas.
- Caracterizar regimes, elástico e anisotrópico de deformação das macromoléculas, nos quais os parâmetros relevantes são o número de Deborah  $De$  (elasticidade) e a razão de aspecto  $L$  (Anisotropia), respectivamente.
- Desenvolver soluções assintóticas de regimes aproximadamente lineares do modelo constitutivo de duas equações visando caracterizar propriedades reológicas para vários tipos de escoamento.
- Implementar um código computacional para integração numérica das equações diferenciais do modelo constitutivo de duas equações em regimes não lineares.
- Aplicar o modelo constitutivo de duas equações em regimes não lineares para caracterização reológica de fluidos elásticos sujeitos a escoamentos cisalhantes permanentes e transientes.
- Apresentar resultados de uma análise dinâmica da resposta em frequência dos módulos viscoelásticos do fluido em regimes não-lineares, para escoamentos cisalhante oscilatórios.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS

O estudo de fluidos não lineares ou fluidos não-newtonianos tem sido tema de intensas pesquisas a partir das aplicações industriais existentes na atualidade. Embora em vários casos a análise de fluidos possa ser simplificada ao estudo de fluidos newtonianos ou fluidos newtonianos generalizados, as equações resultantes com estas simplificações tem sido muito restritas. Isto torna-se claro quando por exemplo trata-se de soluções poliméricas com polímeros de alto peso molecular. Estes polímeros, diferente de um fluido newtoniano, tem como uma característica principal a diminuição da viscosidade de cisalhamento com o aumento da taxa de deformação. Conseqüentemente, a partir da necessidade de caracterizar-se comportamentos não lineares para fluidos complexos diversos esforços tem sido encaminhados ao estudo destes fluidos.

Em geral os fluidos podem ser considerados viscoelásticos devido a existência simultânea de propriedades viscosas e elásticas no fluido. Em muitas situações o estudo dos fluidos tem se focado na resposta viscosa à aplicação de uma determinada excitação. Entretanto, uma vez que a descrição mais geral onde o estudo transiente de um fenômeno é necessária, a resposta elástica torna-se importante. A resposta de um fluido uma vez aplicada uma excitação depende da escala de tempo do experimento em relação ao tempo característico do material. Em conseqüência disto, se o experimento é relativamente lento, o fluido terá uma resposta mais viscosa do que elástica. Porém, se o experimento é relativamente rápido, a resposta terá características elásticas ao invés de viscosas. Em tempos intermediários, ambas características podem ser vistas no fluido. Dessa forma faz-se necessário um estudo mais rigoroso do comportamento viscoelástico de um fluido, conforme será apresentado no presente capítulo.

### 2.1 VISCOELASTICIDADE LINEAR

Com o objetivo de caracterizar o comportamento de fluidos complexos, ou fluidos não newtonianos, neste capítulo serão descritos alguns modelos matemáticos que capturam de uma forma geral a resposta viscoelástica de um material. Nesta seção descrevem-se duas equações constitutivas para o tensor de tensões a partir de modelos considerados lineares a partir de algumas hipóteses, como por exemplo assumindo-se pequenas

deformações na estrutura do fluido. Simplificações desta natureza dão origem a viscoelasticidade linear. O estudo da viscoelasticidade linear é de grande valia, sendo o primeiro passo para desenvolver abordagens associadas com descrições constitutivas não lineares. Será apresentada uma descrição transiente de fluidos não newtonianos na qual a resposta elástica do fluido torna-se importante, considerando assim, que o fluido possui memória. Esta característica reflete que o fluido lembra da sua configuração em um tempo anterior. É necessário ressaltar que esta descrição é considerada para pequenos gradientes de deslocamento.

A teoria matemática envolvida no estudo da viscoelasticidade linear é baseada no princípio da superposição. Isto implica que a resposta (taxa de deformação) de um escoamento será diretamente proporcional à excitação dada (tensão). Assim, as equações diferenciais governantes são lineares, bem como os seus coeficientes constantes. Os referidos coeficientes tornam-se relevantes já que, como será mostrado, denotam as propriedades materiais do fluido. Propriedades estas como a viscosidade dinâmica e o módulo elástico de cisalhamento.

### 2.1.1 Cisalhamento oscilatório

Com o objetivo de mostrar que em geral fluidos complexos tem propriedades tanto viscosas como elásticas, analisaremos, a seguir, um escoamento oscilatório no qual a resposta viscoelástica de um fluido é relevante para uma dada excitação. Considera-se que o sistema oscila com uma frequência  $\omega$ . Para pequenas deformações, assume-se que a tensão de cisalhamento oscila na mesma frequência, mas não necessariamente em fase. O perfil de velocidade no cisalhamento simples oscilatório é dado pela expressão:  $\mathbf{u} = \cos(\omega t)(\gamma_0 y, 0, 0)$ , em que  $\gamma_0$  é a amplitude da taxa de cisalhamento, sendo esta real e positiva. Considerando-se a deformação de um cisalhamento oscilatório, tem-se a excitação da forma:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t), \quad (2.1)$$

em que  $\gamma_0$  é a amplitude de deformação ( $\gamma_0 \ll 1$ ).

Derivando-se a equação (2.1) em relação ao tempo, resulta na taxa de cisalhamento, da forma:

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \quad (2.2)$$

Em que a amplitude da taxa de cisalhamento é definida como  $\dot{\gamma}_0 = \omega\gamma_0$ . A resposta da excitação imposta ao fluido é representada por meio de uma tensão de cisalhamento  $\tau_{xy}$ , a qual será escrita em termos da amplitude de deformação bem como da deformação  $\gamma$  ou da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}(t)$ , e da fase na qual a tensão se encontra. Conforme já mencionado anteriormente, a tensão não está necessariamente em fase com a excitação. Dessa forma, podemos escrever:

$$\tau_{xy} = A(\omega)\gamma_0 \text{sen}(\omega t + \theta_1), \quad (2.3)$$

ou de outra forma equivalente

$$\tau_{xy} = B(\omega)\dot{\gamma}_0 \cos(\omega t - \theta_2), \quad (2.4)$$

em que  $(0 \leq \theta_1 \leq \pi/2)$  e  $(0 \leq \theta_2 \leq \pi/2)$ .

Reescreveremos em seguida as equações (2.3) e (2.4) para a tensão de cisalhamento em termos de uma soma de seno e cosseno para explicitar-se as componentes da tensão em fase e fora de fase com a excitação. Desta forma, obtém-se

$$\tau_{xy} = G'(\omega)\gamma_0 \text{sen}(\omega t) + G''(\omega)\gamma_0 \cos(\omega t), \quad (2.5)$$

$$\tau_{xy} = \eta'(\omega)\dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) + \eta''(\omega)\dot{\gamma}_0 \text{sen}(\omega t), \quad (2.6)$$

em que  $G', G'', \eta', \eta''$  são as funções viscoelásticas do material.

É importante notar que para um sólido elástico perfeito, tem-se  $G''(\omega) = 0$  e  $\tau_{xy} = G'(\omega)\gamma(t)$  (sólido de Hook), em que  $G'(\omega)$  é conhecido como módulo elástico de cisalhamento. Por outro lado para um fluido newtoniano, teremos  $\eta'' = 0$  e  $\tau_{xy} = \eta'(\omega)\dot{\gamma}(t)$

(lei da viscosidade de Newton), em que  $\eta'(\omega)$  é denotada como a viscosidade de cisalhamento dinâmica.

Pode-se mostrar que as equações (2.3) e (2.4) podem ser escritas numa forma expandida no sentido de correlacionar estas equações com as equações (2.5) e (2.6)) e por este meio definir as funções viscoelásticas. Desenvolvendo  $\text{sen}(\omega t + \theta_1)$  e  $\text{cos}(\omega t + \theta_2)$  em (2.3) e (2.4) obtém-se, respectivamente

$$\tau_{xy} = A(\omega)\gamma_0\text{cos}(\theta_1)\text{sen}(\omega t) + A(\omega)\gamma_0\text{sen}(\theta_1)\text{cos}(\omega t), \quad (2.7)$$

$$\tau_{xy} = B(\omega)\dot{\gamma}_0\text{cos}(\theta_2)\text{cos}(\omega t) + B(\omega)\dot{\gamma}_0\text{sen}(\theta_2)\text{sen}(\omega t). \quad (2.8)$$

As componentes em fase com  $\gamma_0$  e  $\dot{\gamma}_0$  são respectivamente:  $G'(\omega) = A(\omega)\text{cos}(\theta_1)$  e  $\eta'(\omega) = B(\omega)\text{cos}(\theta_2)$  enquanto as componentes fora de fase são:  $G''(\omega) = A(\omega)\text{sen}(\theta_1)$  e  $\eta''(\omega) = B(\omega)\text{sen}(\theta_2)$ . É imediato mostrar que após manipulações algébricas simples que:

$$A(\omega) = \sqrt{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2} \quad e \quad \theta_1 = \tan^{-1} \left( \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \right) \quad (2.9)$$

De maneira análoga, mostra-se que:

$$B(\omega) = \sqrt{\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2} \quad e \quad \theta_2 = \tan^{-1} \left( \frac{\eta''(\omega)}{\eta'(\omega)} \right). \quad (2.10)$$

As funções viscoelásticas são interpretadas como parâmetros de armazenamento e dissipação de energia, sendo que  $\eta'(\omega)$  denota o módulo de dissipação da energia que ocorre no escoamento e  $G''(\omega)$  é chamado de módulo de dissipação.  $G'(\omega)$  e  $\eta''(\omega)$  estão relacionados aos efeitos elásticos. Enquanto  $\eta''(\omega)$  esta relacionado ao armazenamento de energia durante a deformação,  $G'(\omega)$  representa o módulo de relaxação elástica do fluido.

### 2.1.1.1 Representação usando variáveis complexas

Uma descrição análoga ao da seção anterior pode ser realizado de uma forma mais completa com o uso de variáveis complexas. A excitação de frequência  $\omega$  imposta a um escoamento com resposta oscilatória pode ser escrita na forma

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}, \quad (2.11)$$

ou em termos da taxa de cisalhamento, tem-se:

$$\dot{\gamma}(t) = i\omega\gamma_0 e^{i\omega t}. \quad (2.12)$$

Define-se a amplitude da taxa de cisalhamento como  $\dot{\gamma}_0 = i\omega\gamma_0$ . A resposta linear em frequência a esta excitação em termos da tensão de cisalhamento é dada por

$$\tau_{xy}(t) = \tilde{\tau}_{xy} e^{i(\omega t + \theta_3)}, \quad (2.13)$$

ou

$$\tau_{xy}(t) = \tau'_{xy} e^{i\omega t}, \quad (2.14)$$

em que  $\tau'_{xy} = \tilde{\tau}_{xy} e^{i\theta_3}$  denota uma amplitude complexa.

Analogamente, como feito na seção anterior, escreve-se a tensão de cisalhamento também em termos da deformação  $\gamma_0$  ou da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}_0(t)$  de coeficientes materiais complexos. Assim

$$\tau_{xy}(t) = \gamma_0 \tilde{G}(\omega) e^{i\omega t}, \quad (2.15)$$

ou

$$\tau_{xy}(t) = \dot{\gamma}_0 \tilde{\eta}(\omega) e^{i\omega t}, \quad (2.16)$$

Define-se  $\tilde{G}(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$  como sendo o módulo elástico complexo e  $\tilde{\eta}(\omega) = \eta'(\omega) + i\eta''(\omega)$  uma viscosidade complexa. A partir das equações (2.15) e (2.16) pode-se determinar as seguintes relações entre as componentes do módulo elástico complexo e as componentes da viscosidade complexa

$$G'(\omega) = \omega \eta''(\omega), \quad (2.17)$$

e

$$G''(\omega) = \omega \eta'(\omega), \quad (2.18)$$

### 2.1.2 Conseqüência da linearidade

A teoria matemática da viscoelasticidade linear é baseada no princípio da superposição. Isto implica que a resposta em qualquer tempo em termos de uma tensão é diretamente proporcional à deformação ou à taxa de deformação. Na teoria viscoelástica linear as equações diferenciais que governam o fenômeno são lineares, da mesma maneira os coeficientes das derivadas temporais são constantes, isto é, os parâmetros materiais são independentes da deformação e da tensão. Uma equação geral para a viscoelasticidade linear pode ser escrita na forma (Oldroyd, 1964) :

$$(1 + \alpha_1 \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \alpha_n \frac{\partial^n}{\partial t^n}) \tau_{xy} = (1 + \beta_1 \frac{\partial}{\partial t} + \beta_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \beta_n \frac{\partial^n}{\partial t^n}) \gamma. \quad (2.19)$$

É importante notar que a equação (2.19) foi escrita por simplicidade em termos da tensão de cisalhamento  $\tau_{xy}$  e da deformação  $\gamma$  relativas ao cisalhamento simples, sendo que, no caso de cisalhamento oscilatório, tais funções são dependentes do tempo. Entretanto, podemos escrever, sem dificuldade, uma equação mais geral para outros tipos de escoamentos, com a tensão e a deformação referidas ao tipo de deformação em particular. Conseqüentemente, pode-se substituir as variáveis escalares  $\gamma$  e  $\tau_{xy}$  por sua representação mais geral, ou seja em termos do tensor de tensões  $\sigma$ .

A seguir serão descritos alguns modelos constitutivos para fluidos viscoelásticos lineares que servirão como base para a teoria viscoelástica não linear, na qual os parâmetros materiais não são mais constantes, dependendo assim não só da frequência de excitação, mas também da deformação. Da mesma forma, na caracterização não linear de fluidos, será introduzido o conceito do princípio da indiferença material do referencial, em que as equações constitutivas envolvendo derivadas temporais são independentes do sistema de referência.

### 2.1.3 Modelo de Maxwell

Maxwell, supondo que os gases têm um comportamento viscoelástico, desenvolveu a primeira teoria constitutiva viscoelástica linear. Maxwell propôs que fluidos com viscosidade e elasticidade podem ser descritos pela equação constitutiva (Bird et al 1987, Barnes et al 1989):

$$\tau_{xy} + \frac{\mu}{G} \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial t} = \mu \dot{\gamma}. \quad (2.20)$$

A interpretação física dada para este modelo pode ser descrita como um sistema mola-amortecedor em série, tal que a constante da mola é dada por  $G$ , com deslocamento  $\gamma$ , e, um amortecedor com constante de amortecimento  $\mu$  (ver figura 2.1). Assim, para uma mola de Hook:

$$\tau_E = G\gamma_E, \quad (2.21)$$

derivando-se a equação (2.21) em relação ao tempo, obtém-se:

$$\dot{\tau}_E = G\dot{\gamma}_E. \quad (2.22)$$

No caso do amortecedor, tem-se:

$$\tau_V = \mu\dot{\gamma}_V. \quad (2.23)$$

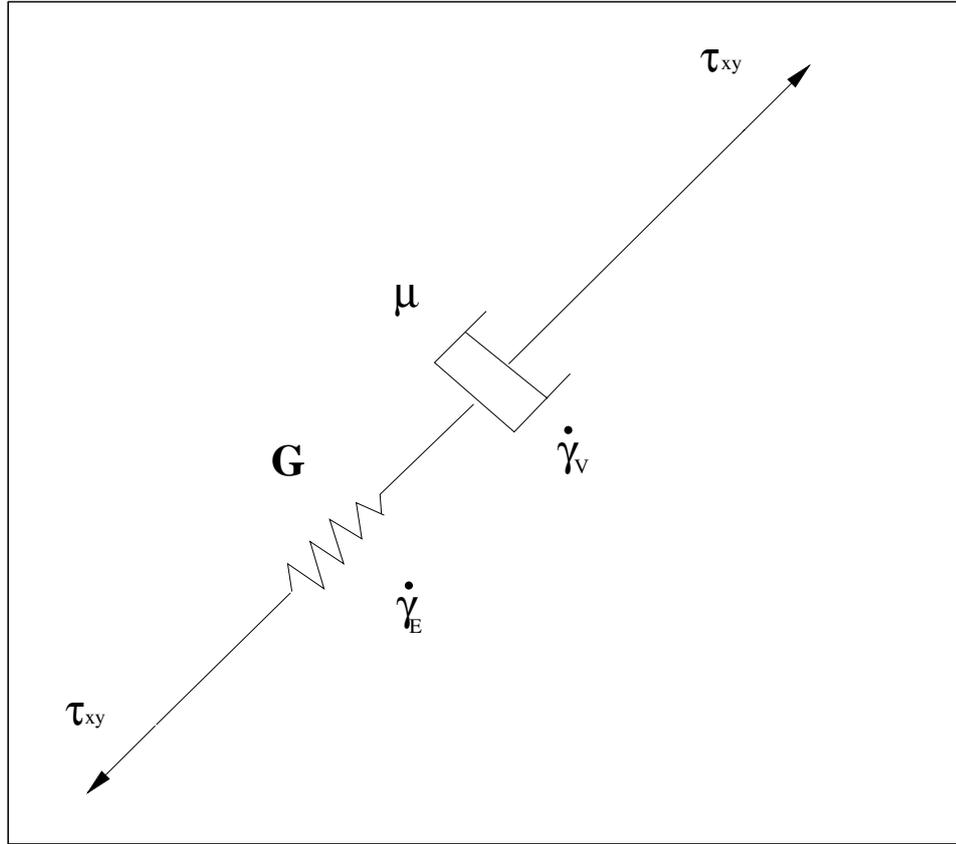


Figura 2.1: Modelo físico em série mola-amortecedor, representando o modelo viscoelástico linear de Maxwell.

Dessa forma, para a configuração em série ilustrada na figura (2.1) tem-se:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_E + \dot{\gamma}_V \quad e \quad \tau_{xy} = \tau_E = \tau_V, \quad (2.24)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\tau}_E}{G} + \frac{\tau_V}{\mu} = \frac{\dot{\tau}_{xy}}{G} + \frac{\tau_{xy}}{\mu}. \quad (2.25)$$

Multiplicando a equação (2.25) por  $\mu$ , tem-se

$$\tau_{xy} + \frac{\mu}{G} \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial t} = \mu \dot{\gamma}, \quad (2.26)$$

recaindo assim na equação constitutiva (2.20). O modelo de Maxwell é recuperado pelo modelo geral dado pela equação (2.19), quando  $\alpha_1 = \mu/G$ , a qual pode ser interpretada como a constante de tempo ou tempo de relaxação, e,  $\beta_1 = \mu = \eta_0$ , como a viscosidade de cisalhamento dinâmica ordem zero.

A generalização do modelo de Maxwell para escoamentos tridimensionais sujeitos a pequenos deslocamentos (ou gradientes de deslocamento) em termos do tensor de tensões  $\boldsymbol{\sigma}$  e o tensor taxa de deformação  $\mathbf{D}$  é dada na forma:

$$\boldsymbol{\sigma} + \alpha_1 \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial t} = 2\eta_0 \mathbf{D}, \quad (2.27)$$

Para um fluido incompressível viscoelástico sujeito a pequenos gradientes de deslocamento ou taxa de deformação arbitrários, a expressão geral para o tensor de tensões total  $\boldsymbol{\Sigma}$ , é escrita na forma:

$$\boldsymbol{\Sigma} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}, \quad (2.28)$$

tal que a parte deviatória  $\boldsymbol{\sigma}$  deve satisfazer a equação (2.27). A equação (2.27) pode ser resolvida integrando-se analiticamente, com o fator integrante  $e^{t/\alpha_1}$ . Dessa forma obtém-se,

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \frac{2\eta_0}{\alpha_1} \int_{-\infty}^t e^{-(t-t')/\alpha_1} \mathbf{D}(t') dt' + \mathbf{C} e^{-t/\alpha_1}, \quad (2.29)$$

A escolha de  $-\infty$  como limite inferior é arbitrária, considerada para simplificar a equação acima de modo que, se especificamos que a tensão no fluido é finita em  $t = -\infty$ , a constante será necessariamente  $\mathbf{C} = \mathbf{0}$ . É importante avaliar o limite do integrando para  $t \rightarrow -\infty$ , desde que ambos, numerador e denominador, tendem para zero quando  $t \rightarrow -\infty$ . Dessa forma pode-se mostrar, com ajuda de algumas manipulações algébricas e usando a regra de L'Hopital, que para essa condição tem-se uma tensão finita da forma:

$$\boldsymbol{\sigma}(-\infty) = 2\eta_0 \mathbf{D}(-\infty). \quad (2.30)$$

Portanto, se  $\mathbf{D}(-\infty)$  é finito, a tensão também é finita em  $t = -\infty$ .

Conseqüentemente, para um escoamento geral tridimensional e incompressível sujeito a pequenas deformações ou taxa de deformação, a equação constitutiva de Maxwell pode ser escrita da seguinte forma:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \frac{2\eta_0}{\alpha_1} \int_{-\infty}^t e^{-(t-t')/\alpha_1} \mathbf{D}(t') dt'. \quad (2.31)$$

A equação (2.31) pode ser simplificada para o caso de um escoamento unidirecional, obtendo-se assim:

$$\tau_{xy}(t) = 2\frac{\eta_0}{\alpha_1} \int_{-\infty}^t e^{-(t-t')/\alpha_1} \dot{\gamma}(t') dt'. \quad (2.32)$$

As equações (2.31) e (2.32) podem ser interpretadas por meio do princípio da causalidade, o qual postula que a tensão depende da história recente do movimento. A equação constitutiva (2.31) expressa que a tensão, em um tempo presente  $t$ , depende da taxa de deformação ou estória de deformação em tempos anteriores  $t'$  (causa precede efeito). Esta é a razão principal do modelo constitutivo em questão recair na integral de convolução ou memória (2.31). Considerando-se o termo exponencial da equação (2.31) pode-se inferir que quanto maior a diferença  $t - t'$ , menos correlacionada estará a tensão em  $t$  com a taxa de deformação naquele  $t'$ . Por outro lado, para tempos mais curtos, a tensão será mais afetada pela estória de deformação pelo fator peso, definido como módulo de relaxação do fluido de Maxwell (Bird et al, 1987):

$$\frac{2\eta_0}{\alpha_1} \int_{-\infty}^t e^{-(t-t')/\alpha_1}. \quad (2.33)$$

Este termo pode ser interpretado do ponto de vista físico como segue. O fluido possui uma memória (“fading memory”) mais efetiva para “lembrar” do estado de deformação experimentado em passados recentes, isto é intervalos pequenos  $t - t'$ . De uma maneira geral, pode-se dizer que a tensão no tempo  $t$  depende da história da taxa de deformação para todo tempo anterior  $-\infty < t' \leq t$ .

Uma forma equivalente da equação integral constitutiva do modelo de Maxwell (Eq. 2.31), pode ser escrita em termos do tensor deformação de Cauchy,  $\mathbf{F}(t)$  (Bird et al 1987, Cunha 2006). Com este objetivo, definimos o tensor de deformação como:

$$\mathbf{F}(t) = \int_{-\infty}^t \mathbf{D}(t') dt', \quad (2.34)$$

Agora, integrando-se por partes a equação (2.31) obtém-se:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \frac{2\eta_0}{\alpha_1^2} \int_{-\infty}^t e^{-(t-t')/\alpha_1} [\mathbf{F}(t) - \mathbf{F}(t')] dt', \quad (2.35)$$

em que o termo  $[\mathbf{F}(t) - \mathbf{F}(t')]$  denota a deformação no tempo  $t$  relativa a deformação no tempo  $t'$ . Este resultado mostra que, diferente de um sólido puramente elástico, não existe um estado de referência  $t_0$  único para ser usado numa descrição de deformação.

#### 2.1.4 Modelo de Jeffrey

Do mesmo modo que o modelo de Maxwell, o modelo de Jeffrey é usado como ponto de partida para propostas de modelos viscoelásticos não lineares. Portanto, este modelo expressa ainda uma relação linear entre o tensor de tensões  $\boldsymbol{\sigma}$  e o tensor taxa de deformação  $\mathbf{D}$ . O modelo de Jeffrey é uma simplificação do modelo mais geral da viscoelasticidade dada pela equação (2.19), assumindo que os primeiros coeficientes das derivadas temporais de  $\boldsymbol{\sigma}$  e  $\mathbf{D}$  sejam diferentes de zero, conseqüentemente:

$$\boldsymbol{\sigma} + \alpha_1 \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial t} = 2\eta_0 \left( \mathbf{D} + \alpha_2 \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right). \quad (2.36)$$

Na equação (2.36) pode-se identificar duas constantes de tempo  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  como sendo o tempo de relaxação e o tempo de retardação, respectivamente. O modelo de Jeffrey, mostrado na equação diferencial ordinária (2.36), também pode ser representado na forma integral com as condições iniciais que tanto  $\boldsymbol{\sigma}$ ,  $\mathbf{D}$  e  $\partial \mathbf{D} / \partial t$  sejam finitos para  $t = -\infty$ . Com isso, a integração resulta em:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = 2\eta_0 \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \mathbf{D}(t) + \int_{-\infty}^t \frac{2\eta_0}{\alpha_1} \left( 1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right) e^{-(t-t')/\alpha_1} \mathbf{D}(t') dt', \quad (2.37)$$

Analisando-se a equação constitutiva (2.37), nota-se que uma condição necessária para não ter problemas com a convergência da integral no decaimento da exponencial na

condição  $t = -\infty$  é assumindo que  $\alpha_2 < \alpha_1$ . Nota-se também que fazendo  $\alpha_2 = 0$  recupera-se a equação constitutiva do modelo de Maxwell dada pela equação (2.31).

Com o intuito de transformar a equação (2.37) numa forma integral envolvendo todos os termos como integrando, devemos utilizar as propriedades da função delta de Dirac  $\delta(t)$ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t)\delta(t-t')dt = 2 \int_{-\infty}^{t'} f(t)\delta(t-t')dt = f(t'), \quad (2.38)$$

e,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t)\delta'(t-t')dt = -f'(t'). \quad (2.39)$$

Aplicando as propriedades acima, a equação (2.37) pode ser reescrita na forma:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \int_{-\infty}^t \left\{ \frac{2\eta_0}{\alpha_1} \left(1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right) e^{-(t-t')/\alpha_1} + 4\eta_0 \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \delta(t-t') \right\} \mathbf{D}(t') dt'. \quad (2.40)$$

Comparando-se as equações (2.31) e (2.40) nota-se que estas apresentam uma forma semelhante, diferindo-se pelo termo entre chaves da equação (2.40). Isto é, pelo módulo de relaxação, diferente para o modelo de Jeffrey quando comparado com o módulo de relaxação do modelo de Maxwell, dado pela equação (2.33). Cabe ressaltar que vários outros modelos lineares podem ser encontrados na literatura, adicionando-se mais derivadas temporais nas equações constitutivas, ou seja, partindo da equação constitutiva geral da viscoelasticidade linear (Eq. (2.19)) e tomando-se outros coeficientes diferentes de zero. No entanto, para o objetivo deste trabalho, os modelos apresentados neste capítulo são suficientes para descrever soluções poliméricas no contexto da viscoelasticidade linear e não linear.

Analogamente, como feito no modelo de Maxwell, pode-se reescrever a equação constitutiva (2.40) em termos do tensor deformação  $\mathbf{F}(t)$ . Com este fim, integra-se por partes a equação (2.40), obtendo-se:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \int_{-\infty}^t \left\{ \frac{2\eta_0}{\alpha_1^2} \left(1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right) e^{-(t-t')/\alpha_1} + 4\eta_0 \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \frac{\partial \delta(t-t')}{\partial t} \right\} [\mathbf{F}(t) - \mathbf{F}(t')] dt'. \quad (2.41)$$

### 2.1.5 Generalização do modelo viscoelástico linear

Os modelos viscoelásticos lineares apresentados neste capítulo possuem uma forma equivalente integral. Em outras palavras uma integral em toda a história de tempo (convolução) de um módulo de relaxação multiplicado pelo tensor taxa de deformação  $\mathbf{D}$ . Cada um destes modelos diferem pelo grau de complexidade inserido na viscosidade e elasticidade do fluido. Uma equação integral que descreve de uma forma geral modelos viscoelásticos lineares, incluindo os discutidos anteriormente, é conhecida como equação da viscoelasticidade linear generalizada (Bird et al 1987)

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \int_{-\infty}^t G_r(t-t') \mathbf{D}(t') dt', \quad (2.42)$$

ou em termos do tensor deformação  $\mathbf{F}(t)$  pode-se escrever a equação (2.42) na forma

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \int_{-\infty}^t M(t-t') \mathbf{F}(t, t') dt', \quad (2.43)$$

em que  $G_r(t-t')$  denota o módulo de relaxação e  $M(t-t')$  denota a função memória. Este modelo é o ponto de partida para a maioria dos modelos viscoelásticos desenvolvidos, e serão referência para proposição e análise de modelos viscoelásticos não lineares. Para obter a descrição do fluido a partir da equação (2.42) deve-se substituir a expressão equivalente para  $G_r(t-t')$ . É instrutivo lembrar que as equações (2.42) e (2.43) são equivalentes, somente, se  $\mathbf{D}$  for finito no limite de  $t = -\infty$  e os gradientes de deslocamentos forem infinitesimalmente pequenos.

As equações (2.42) e (2.43) têm uma característica importante, o integrando consiste no produto de duas funções. A primeira depende da natureza do fluido, isto é, dos parâmetros materiais  $\eta_n$  e  $\alpha_n$  e a segunda depende da natureza do escoamento, ou seja, da cinemática do escoamento ( $\mathbf{D}(t')$  ou  $\mathbf{F}(t, t')$ ).

Nas equações (2.42) e (2.43), as funções  $G_r(s)$  e  $M(s)$  são funções positivas que decrescem monotonicamente para zero quando  $s = t - t'$  tende para o infinito. Fluidos viscoelásticos geralmente possuem memória ou “Fading Memory”.

## 2.2 DESCRIÇÃO FENOMENOLÓGICA DAS EQUAÇÕES CONSTITUTIVAS

Uma descrição fenomenológica da equação constitutiva do tensor de tensões para um fluido não linear é apresentada a seguir. Da mesma forma será introduzida a definição de materiais simples e dos princípios básicos que estes tipos de materiais devem seguir para sua caracterização reológica. Será examinado também o papel importante que exerce o tensor gradiente de deslocamento relativo ou simplesmente gradiente de deformação  $\mathbf{F}$  na formulação da nossa equação constitutiva.

### 2.2.1 Materiais simples

Para uma formulação correta das equações constitutivas é necessário e até intuitivo se pensar que devemos seguir uma série de condições ou princípios gerais (formalismo constitutivo) para a caracterização de um material. Com este intuito, a seguir descrevem-se alguns princípios do formalismo constitutivo necessários para a construção de uma equação constitutiva de um tipo especial de material, conhecidos como Fluidos Simples.

#### 2.2.1.1 Causalidade

O princípio de causalidade é a relação entre causa e efeito, onde se postula que o tensor de tensões  $\boldsymbol{\sigma}$  depende da história recente do movimento. Uma equação constitutiva mais geral relaciona a tensão do material no tempo presente  $t$  com experiências prévias de deformações sofridas pelo material. Portanto

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \mathcal{F}(\textit{história do material}), \quad (2.44)$$

tal que  $\mathcal{F}$  é um funcional que envolve derivadas e integrais do campo de velocidade com respeito ao tempo e espaço e contém um número de coeficientes que podem ser interpretados como propriedades físicas do material ou fluido.

### 2.2.1.2 Ação local

Este princípio é também conhecido como Hipótese do Contínuo (Oldroyd, 1950). Considere uma descrição Lagrangiana do movimento em que o material tem uma posição  $\boldsymbol{\xi}$  em  $t = 0$ , para algum estado de referência, em seguida move-se para a posição  $\mathbf{X}(\boldsymbol{\xi}, t)$  no tempo  $t^*$  e para a posição  $\mathbf{x}(\boldsymbol{\xi}, t)$  no tempo  $t$  (ver figura 2.2). Este princípio postula que somente as moléculas ou partículas vizinhas (pequenas vizinhanças) de um material deverão ser envolvidas no cálculo local da tensão em um ponto (“Local Action Principle”). Este princípio é consistente com a idéia de forças de curto alcance entre moléculas para um material real. Usando uma série de Taylor pode-se escrever que

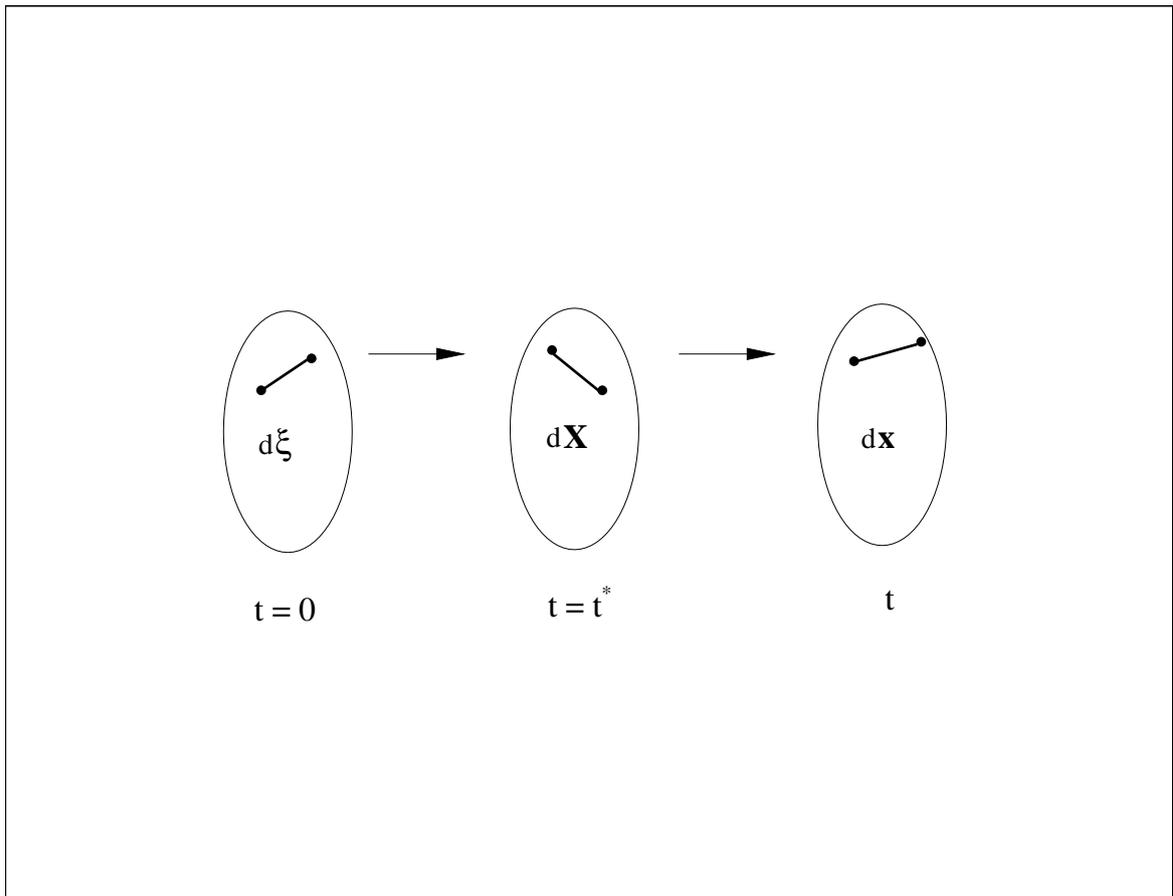


Figura 2.2: Posição da macromolécula para diferentes tempos

$$\mathbf{X}(\boldsymbol{\xi} + d\boldsymbol{\xi}) = \mathbf{X}(\boldsymbol{\xi}) + \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \boldsymbol{\xi}} d\boldsymbol{\xi} + O(d\boldsymbol{\xi}^2), \quad (2.45)$$

ou:

$$d\mathbf{X} = \mathbf{X}(\boldsymbol{\xi} + d\boldsymbol{\xi}) - \mathbf{X}(\boldsymbol{\xi}) = \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \boldsymbol{\xi}} d\boldsymbol{\xi} + O(d\boldsymbol{\xi}^2). \quad (2.46)$$

Analogamente, tem-se

$$d\mathbf{x} = \mathbf{x}(\boldsymbol{\xi} + d\boldsymbol{\xi}) - \mathbf{x}(\boldsymbol{\xi}) = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} d\boldsymbol{\xi} + O(d\boldsymbol{\xi}^2). \quad (2.47)$$

Conseqüentemente, uma pequena fibra material ou arco  $d\boldsymbol{\xi}$  em  $t = 0$  torna-se:

$$d\mathbf{X} = \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \boldsymbol{\xi}} d\boldsymbol{\xi} \quad em \quad t = t^*, \quad (2.48)$$

e

$$d\mathbf{x} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} d\boldsymbol{\xi} \quad em \quad t. \quad (2.49)$$

Define-se o tensor gradiente de deformação ou, simplesmente, tensor deformação  $\mathbf{F}(t^*)$  como sendo:

$$\mathbf{F}(t^*) = \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \boldsymbol{\xi}}. \quad (2.50)$$

Agora, o tensor de tensões pode ser escrito em termos do funcional  $\mathcal{F}$  como:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \mathcal{F} \{ \mathbf{F}(0 \leq t^* \leq t) \}, \quad (2.51)$$

Cabe ressaltar que a hipótese do contínuo está implícita no fato de tomar-se somente um termo da expansão de Taylor para pequenos  $\delta \mathbf{X}$ , isto é:

$$\delta_e \ll |\delta \mathbf{X}| \ll \ell_e, \quad (2.52)$$

em que  $\delta_e$  está numa escala microestrutural do material, e  $\ell_e$  numa escala macroscópica característica do escoamento.

### 2.2.1.3 Invariância de coordenadas

Uma equação constitutiva tem que ser válida independente do sistema de coordenadas em que o vetor posição, velocidade e tensor de tensões estão descritos. Isto quer dizer, que a forma funcional  $\mathcal{F}$  deve ser mantida independentemente de  $\boldsymbol{\sigma}$  e  $\mathbf{u}$  serem descritos em coordenadas cartesianas, cilíndricas, esféricas ou qualquer outro tipo de coordenada curvilínea. Conseqüentemente, não se obtém novas leis cada vez que um sistema de coordenadas diferente é utilizado na descrição de um escoamento.

### 2.2.1.4 *Fading memory*

Este princípio requer que a estrutura instantânea do campo de tensões tenha uma dependência muito mais forte da história de deformação ou taxa de deformação do fluido em tempos mais recentes, do que da história em tempos passados. Isto implica que, para um tempo passado  $t'$  e um tempo atual do estado do fluido  $t$  tem-se que o efeito da deformação sobre o tensor de tensões  $\boldsymbol{\sigma}$  é maior para  $t' \sim t$  do que para uma história distante da condição atual, isto é  $t' \ll t$ .

### 2.2.1.5 Ausência de um estado de referência

Como o próprio nome indica, este princípio postula que, em geral, não existe um estado natural preferencial do material, o que difere do comportamento de um sólido elástico.

### 2.2.1.6 Indiferença material do referencial

Também conhecido como o Princípio da Objetividade (Oldroyd, 1950). Este princípio requer que o campo instantâneo de tensões independa do movimento do observador. A resposta mecânica de um material não deve ser afetada por um movimento de corpo rígido arbitrário (translação e rotação do material). Sistemas de referência são invenções do observador e não são intrínsecos ao material em questão. Neste princípio está implícito que a inércia das moléculas ou partículas do fluido de uma suspensão ou gotas de uma emulsão não afetam as propriedades constitutivas. Entretanto, este princípio não é assegurado para uma suspensão diluída de esferas em que o número de Reynolds da microescala não é pequeno (Ryskin e Rallison, 1980).

Uma transformação espacial homogênea, dependente do tempo do sistema de coordenadas  $xyz$  para um outro sistema de coordenadas  $x'y'z'$  pode ser expressa matematicamente na forma

$$\mathbf{x}' = \mathbf{b}(t') + \mathbf{Q}(t') \cdot \mathbf{x} \quad e \quad t' = t - \varphi, \quad (2.53)$$

em que  $\mathbf{Q}$  denota um tensor ortogonal de segunda ordem que representa uma transformação ortogonal de rotação de corpo rígido,  $\mathbf{b}(t)$  denota uma função vetorial arbitrária representando uma translação dependente do tempo do novo referencial com relação ao antigo, e,  $\varphi$  denota uma constante arbitrária. Qualquer vetor  $\mathbf{x}$  deve obedecer a seguinte regra de transformação (Aris 1962)

$$\mathbf{x}' = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{x} \quad ou \quad \mathbf{x} = \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{x}' \quad (2.54)$$

Como o tensor de tensões é um tensor de segunda ordem e assumindo-se ser uma quantidade objetiva, o mesmo deve obedecer a lei de transformação:

$$\boldsymbol{\sigma}' = \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T, \quad (2.55)$$

em que  $\boldsymbol{\sigma}'$  refere-se ao sistema de coordenadas  $x'y'z'$ , enquanto,  $\boldsymbol{\sigma}$  ao sistema de coordenadas  $xyz$ . Quantidades vetoriais e tensoriais que são invariantes a uma mudança de sistema de referência são ditas objetivas ou indiferentes ao sistema de coordenadas.

A invariância em relação ao sistema de coordenadas significa dizer que um escalar deve permanecer inalterado à mudança, um vetor preserva o mesmo significado físico, isto é, o vetor  $\mathbf{u} = \mathbf{y} - \mathbf{x}$  no sistema de coordenadas  $xyz$  deve ser  $\mathbf{u}' = \mathbf{y}' - \mathbf{x}'$  no sistema de coordenadas  $x'y'z'$ . Um tensor de segunda ordem é equivalente a uma transformação linear quando multiplicado por um vetor objetivo leva a outro vetor objetivo. Ou seja, obtém-se uma descrição da forma:

$$\mathbf{u}' = \mathbf{y}' - \mathbf{x}', \quad (2.56)$$

então,

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{y} - \mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}, \quad (2.57)$$

ou, equivalentemente,

$$\mathbf{u}' = \mathbf{Q} \cdot (\mathbf{y} - \mathbf{x}) = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}. \quad (2.58)$$

Para uma mudança de referencial homogênea descrita pela equação (2.53), escalares, vetores e tensores objetivos transformam-se, respectivamente, pelas seguintes leis:

$$\begin{aligned} \varphi' &= \varphi \\ \mathbf{u}' &= \mathbf{Q}(t') \cdot \mathbf{u} \\ \boldsymbol{\sigma}' &= \mathbf{Q}(t') \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T(t'), \end{aligned} \quad (2.59)$$

em que  $\varphi$  é um escalar qualquer.

Cabe lembrar que, materiais que obedecem aos princípios ou condições listados anteriormente são denominados Fluidos Simples.

### 2.2.2 Relação constitutiva para um material simples

Considerando-se os princípios básicos necessários para a formulação de uma equação constitutiva para um fluido simples vistos na seção anterior, procede-se com a caracterização de fluidos viscoelásticos em termos do tensor gradiente de deformação  $\mathbf{F}$ . Para isso, define-se o tensor gradiente de deformação relativo, como:

$$\mathbf{F}_t(t^*) = \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}}, \quad (2.60)$$

em que  $\mathbf{X}$  denota o vetor posição no tempo  $t^*$  e  $\mathbf{x}$  denota o vetor posição no tempo  $t$ . Quando  $t^* = t$ ,  $\mathbf{F}_t(t^*)$  reduzem-se a

$$\mathbf{F}_t(t) = \mathbf{I}, \quad (2.61)$$

em que  $\mathbf{I}$  denota o tensor identidade isotrópico canônico.

Como  $\mathbf{F}_t(t^*)$  é inversível, do teorema da decomposição polar (Aris, 1962) pode-se decompor o tensor gradiente de deformação da seguinte forma:

$$\mathbf{F}_t(t^*) = \mathbf{R}_t(t^*) \cdot \mathbf{U}_t(t^*), \quad (2.62)$$

em que o tensor  $\mathbf{R}_t(t^*)$  é um tensor ortogonal representando uma rotação de corpo rígido e  $\mathbf{U}_t(t^*)$  denota um tensor simétrico positivo definido representando uma deformação, isto é:

$$\mathbf{R}_t^T(t^*) \cdot \mathbf{R}_t(t^*) = \mathbf{I} \quad e \quad \mathbf{U}_t^T(t^*) = \mathbf{U}_t(t^*). \quad (2.63)$$

Manipulando-se as equações (2.62) e (2.63) pode-se mostrar que (Cunha, 2003)

$$\mathbf{U}_t^2(t^*) = \mathbf{F}_t^T(t^*) \cdot \mathbf{F}_t(t^*). \quad (2.64)$$

Para escrever a equação constitutiva do tensor de tensões  $\boldsymbol{\sigma}(t)$  em termos de  $\mathbf{F}_t(t^*)$ , basta agora usar a regra da cadeia conforme descrito abaixo

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \mathcal{F} \left\{ \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \boldsymbol{\xi}} : 0 \leq t^* \leq t \right\}, \quad (2.65)$$

mas,

$$\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \boldsymbol{\xi}} = \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} = \mathbf{F}_t(t^*) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}}. \quad (2.66)$$

Portanto a equação (2.65) pode ser expressa na seguinte forma

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \mathcal{F} \left\{ \mathbf{F}_t(t^*) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} \right\}. \quad (2.67)$$

Aplica-se na sequência a lei de transformação ao tensor gradiente de deformação relativa para verificar se este tensor obedece ao princípio de objetividade, considerando a transformação homogênea  $x'_i = Q_{ij}(t)x_j + b_i(t)$  e da mesma forma  $X'_i = Q_{ij}(t')X_j(t') + b_i(t')$ . Agora usando a regra da cadeia:

$$F'_{ij} = \frac{\partial X'_i}{\partial x'_j} = \frac{\partial X'_i}{\partial X_m} \frac{\partial X_m}{\partial x_n} \frac{\partial X_m}{\partial x'_j}, \quad (2.68)$$

mas  $\partial X'_i / \partial X_m = Q_{im}$ , portanto:

$$F'_{ij} = \frac{\partial X'_i}{\partial x'_j} = Q_{im}(t') F_{mn}(t') Q_{jn}(t), \quad (2.69)$$

ou em notação de Gibbs:

$$\mathbf{F}'_t(t') = \mathbf{Q}(t') \cdot \mathbf{F}_t(t') \cdot \mathbf{Q}^T(t) \quad (2.70)$$

O resultado acima não obedece ao princípio da objetividade, uma vez que isto envolve tempos em diferentes estados de deformação, isto é,  $\mathbf{Q}(t') \cdot \mathbf{F}_t(t') \cdot \mathbf{Q}^T(t) \neq \mathbf{Q}(t') \cdot \mathbf{F}_t(t') \cdot \mathbf{Q}^T(t')$ . Note também que  $\frac{\partial \mathbf{x}'}{\partial \boldsymbol{\xi}'} = \mathbf{Q}(t) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} \cdot \mathbf{Q}(0)$ , em que  $\mathbf{Q}(0) = \mathbf{I}$ .

A relação funcional do tensor de tensões deve ser invariante a uma mudança de referencial, ou seja:

$$\boldsymbol{\sigma}'(t) = \mathcal{F} \left\{ \mathbf{F}'_t(t^*) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}'}{\partial \boldsymbol{\xi}'} \right\}, \quad (2.71)$$

o que é equivalente usando 2.70:

$$\mathbf{Q}(t) \cdot \boldsymbol{\sigma}(t) \cdot \mathbf{Q}^T(t) = \mathcal{F} \left\{ \mathbf{Q}(t^*) \cdot \mathbf{F}_t(t^*) \cdot \mathbf{Q}^T(t) \cdot \mathbf{Q}(t) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} \cdot \mathbf{Q}^T(0) \right\} \quad \text{para } t^* \leq t. \quad (2.72)$$

Sendo

$$\mathbf{Q}^T(t) \cdot \mathbf{Q}(t) = \mathbf{I} \quad e \quad \mathbf{Q}^T(0) = \mathbf{I}, \quad (2.73)$$

obtém-se,

$$\mathbf{Q}(t) \cdot \boldsymbol{\sigma}(t) \cdot \mathbf{Q}^T(t) = \mathcal{F} \left\{ \mathbf{Q}(t^*) \cdot \mathbf{F}_t(t^*) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} \right\} \quad para \quad 0 \leq t^* \leq t. \quad (2.74)$$

Utilizando-se a decomposição polar da equação (2.62), fazendo  $\mathbf{Q}(t^*) = \mathbf{R}^T(t^*)$  na equação (2.74), obtém-se:

$$\mathbf{Q}(t) \cdot \boldsymbol{\sigma}(t) \cdot \mathbf{Q}^T(t) = \mathcal{F} \left\{ \mathbf{R}^T(t^*) \cdot \mathbf{R}(t^*) \cdot \mathbf{U}(t^*) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} \right\} \quad para \quad 0 \leq t^* \leq t. \quad (2.75)$$

Em consequência deste resultado, pode-se escrever que:

$$\mathbf{Q}(t) \cdot \boldsymbol{\sigma}(t) \cdot \mathbf{Q}^T(t) = \boldsymbol{\sigma}'(t) = \mathcal{F} \left\{ \mathbf{U}(t^*) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\xi}} \right\} \quad para \quad 0 \leq t^* \leq t, \quad (2.76)$$

Este resultado é importante por mostrar que  $\boldsymbol{\sigma}'(t)$  tem uma dependência funcional somente do tensor de deformação  $\mathbf{U}(t^*)$ . Cabe notar que, para um fluido simples não existe um estado de referência natural, assim o termo em  $\boldsymbol{\xi}$  não deveria aparecer explicitamente.

$$\mathbf{Q}(t) \cdot \boldsymbol{\sigma}(t) \cdot \mathbf{Q}^T(t) = \boldsymbol{\sigma}'(t) = \mathcal{F}\{\mathbf{U}(t^*)\}, \quad -\infty \leq t^* \leq t. \quad (2.77)$$

Agora,  $\mathcal{F}$  deve satisfazer:

$$\mathbf{Q}(t) \cdot \mathcal{F}\{\mathbf{U}(t^*)\} \cdot \mathbf{Q}^T(t) = \mathcal{F}\{\mathbf{Q}(t) \cdot \mathbf{U}(t^*) \cdot \mathbf{Q}^T(t)\}. \quad (2.78)$$

o qual pode ser mostrado para assegurar a objetividade da relação constitutiva de  $\boldsymbol{\sigma}$  com o funcional  $\mathcal{F}$  da equação (2.77).

### 2.2.3 Derivadas temporais

Tendo-se as bases físicas para escrever uma equação constitutiva de fluidos Simples, como visto nas seções anteriores, é desejado obter-se a partir de agora uma equação explícita para o tensor de tensões a partir da equação (2.77). Com esse objetivo será definido o tensor de deformação de Cauchy-Green  $\mathbf{C}$  a partir do tensor de deformação  $\mathbf{F}$ , o qual será derivado com respeito ao tempo repetidas vezes. As taxas de variação do tensor  $\mathbf{C}$  resultarão em outros tensores objetivos, conhecidos como tensores de Rivlin-Ericksen (Tanner 2000, Cunha 2006) e a partir destes tensores objetivos, serão caracterizados fluidos não lineares.

Considera-se novamente uma descrição Lagrangiana do movimento de duas partículas separadas por uma distância  $d\mathbf{X}$ , inicialmente em um tempo  $t^*$  de referência, na ausência de deformação, para um tempo posterior  $t$  a configuração das partículas muda para  $d\mathbf{x}$ . A referida mudança de configuração ou movimento relativo pode ser descrita em termos do tensor gradiente de deformação ou tensor de deformação. Com este objetivo e utilizando-se uma série de Taylor de primeira ordem para análise nas vizinhanças de  $\mathbf{X}$ . Assim

$$\mathbf{x}(\mathbf{X} + d\mathbf{X}, t) = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t) + \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}} d\mathbf{X} + O(d\mathbf{X}^2), \quad (2.79)$$

Para pequenos deslocamentos materiais  $d\mathbf{X}$  (arcos infinitesimais) o termo de segunda ordem da equação (2.79) tende para zero, resultando na relação fundamental para o estudo da deformação da forma:

$$d\mathbf{X} = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}. \quad (2.80)$$

Como mostrado na seção §(2.2.2) (Eq. 2.60), define-se o tensor taxa de deformação  $\mathbf{F}$  e do teorema da decomposição polar, obtém-se:

$$\mathbf{F} = \mathbf{R}(t^*) \cdot \mathbf{U}(t^*), \quad (2.81)$$

em que o tensor  $\mathbf{R}(t^*)$  representa a rotação de corpo rígido e o tensor  $\mathbf{U}(t^*)$  representa o estiramento ou “stretching” do arco ou fibra infinitesimal  $d\mathbf{X}$ .

Multiplicando-se o tensor gradiente de deformação  $\mathbf{F}$  pelo seu transposto  $\mathbf{F}^T$  na equação (2.81), tem-se:

$$\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} = \mathbf{U}(t^*) \cdot \mathbf{R}^T(t^*) \cdot \mathbf{R}(t^*) \cdot \mathbf{U}(t^*) = \mathbf{U}^2(t^*). \quad (2.82)$$

Define-se o Tensor deformação de Cauchy-Green, como sendo

$$\mathbf{C}(t^*) = \mathbf{U}^2(t^*) = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}. \quad (2.83)$$

Para obter-se uma expressão da deformação do vetor  $d\mathbf{X}$  em termos do tensor de deformação de Cauchy-Green, multiplica-se a equação (2.80) por  $d\mathbf{X}$ , isto é:

$$d\mathbf{X} \cdot d\mathbf{X} = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x} \cdot \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}, \quad (2.84)$$

utilizando-se a propriedade do produto escalar entre vetores e tensores de segunda ordem  $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{A} \cdot \mathbf{b}) = \mathbf{b} \cdot (\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{a})$ , em que  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  são vetores e  $\mathbf{A}$  é um tensor de segunda ordem, obtém-se:

$$|d\mathbf{X}|^2 = d\mathbf{x} \cdot \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}, \quad (2.85)$$

ou em termos do tensor de Cauchy-Green  $\mathbf{C}(t^*)$  (Truesdell e Noll, 1965), tem-se:

$$|d\mathbf{X}| = \sqrt{d\mathbf{x} \cdot \mathbf{C}(t^*) \cdot d\mathbf{x}}. \quad (2.86)$$

### 2.2.3.1 Taxa de variação do tensor deformação de Cauchy-Green - tensor Rivlin-Erickson

Reescrevendo o tensor deformação de Cauchy-Green em notação indicial, tem-se:

$$C_{ij}(t^*) = F_{ki}(t^*)F_{kj}(t^*) = \frac{\partial X_k(t^*)}{\partial x_i} \frac{\partial X_k(t^*)}{\partial x_j}. \quad (2.87)$$

Assumindo-se que as trajetórias do movimento são conhecidas e que a história de deformação  $\mathbf{C}(t^*)$  também é conhecida para  $t^* \leq t$ . Deriva-se a equação (2.87) com respeito a  $t^*$ , notando que  $\mathbf{X}$  é função de  $t^*$  enquanto  $\mathbf{x}$  não, tem-se em notação indicial:

$$\frac{dC_{ij}(t^*)}{dt^*} = \frac{\partial X_k(t^*)}{\partial x_i} \frac{\partial u_k(t^*)}{\partial x_j} + \frac{\partial u_k(t^*)}{\partial x_i} \frac{\partial X_k(t^*)}{\partial x_j}. \quad (2.88)$$

Portanto para  $t^* = t$ , quando  $X_k = x_k$ , tem-se:

$$\frac{dC_{ij}(t^* = t)}{dt^*} = \frac{\partial u_i(t^*)}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j(t^*)}{\partial x_i} = 2D_{ij} = A_{ij}^{(1)}. \quad (2.89)$$

Define-se  $A_{ij}^{(1)} = 2D_{ij}$  como o primeiro tensor de Rivlin-Ericksen, o qual em notação de Gibbs é escrito da forma:

$$\mathbf{A}^{(1)} = 2\mathbf{D} \quad (2.90)$$

Derivando-se novamente a equação (2.89) com respeito a  $t^*$ , obtém-se:

$$\frac{d^2 C_{ij}(t^*)}{dt^{*2}} = \frac{d}{dt^*} \left( \frac{\partial X_k(t^*)}{\partial x_i} \frac{\partial u_k(t^*)}{\partial x_j} \right) + \frac{d}{dt^*} \left( \frac{\partial u_k(t^*)}{\partial x_i} \frac{\partial X_k(t^*)}{\partial x_j} \right). \quad (2.91)$$

Procedendo-se com a derivação termo a termo, aplicando a regra da cadeia e após algumas manipulações matemáticas, obtém-se a expressão (Cunha 2006)

$$\begin{aligned} \frac{d^2 C_{ij}(t^*)}{dt^{*2}} = & \frac{2\partial u_k(t^*)}{\partial x_i} \frac{\partial u_k(t^*)}{\partial x_j} + \frac{\partial X_k(t^*)}{\partial x_i} \frac{\partial X_m(t^*)}{\partial x_j} \frac{d}{dt^*} \left( \frac{\partial u_k(t^*)}{\partial X_m} \right) + \\ & \frac{\partial X_k(t^*)}{\partial x_i} \frac{\partial u_k(t^*)}{\partial X_m} \frac{\partial u_m(t^*)}{\partial x_j} + \frac{\partial X_m(t^*)}{\partial x_i} \frac{d}{dt^*} \left( \frac{\partial u_k(t^*)}{\partial X_m} \right) \frac{\partial X_k(t^*)}{\partial x_j} + \frac{\partial X_k(t^*)}{\partial x_j} \frac{\partial u_k(t^*)}{\partial X_m} \frac{\partial u_m(t^*)}{\partial x_i}. \end{aligned} \quad (2.92)$$

Novamente, no limite em que  $t^* \rightarrow t$ , que é equivalente a assumir  $X_k \rightarrow x_k$ . Nestas condições, tem-se:

$$\frac{d^2 C_{ij}(t^*)}{dt^{*2}} = \frac{2\partial u_k(t^*)}{\partial x_i} \frac{\partial u_k(t^*)}{\partial x_j} + \frac{d}{dt^*} \left( \frac{\partial u_i(t^*)}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial u_i(t^*)}{\partial x_m} \frac{\partial u_m(t^*)}{\partial x_j} + \frac{d}{dt^*} \left( \frac{\partial u_j(t^*)}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial u_j(t^*)}{\partial x_m} \frac{\partial u_m(t^*)}{\partial x_i}. \quad (2.93)$$

Utilizando-se a definição do tensor Rivlin-Erickson da equação (2.90), a equação (2.93) é simplificada para a forma

$$\frac{d^2 C_{ij}(t^*)}{dt^{*2}} = \frac{d}{dt^*} \left( A_{ij}^{(1)} \right) + \frac{\partial u_m(t^*)}{\partial x_j} A_{im}^{(1)} + \frac{\partial u_m(t^*)}{\partial x_i} A_{jm}^{(1)}. \quad (2.94)$$

Note que o tensor  $A_{ij}^{(1)} = 2D_{ij}$  é simétrico, isto é,  $A_{ij}^{(1)} = A_{ji}^{(1)}$ .

Define-se o 2º Tensor de Rivlin-Erickson como:

$$\frac{d^2 C_{ij}(t^*)}{dt^{*2}} = A_{ij}^{(2)}. \quad (2.95)$$

Reescrevendo a equação (2.94) em notação de Gibbs, obtém-se:

$$\mathbf{A}^{(2)} = \frac{d}{dt^*} \left( \mathbf{A}^{(1)} \right) + \nabla \mathbf{u}(t^*) \cdot \mathbf{A}^{(1)} + \mathbf{A}^{(1)} \cdot \nabla \mathbf{u}^T(t^*), \quad (2.96)$$

observando-se que:

$$\frac{\partial u_m(t^*)}{\partial x_i} A_{jm}^{(1)} = (\nabla \mathbf{u}(t^*) \cdot \mathbf{A}^{(1)})_{ij} \quad e \quad \frac{\partial u_m(t^*)}{\partial x_j} A_{mi}^{(1)} = (\mathbf{A}^{(1)} \cdot \nabla \mathbf{u}^T(t^*))_{ij}. \quad (2.97)$$

Cabe ressaltar neste ponto que, o observador translada com a partícula quando se considera o tempo  $t^*$  e a derivada temporal  $d\mathbf{A}^{(1)}/dt^*$ , quando  $t^* \rightarrow t$ , deve ser entendida como a derivada material  $D\mathbf{A}^{(1)}/Dt^*$ . Conseqüentemente, reescreve-se a equação (2.96) como:

$$\mathbf{A}^{(2)} = \frac{D}{Dt^*} \left( \mathbf{A}^{(1)} \right) + \nabla \mathbf{u}(t^*) \cdot \mathbf{A}^{(1)} + \mathbf{A}^{(1)} \cdot \nabla \mathbf{u}^T(t^*). \quad (2.98)$$

Pode-se continuar o processo de derivação com respeito a  $t^*$  do tensor de Cauchy-Green e se obter uma expressão recursiva geral para o tensor  $\mathbf{A}^{(n+1)}$  (Rivlin e Erckson, 1955) Com isto é possível mostrar que:

$$\mathbf{A}^{(n+1)} = \frac{D}{Dt^*} \left( \mathbf{A}^{(n)} \right) + \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{A}^{(n)} + \mathbf{A}^{(n)} \cdot \mathbf{L}, \quad (2.99)$$

em que  $\mathbf{L} = \nabla \mathbf{u}^T(t^*)$  e  $\mathbf{L}^T = \nabla \mathbf{u}(t^*)$

### 2.2.3.2 Expansão de Rivlin-Ericksen

A representação do tensor de Cauchy-Green em uma expansão em série de Taylor para escoamentos fracos, isto é,  $De \rightarrow 0$ , em que  $De$  é o número de Deborah, definido como a razão entre o tempo de relaxação do fluido e o tempo característico do escoamento, pode ser escrito em notação indicial como segue

$$C_{ij}(t^*) = C_{ij}(t) - \left( \frac{dC_{ij}}{dt^*} \right)_{t^*=t} (t - t^*) + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2 C_{ij}}{dt^{*2}} \right)_{t^*=t} (t - t^*)^2 + \dots, \quad (2.100)$$

que em termos do 2º tensor de Rivlin-Erickson, fazendo  $s = t - t^*$  e notando-se que  $C_{ij}(t) = \delta_{ij}$ , em que  $\delta_{ij}$  é o tensor identidade, tem-se:

$$C_{ij}(t - s) = \delta_{ij} - A_{ij}^{(1)} s + \frac{1}{2!} A_{ij}^{(2)} s^2 + \dots, \quad (2.101)$$

ou em termos de um somatório infinito, obtém-se:

$$C_{ij}(t - s) = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{(-1)^n}{n!} A_{ij}^{(n)} s^n \right), \quad (2.102)$$

com  $A_{ij}^{(0)} = \delta_{ij}$

Conforme descrito na seção §(2.2.2), pode-se escrever o funcional do tensor de tensões, na forma

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}, t) = \mathcal{F} \{ \mathbf{U}^2(t^*); \quad s \geq 0 \}. \quad (2.103)$$

Em termos adimensionais, definindo-se o número de Deborah como  $De = \omega\tau$ , em que  $\omega$  denota a frequência do movimento e  $\tau$  o tempo de relaxação do fluido, é possível mostrar que:

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}, t) = \mathcal{F} \{ \mathbf{U}^2(De, t^*); \quad s \geq 0 \}. \quad (2.104)$$

Substituindo-se  $\mathbf{U}^2(t-s) = \mathbf{C}(t-s)$  na equação (2.103) e da equação (2.102), obtém-se:

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}, t) = \mathcal{F} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{(-1)^n}{n!} A_{ij}^{(n)} s^n \right); \quad s \geq 0 \right\}. \quad (2.105)$$

Admitindo-se que o funcional  $\mathcal{F}$  tem um comportamento monotônico suave, caracterizando uma função sem grandes variações para escoamentos fracos, quando  $De \rightarrow 0$ . Reescrevendo  $\boldsymbol{\sigma}$  em termos de um tensor de segunda ordem  $\mathbf{S}$ , tal que:

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{S}(\mathbf{I}, \mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \dots, \mathbf{A}_n), \quad (2.106)$$

em que  $\mathbf{A}_n$  é o n-ésimo tensor de Rivlin-Erickson.

Cabe lembrar que a equação (2.106) satisfaz o princípio da objetividade, desde que os tensores  $\mathbf{A}_n$  sejam objetivos. Para obter uma equação constitutiva para  $\boldsymbol{\sigma}$ , com  $n = 1$ , a princípio pode-se propor:

$$\mathbf{S} = a\mathbf{I} + b\mathbf{A}_1 + c\mathbf{A}_1^2 + d\mathbf{A}_1^3 + e\mathbf{A}_1^4 + \dots \quad (2.107)$$

Pelo teorema de Cayley-Hamilton (Aris 1962, Cunha 2006), tem-se:

$$\mathbf{A}_1^3 - I_{A_1} \mathbf{A}_1^2 + II_{A_1} \mathbf{A}_1 - III_{A_1} \mathbf{I} = 0, \quad (2.108)$$

em que  $I_{A_1}$ ,  $II_{A_1}$  e  $III_{A_1}$  são os invariantes fundamentais de  $\mathbf{A}_1$ , definidos como:

$$I_{A_1} = tr(\mathbf{A}_1); \quad II_{A_1} = \frac{1}{2} [(tr(\mathbf{A}_1))^2 - tr(\mathbf{A}_1^2)]; \quad III_{A_1} = det[\mathbf{A}_1]. \quad (2.109)$$

Multiplicando-se a equação (2.108) por  $\mathbf{A}_1$ , obtém-se:

$$\mathbf{A}_1^4 = I_{A_1} \mathbf{A}_1^3 - II_{A_1} \mathbf{A}_1^2 + III_{A_1} \mathbf{I} \cdot \mathbf{A}_1. \quad (2.110)$$

Substituindo-se o primeiro termo da direita da equação (2.110),  $\mathbf{A}_1^3$ , pela expressão obtida na equação (2.108), tem-se que  $\mathbf{A}_1^4 = f(\mathbf{I}, \mathbf{A}_1, \mathbf{A}_1^2)$ . Generalizando a equação (2.110) pode ser mostrado que:

$$\mathbf{A}_1^n = \gamma_f \mathbf{A}_1^2 + \beta_f \mathbf{A}_1 + \alpha_f \mathbf{I}, \quad (2.111)$$

em que  $\alpha_f$ ,  $\beta_f$  e  $\gamma_f$  são funções dos invariantes fundamentais de  $\mathbf{A}_1$  (Truesdell e Noll, 1965). Em consequência da equação (2.111) pode ser inferido que:

$$\mathbf{S} = \alpha_f \mathbf{I} + \beta_f \mathbf{A}_1 + \gamma_f \mathbf{A}_1^2, \quad (2.112)$$

com  $S(\mathbf{I}) = 0$  (Cunha 2006), tem-se:

$$\mathbf{S} = \beta_f \mathbf{A}_1 + \gamma_f \mathbf{A}_1^2, \quad (2.113)$$

ou em termos adimensionais

$$\mathbf{S} = \beta_f De \mathbf{A}_1 + \gamma_f De^2 \mathbf{A}_1^2. \quad (2.114)$$

Da definição do 1º tensor de Rivlin-Ericksen,  $\mathbf{A}_1 = 2\mathbf{D}$ , e substituindo esta expressão na equação (2.113), obtém-se:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\beta_f \mathbf{D} + \gamma_f \mathbf{A}_1^2. \quad (2.115)$$

Nota-se que no caso de  $\beta_f = \mu$  e  $\gamma_f = 0$ , a equação (2.115) recupera a expressão do tensor para fluidos newtonianos, resultando:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu \mathbf{D}, \quad (2.116)$$

tal que  $\mu$  denota a viscosidade dinâmica do fluido. Também, equivalentemente, em termos adimensionais, fazendo  $De \rightarrow 0$  tem-se, que

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu De \mathbf{D} + O(De^2). \quad (2.117)$$

### 2.2.3.3 Fluido de segunda ordem

Considerando-se a expressão dada na equação (2.106), com  $n = 2$ , obtém-se:

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}(\mathbf{I}, \mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2), \quad (2.118)$$

Dessa forma a equação (2.115), para  $\beta_f = \mu$ , resulta:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu \mathbf{D} + \gamma_f \mathbf{A}_1^2 + \eta_f \mathbf{A}_2. \quad (2.119)$$

O 2º tensor de Rivlin-Erickson  $\mathbf{A}_2$  foi definido na seção §(2.2.3) como:

$$\mathbf{A}_2 = \frac{D\mathbf{A}_1}{Dt} + \nabla \mathbf{u} \cdot \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_1 \cdot (\nabla \mathbf{u})^T. \quad (2.120)$$

Substituindo-se  $\mathbf{A}_2$  da equação (2.120) na equação (2.119) e realizando algumas manipulações matemáticas é possível mostrar que

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu\mathbf{D} + 2\eta_f \frac{D(\mathbf{D})}{Dt} + (4\gamma_f + 4\eta_f)\mathbf{D}^2. \quad (2.121)$$

Definindo-se  $\gamma_f + \eta_f = \lambda_f$  e substituindo a derivada material  $D/Dt$  pela derivada objetiva de Oldroyd  $\delta_n/\delta t$  (detalhe de derivadas temporais tipo Oldroyd serão mostradas na seção §(2.3)) a fim de satisfazer a condição de objetividade da equação constitutiva para  $\boldsymbol{\sigma}$ , tem-se:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu\mathbf{D} + 2\eta_f \frac{\delta_n(\mathbf{D})}{\delta t} + 4\lambda_f\mathbf{D}^2, \quad (2.122)$$

em que  $\mu$ ,  $\eta_f$  e  $\lambda_f$  são constantes materiais, sendo que  $\mu$  e  $\eta_f$  podem ser determinados por meio da teoria viscoelástica linear, representando a viscosidade dinâmica do fluido e o módulo elástico, respectivamente. A equação (2.122) denota a equação constitutiva mais geral para um fluido de 2ª ordem. Em termos adimensionais, a equação (2.122) pode ser expressa na seguinte forma

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu De\mathbf{D} + 2(\eta_f \frac{\delta_\alpha(\mathbf{D})}{\delta t} + 2\lambda_f\mathbf{D}^2)De^2 + O(De^3), \quad (2.123)$$

### 2.3 PRINCÍPIOS DA VISCOELASTICIDADE NÃO LINEAR

A teoria da viscoelasticidade não linear é uma descrição matemática de uma dependência de valores passados da deformação que envolve integrais de memória e derivadas temporais como visto nas seções §(2.1 e 2.2). Uma vez que o princípio da indiferença material deve ser satisfeito, será abordada de forma sumarizada a definição de derivadas materiais especiais que são objetivas e conseqüentemente podem ser utilizadas na construção de equações constitutivas para modelos viscoelásticos não lineares.

Como mencionado na análise de modelos viscoelásticos lineares, os modelos de Maxwell e Jeffrey serão pontos de partida para a formulação de modelos não lineares. Desta forma, os modelos de Maxwell e Jeffrey, descritos na sua forma diferencial, requerem

derivadas temporais em  $\boldsymbol{\sigma}$  e  $\mathbf{D}$  que satisfaçam o princípio da invariância material do referencial. Derivadas materiais padrão vistas por um observador transladando com a partícula de fluido  $D\boldsymbol{\sigma}/Dt$  e  $D\mathbf{D}/Dt$  não satisfazem este princípio.

Foi visto que um tensor de segunda ordem  $\mathbf{D}$  é objetivo se, e somente se, para uma mudança de referencial descrita por uma transformação homogênea, isto é, uma rotação e translação de corpo rígido, obedece à lei de transformação:

$$\mathbf{D}' = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{Q}^T, \quad (2.124)$$

O tensor  $\mathbf{D}$  denota a taxa de deformação. É possível mostrar que este tensor satisfaz o princípio de invariância material do referencial, ou seja obedece a transformação dada pela equação (2.124). Da mesma forma, pode ser mostrado que o tensor taxa de rotação  $\mathbf{W}$  não satisfaz este princípio. Em que:

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) \quad e \quad \mathbf{W} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} - \nabla \mathbf{u}^T) \quad (2.125)$$

sendo  $\mathbf{u}$  o vetor velocidade.

Supondo-se que  $\boldsymbol{\sigma}$  é objetivo, então:

$$\boldsymbol{\sigma}' = \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T. \quad (2.126)$$

Derivando-se  $\boldsymbol{\sigma}'$  com relação ao tempo, obtém-se:

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}}' = \mathbf{Q} \cdot \dot{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{Q}^T + \dot{\mathbf{Q}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T + \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\mathbf{Q}}^T. \quad (2.127)$$

A equação (2.127) não satisfaz a lei de transformação linear para um tensor de segunda ordem e, portanto, não cumpre o princípio de objetividade. Conseqüentemente, para um sistema de coordenadas que não gira ou deforma com o material, apenas translada, as derivadas temporais não são objetivas. Entretanto, deve existir um sistema de coordenadas nos quais as derivadas temporais satisfaçam o princípio da objetividade.

Um sistema de coordenadas que satisfaz o princípio de invariância material do referencial para as derivadas temporais é o sistema de referência baseado nos autovetores do tensor deformação  $\mathbf{D}$  e da base dual de autovetores do tensor  $\mathbf{D}^{-1}$  (Cunha 2006). Portanto, define-se o sistema de coordenadas como a base de autovetores do tensor taxa de deformação  $\mathbf{D}$ ,  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$  e os vetores unitários correspondentes  $\mathbf{a}_1^o, \mathbf{a}_2^o, \mathbf{a}_3^o$  que estão sendo convectados e girando com os elementos materiais, mas mantendo comprimentos unitários. Assim, define-se:

$$\sigma_{kj}^o = \mathbf{a}_k^o \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a}_j^o, \quad (2.128)$$

como as componentes de  $\boldsymbol{\sigma}$  na base de autovetores de  $\mathbf{D}$ . Seja calcular a derivada temporal  $D\sigma_{kj}^o/Dt$ , da equação (2.128) tem-se:

$$\frac{D\sigma_{kj}^o}{Dt} = \frac{D\mathbf{a}_k^o}{Dt} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a}_j^o + \mathbf{a}_k^o \cdot \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} \cdot \mathbf{a}_j^o + \mathbf{a}_k^o \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{D\mathbf{a}_j^o}{Dt}. \quad (2.129)$$

Pode-se mostrar que

$$\frac{D\mathbf{a}_i^o}{Dt} = \mathbf{W} \cdot \mathbf{a}_i^o. \quad (2.130)$$

Usando a equação (2.130) e desenvolvendo os produtos tensoriais da equação (2.129), obtém-se

$$\frac{D\sigma_{kj}^o}{Dt} = \mathbf{a}_k^o \cdot \left[ \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{W} - \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\sigma} \right] \cdot \mathbf{a}_j^o. \quad (2.131)$$

Define-se  $D\sigma_{kj}^o/Dt$  como as componentes da derivada co-rotacional ou derivada de Jaumann do tensor  $\boldsymbol{\sigma}$  que corresponde a derivada temporal relativa a um sistema de eixos girando com velocidade angular  $(\nabla \times \mathbf{u})/2$ , ou, simplesmente pode ser interpretado como sendo a taxa de variação temporal de  $\boldsymbol{\sigma}$  vista por um observador transladando e girando com o material. O primeiro termo da equação (2.131) pode ser interpretado como o efeito de translação e o termo  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{W} - \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\sigma}$  como o efeito de vorticidade sobre o elemento material. Nota-se que no caso de  $\mathbf{W} = 0$  a derivada  $D\sigma_{kj}^o/Dt$  se reduz a derivada material padrão de translação.

O resultado mostrado na equação (2.131) foi obtido considerando-se, apenas, um observador transladando e girando com o material. Entretanto pode-se também considerar o caso mais geral de derivadas temporais relativas a observadores deformando com as linhas materiais. Considerando as componentes  $\tilde{\sigma}_{kj}$  do mesmo tensor  $\boldsymbol{\sigma}$  relativas a base  $\mathbf{a}_j$  deformando com as linhas de fluido, tem-se

$$\tilde{\sigma}_{kj} = \mathbf{a}_k \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a}_j. \quad (2.132)$$

Derivando-se a equação (2.132), segue que:

$$\frac{D\tilde{\sigma}_{kj}}{Dt} = \frac{D\mathbf{a}_k}{Dt} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a}_j + \mathbf{a}_k \cdot \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} \cdot \mathbf{a}_j + \mathbf{a}_k \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{D\mathbf{a}_j}{Dt}, \quad (2.133)$$

notando-se que:

$$\frac{D\mathbf{a}_k}{Dt} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{a}_k + \mathbf{W} \cdot \mathbf{a}_k = \nabla \mathbf{u} \cdot \mathbf{a}_k. \quad (2.134)$$

Substituindo-se a equação (2.134) na equação (2.133) e usando propriedades de produto entre tensores de segunda ordem e vetores, pode-se mostrar que

$$\frac{D\tilde{\sigma}_{kj}}{Dt} = \mathbf{a}_k \cdot \left( \nabla \mathbf{u}^T \cdot \boldsymbol{\sigma} + \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) \cdot \mathbf{a}_j. \quad (2.135)$$

Por questões de simplicidade, foi utilizada a nomenclatura encontrada na literatura para a derivada obtida na equação (2.133) como,  $D\tilde{\sigma}_{kj}/Dt = \delta_+ \tilde{\sigma}_{kj}/\delta t$ , dessa forma:

$$\frac{\delta_+ \tilde{\sigma}_{kj}}{\delta t} = \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} + \nabla \mathbf{u}^T \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{u}. \quad (2.136)$$

A equação (2.136) é referenciada na literatura de Reologia como a derivada co-deformação ou derivada Oldroyd baixa de um tensor, que corresponde a taxa de variação de  $\boldsymbol{\sigma}$  vista por um observador transladando, girando e deformando com o material. Substituindo  $\nabla \mathbf{u} = \mathbf{D} + \mathbf{W}$  e  $\nabla \mathbf{u}^T = \mathbf{D} - \mathbf{W}$  na equação (2.136), obtém-se:

$$\frac{\delta_+ \tilde{\sigma}_{kj}}{\delta t} = \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{D} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{W} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\sigma} - \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (2.137)$$

em que o termo  $D\boldsymbol{\sigma}/Dt$  representa a contribuição de translação, o termo  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\sigma}$  denota o efeito de deformação do material e  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{W} - \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\sigma}$  a contribuição de rotação.

Repetindo-se o cálculo como feito anteriormente para as componentes do tensor  $\boldsymbol{\sigma}$  na base dual dos autovetores de  $\mathbf{D}^{-1}$ ,  $(\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, \mathbf{a}^3)$ ,

$$\sigma^{kj} = \mathbf{a}^k \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a}^j. \quad (2.138)$$

Derivando-se a equação (2.138) em relação ao tempo e sabendo que

$$\frac{D\mathbf{a}^j}{Dt} = -(\nabla \mathbf{u})^T \cdot \mathbf{a}^j, \quad (2.139)$$

obtém-se:

$$\frac{\delta_- \tilde{\sigma}_{kj}}{\delta t} = \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} - \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{u}^T - \nabla \mathbf{u} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (2.140)$$

a qual também pode ser escrita em termos dos tensores  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{W}$ , já que  $\nabla \mathbf{u} = \mathbf{D} + \mathbf{W}$

$$\frac{\delta_- \tilde{\sigma}_{kj}}{\delta t} = \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\sigma}) + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{W} - \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (2.141)$$

A equação (2.140) ou (2.141) é referida na literatura de Reologia como derivada convectiva Oldroyd alta do tensor  $\boldsymbol{\sigma}$ .

### 2.3.1 Generalização das derivadas temporais objetivas

As três expressões de derivadas temporais que satisfazem a condição de objetividade vistas na seção anterior, isto é, a derivada co-rotacional de Jaumann e as derivadas alta e baixa de Oldroyd, podem ser unificadas de uma única maneira, introduzindo-se

a representação paramétrica de derivada Oldroyd como uma combinação linear das derivadas convectivas alta e baixa da forma:

$$\frac{\delta_n \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} = \frac{\delta_+ \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} + (1 - n) \frac{\delta_- \boldsymbol{\sigma}}{\delta t}. \quad (2.142)$$

Com isso, uma equação geral pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\delta_n \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} = \frac{D \boldsymbol{\sigma}}{Dt} + n [\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T \cdot \boldsymbol{\sigma}] - (1 - n) [\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{u}^T + \nabla \mathbf{u} \cdot \boldsymbol{\sigma}], \quad (2.143)$$

ou em termos dos tensores  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{W}$ , tem-se

$$\frac{\delta_n \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} = \frac{D \boldsymbol{\sigma}}{Dt} + (2n - 1) [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\sigma}] + [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{W} - \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\sigma}], \quad (2.144)$$

Nesta formulação geral o parâmetro  $n$  varia entre  $0 \leq n \leq 1$ . Portanto

$$\begin{aligned} \frac{\delta_0 \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} &= \frac{\delta_- \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} & \text{para } n &= 0 \\ \frac{\delta_1 \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} &= \frac{\delta_+ \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} & \text{para } n &= 1 \\ \frac{\delta_{1/2} \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} &= \frac{D \boldsymbol{\sigma}^o}{Dt} & \text{para } n &= 1/2 \end{aligned} \quad (2.145)$$

A equação (2.143) ou (2.144) são conhecidas como derivadas Maxwell-Oldroyd. Estas derivadas satisfazem o princípio de invariância material do referencial e podem ser usadas na construção de equações constitutivas. A prova da objetividade destas derivadas serão demonstradas no apêndice (A.1).

### 2.3.2 Modelo Maxwell-Oldroyd

Uma vez obtidas derivadas temporais objetivas (2.143) ou (2.144), pode-se examinar a questão da viscoelasticidade de uma forma geral, ou seja, sem restrições de pequenas deformações ou regime de viscoelasticidade linear. A forma diferencial linear do modelo de Maxwell dada pela equação (2.27) foi escrita como:

$$\boldsymbol{\sigma}' + \tau \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}'}{\partial t} = 2\mu \mathbf{D}, \quad (2.146)$$

com  $\mu$  sendo a viscosidade de cisalhamento e  $\tau$  o tempo de relaxação do fluido. A equação (2.146) pode ser reescrita para uma forma generalizada conhecida como modelo de Maxwell-Oldroyd para fluidos viscoelásticos, sem a restrição de pequenas deformações, isto é,  $\partial \boldsymbol{\sigma}' / \partial t \neq D \boldsymbol{\sigma}' / Dt$ . Desta maneira,

$$\tau \frac{\delta_n \boldsymbol{\sigma}'}{\delta t} + \mathbf{A}(\boldsymbol{\sigma}') \cdot \boldsymbol{\sigma}' = 2\mu(\dot{\gamma}) \mathbf{D}. \quad (2.147)$$

Caso  $\mathbf{A}(\boldsymbol{\sigma}') = \mathbf{I}$  e  $\mu(\dot{\gamma}) = \mu$  (constante), a eq. (2.147) reduz-se a

$$\tau \frac{\delta_n \boldsymbol{\sigma}'}{\delta t} + \boldsymbol{\sigma}' = 2\mu \mathbf{D}. \quad (2.148)$$

Substituindo-se a expressão da derivada objetiva  $\delta_n / \delta t$  na equação (2.148), obtém-se:

$$\boldsymbol{\sigma}' = 2\mu \mathbf{D} - \tau \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}'}{\partial t} + \tau \{ (1 - 2n) [\boldsymbol{\sigma}' \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\sigma}'] + \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\sigma}' - \boldsymbol{\sigma}' \cdot \mathbf{W} - (\mathbf{u} \cdot \nabla) \boldsymbol{\sigma}' \}, \quad (2.149)$$

em que o primeiro termo da equação  $2\mu \mathbf{D} - \tau(\partial \boldsymbol{\sigma}' / \partial t)$  representa o modelo de Maxwell clássico linear dado pela equação (2.146) e o resto dos termos representa a contribuição não linear envolvendo deformação, rotação e translação do material.

### 2.3.3 Modelo Jeffrey-Oldroyd

Também conhecido como Fluido Oldroyd-B, este modelo é a generalização do modelo linear de Jeffrey, dado pela equação (2.36), cuja forma diferencial foi dada por

$$\boldsymbol{\sigma}' + \tau_1 \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}'}{\partial t} = 2\mu \left( \mathbf{D} + \tau_2 \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right), \quad (2.150)$$

com  $0 \leq \tau_2 \leq \tau_1$ , em que  $\tau_1$  e  $\tau_2$  são o tempo de relaxação e retardação respectivamente e  $\mu$  denota a viscosidade de cisalhamento. Nota-se que fazendo  $\tau_2 = 0$  o modelo reduz-se ao modelo de Maxwell de viscoelasticidade linear .

O modelo viscoelástico diferencial não linear mais comum é conhecido como uma generalização do modelo de Jeffrey para derivada Oldroyd, definido como Fluido Oldroyd-B e é descrito da seguinte forma:

$$\boldsymbol{\sigma}' + \tau_1 \frac{\delta_n \boldsymbol{\sigma}'}{\delta t} = 2\mu \left( \mathbf{D} + \tau_2 \frac{\delta_n \mathbf{D}}{\delta t} \right). \quad (2.151)$$

Nota-se que se  $\tau_2 = 0$ , o modelo recai no fluido de Maxwell generalizado dado pela equação (2.148), sendo puramente elástico para altas frequências, e no caso de  $\tau_1 = \tau_2 = 0$  o modelo de fluido Oldroyd-B reduz-se a uma descrição constitutiva de fluido Newtoniano. A equação (2.151) pode ser reescrita substituindo-se a derivada Oldroyd  $\delta_n/\delta t$ , dada pela equação (2.144). Desta maneira,

$$\boldsymbol{\sigma}' = 2\mu \mathbf{D} + 2\mu\tau_2 \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} - \tau_1 \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}'}{\partial t} + \{2\mu\tau_2(2n-1)(2\mathbf{D} \cdot \mathbf{D}) + 2\mu\tau_2(\mathbf{D} \cdot \mathbf{W} - \mathbf{W} \cdot \mathbf{D}) - \tau_1(2n-1)(\boldsymbol{\sigma}' \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\sigma}') + \tau_1(\boldsymbol{\sigma}' \cdot \mathbf{W} - \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\sigma}') + 2\mu\tau_2(\mathbf{u} \cdot \nabla)\boldsymbol{\sigma}'\}, \quad (2.152)$$

em que os três primeiros termos do lado direito da equação (2.152) referem-se ao modelo linear de Jeffrey da equação (2.150). O termo da equação entre chaves representa a parte não linear associada com a rotação, deformação e convecção de  $\boldsymbol{\sigma}$  e  $\mathbf{D}$ .

Com isto finaliza-se a descrição da fundamentação teórica da presente dissertação focada na descrição de modelos viscoelásticos não lineares para o estudo da resposta dinâmica de líquidos elásticos ou soluções poliméricas diluídas sujeitos a escoamentos cisalhantes permanentes e transientes com uma larga variação de intensidade ou potencial de deformação do fluido controlado pelo número de Deborah ( $De$ ).

### 3 MEDIDAS DE VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Os fluidos em geral possuem uma propriedade característica da sua microestrutura conhecida como viscosidade. A viscosidade resulta de forças de atrito entre camadas adjacentes do fluido, que surgem quando estas se deslocam em contato umas sobre as outras. Em líquidos a viscosidade é, principalmente, devida às forças de coesão entre moléculas e, uma vez aplicadas forças tangenciais no fluido, a viscosidade representa, segundo um ponto de vista de fluido contínuo, a produção de energia interna do fluido associada com a deformação das partículas de fluido devido as tensões de cisalhamento.

As validações das teorias de equações constitutivas proposta para caracterização de fluidos não lineares muitas vezes são obtidas apenas de observações experimentais. Neste capítulo apresentam-se algumas medidas experimentais para a viscosidade de cisalhamento de uma solução aquosa diluída, composta de um polímero de alto peso molecular. Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Mecânica de Fluidos de Escoamentos Complexos da Universidade de Brasília. Como mencionado anteriormente, uma das características mais marcantes de um fluido não-newtoniano da classe dos pseudo-plástico, como é o caso das soluções poliméricas examinadas aqui, é a diminuição do valor da sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento do escoamento, quando submetido a um esforço de cisalhamento simples. Assim, com a finalidade de se investigar este comportamento reológico não linear, foram realizados vários experimentos para medidas da viscosidade aparente por meio de um viscosímetro padrão de cilindros rotativos variando-se tanto a taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ , como a concentração volumétrica do polímero  $\phi$ .

A seguir, descrevem-se as características do polímero usado nas soluções ensaiadas. Na sequência apresenta-se uma descrição da bancada experimental usada neste trabalho e mostram-se os principais resultados obtidos nos experimentos.

#### 3.1 DESCRIÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

O aditivo anisotrópico empregado nos experimentos de medida de viscosidade de cisalhamento foi uma emulsão aquosa de poli(acrilamida aniônica) (PAMA), produzida e

fornecida pela Indústria Química Art-Aratrop. A referida emulsão possui uma concentração de 34% de poliacrilamida. A Figura (3.1) mostra uma representação simbólica da macromolécula de poliacrilamida que possui um peso molecular de  $5 - 8 \times 10^6$  g/mol de acordo com dados do próprio fabricante. Uma característica vantajosa do PAMA é a sua resistência à degradação mecânica (ver Den Toonder et al 1997, Cunha & Andreotti 2007). As macromoléculas resistem à possíveis quebras em sua cadeia geralmente produzidas por ação mecânica do escoamento. Uma degradação molecular produz uma diminuição no peso molecular e, conseqüentemente, no tempo de relaxação, comprometendo as propriedades reológicas do fluido (Virk, 1975). No entanto, experimentos realizados para caracterizar a degradação (Cunha & Andreotti, 2007), com base em variações no comportamento pseudo-plástico (*shear thinning*) da suspensão, mostraram apenas pequenas variações na viscosidade de cisalhamento em função do tempo.

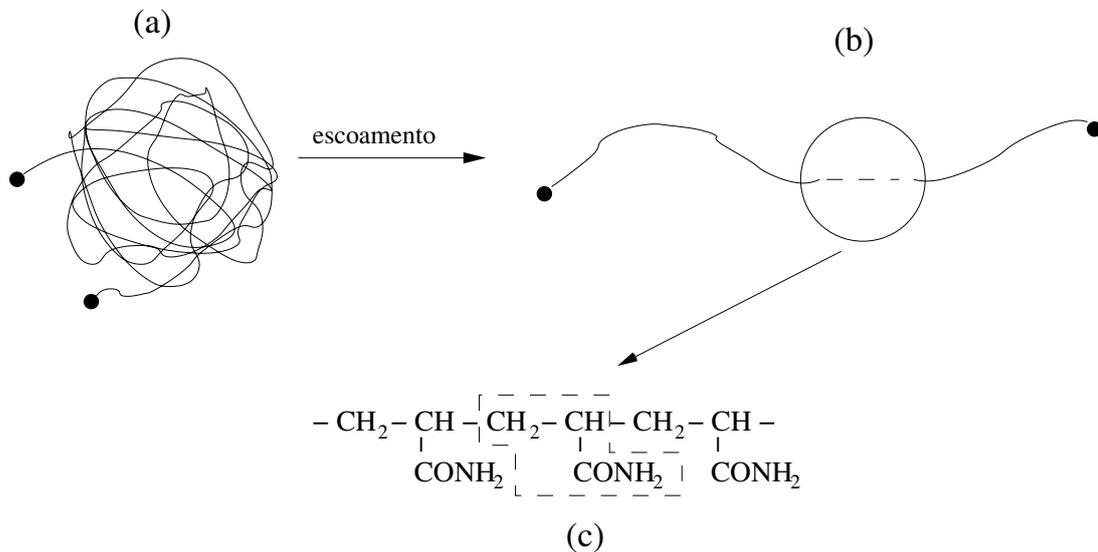


Figura 3.1: Representação simbólica de uma macromolécula de poliacrilamida. (a) Molécula em equilíbrio randomizada pelo movimento Browniano. (b) Molécula estirada pelo escoamento. (c) Detalhe da unidade estrutural da poliacrilamida. (Andreotti, 2004; Cunha & Andreotti, 2007)

O processo de composição das soluções aquosas poliméricas inicia-se com a diluição da solução aquosa de poliacrilamida em uma faixa de concentração entre 0,03 a 0,5%, resultando, dessa forma, em uma solução primária. Para a obtenção dessa solução, o polímero foi processado entre as concentrações volumétricas citadas e mantido sob agitação durante uma hora em um reservatório fora da bancada de testes, segundo indicação do fabricante do produto. Durante esse processo, o polímero foi adicionado progressivamente em pequenas quantidades no sentido de se obter a solução mais homogênea possível.

### 3.2 DESCRIÇÃO DA BANCADA EXPERIMENTAL

Com o objetivo de quantificar a viscosidade de cisalhamento,  $\mu$ , das soluções PAMA-água em função da fração volumétrica,  $\phi$ , e da taxa de cisalhamento,  $\dot{\gamma}$ , foram realizados experimentos em reometria usando um viscosímetro padrão de cilindros rotativos do tipo Couette. O experimento consistiu em se estabelecer um escoamento laminar e unidirecional entre dois cilindros concêntricos, um interno de raio  $R_1$  e um externo de raio  $R_2$ , em que,  $(R_2 - R_1) \ll R_2$ , para garantir estabilidade do escoamento durante as medições, evitando-se distúrbios no escoamento do tipo vórtice de Taylor (Tritton, 1988). A Figura (3.2) ilustra maiores detalhes dos cilindros utilizado em nossos experimentos.

O cilindro interno gira com velocidade angular,  $\Omega$ , enquanto, o cilindro externo permanece fixo. A viscosidade de cisalhamento na lâmina de fluido entre os cilindros é medida de acordo com metodologias padrão de Reometria (Barnes et al, 1989). A seguir será apresentada uma descrição sucinta do cálculo da viscosidade de cisalhamento a partir do torque aplicado ao cilindro interno.

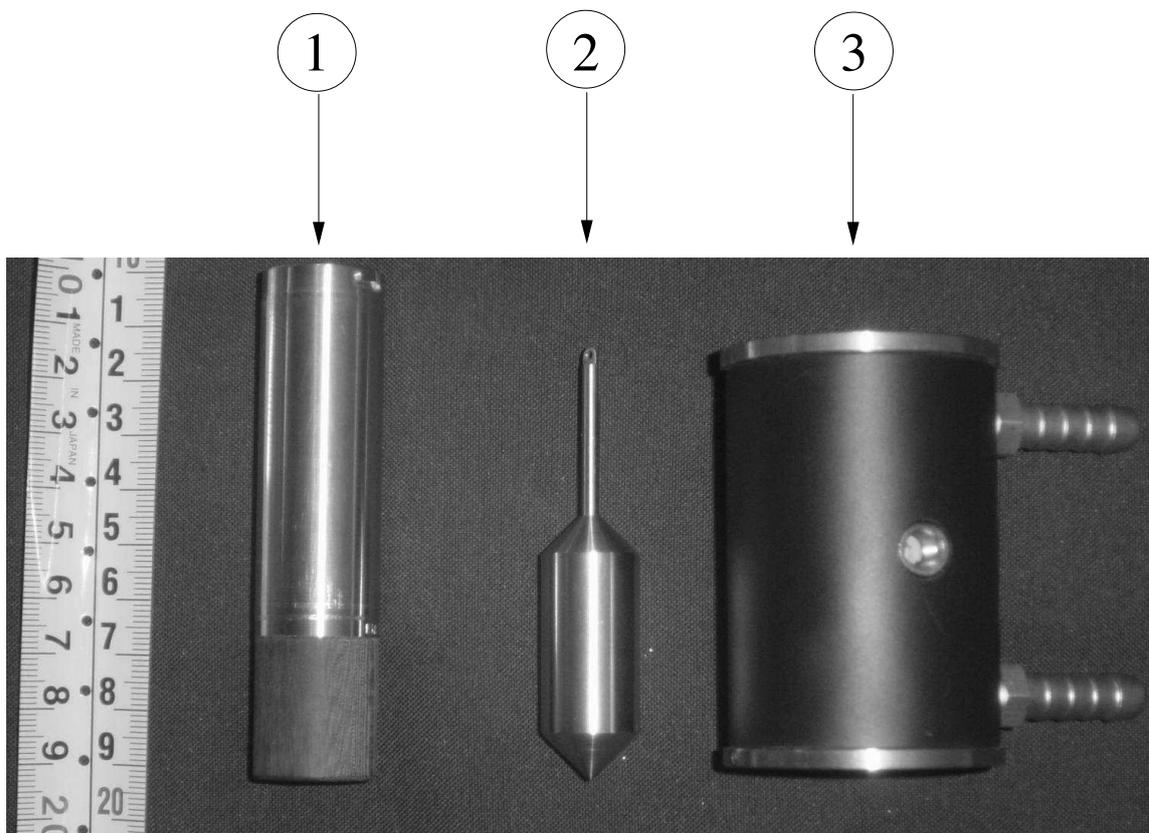


Figura 3.2: Detalhe dos cilindros que compõem o viscosímetro de cilindros rotativos tipo Couette. (1) cilindro fixo; (2) cilindro rotativo; (3) suporte dos cilindros. (foto cedida por Andreotti, 2004)

Considera-se que as soluções poliméricas obedecem a relação tensão-taxa de deformação com um coeficiente de proporcionalidade  $\mu(\phi, \dot{\gamma})$ . Característica esta de um fluido Newtoniano generalizado ou fluido não-Newtoniano viscoso, cuja viscosidade de cisalhamento além de depender da taxa de cisalhamento é também função da fração volumétrica das macromoléculas da solução PAMA-água. A relação constitutiva generalizada tensão-taxa de deformação para o caso de fluidos Newtonianos generalizados é dado por:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu(\phi, \dot{\gamma})\mathbf{D} \quad (3.1)$$

em que  $\mathbf{D}$  é o tensor taxa de deformação e  $\dot{\gamma} = \sqrt{2tr(\mathbf{D} \cdot \mathbf{D})}$ . Aqui  $tr$  indica o traço do tensor.

Para as medidas de viscosidade efetiva utilizou-se um viscosímetro da marca Brookfield, modelo Programmable DV-II + Viscometer (ver Figura 3.3), que permitiu variar a rotação (ou taxa de cisalhamento) do cilindro interno e determinar medidas indiretas da viscosidade de cisalhamento em função de  $\dot{\gamma}$  e  $\phi$ . Para cada  $\dot{\gamma}$  e  $\phi$  obtém-se:

$$\mu = \left. \frac{\tau_{r\theta}}{\dot{\gamma}_{r\theta}} \right|_{r=R_1}, \quad (3.2)$$

em que  $\dot{\gamma}_{r\theta} = \partial u_\theta / \partial r$ .

A aquisição dos dados do experimento reométrico foi feita por meio de um micro-computador da marca Dell, com velocidade de processamento de 333 MHz, sendo o viscosímetro conectado a esse na saída serial do mesmo. Detalhes dessa montagem pode ser visto na figura (3.3).

Todas as medidas de viscosidade foram realizadas utilizando-se um cilindro rotativo com diâmetro de 17,5 mm e o cilindro estacionário com diâmetro interno de 18,8 mm e comprimento de 61,6 mm. O intervalo de taxa de cisalhamento que as soluções foram submetidas estava compreendo entre  $132 \text{ s}^{-1}$  a  $264 \text{ s}^{-1}$ . O espaçamento entre os cilindros que é preenchido pelo fluido foi de 8 ml.

Os experimentos foram conduzidos em uma sala climatizada onde foi possível controlar a temperatura ambiente. A temperatura do fluido ensaiado foi monitorada por um termômetro digital conectado ao próprio viscosímetro. Os dados foram obtidos com

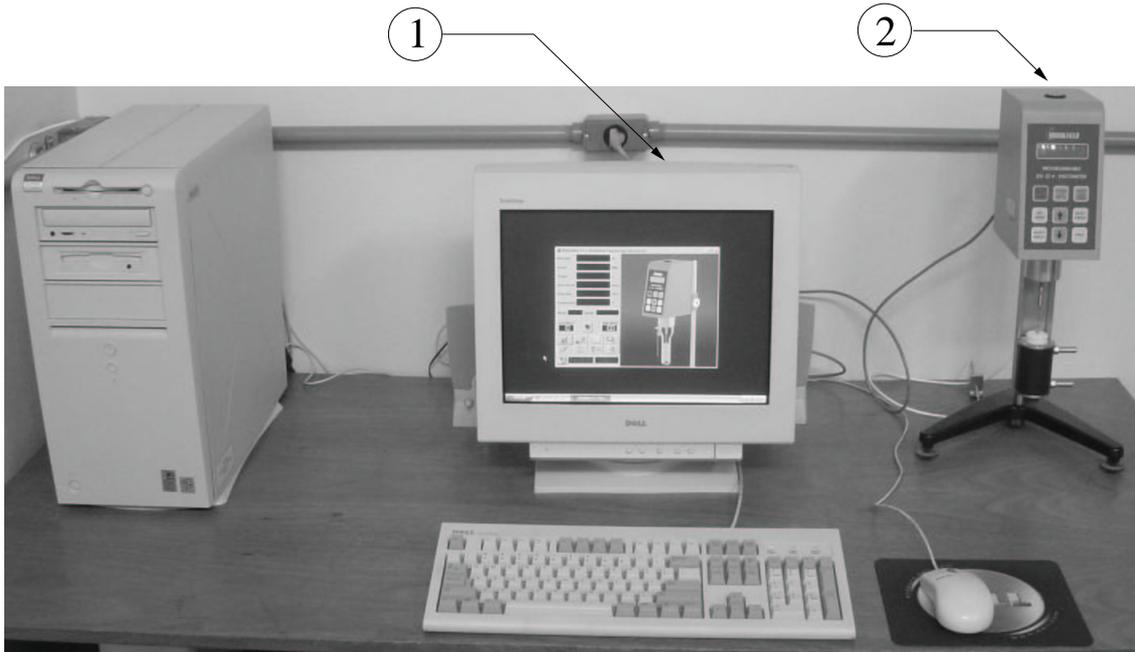


Figura 3.3: Montagem experimental utilizada na caracterização reológica das amostras de soluções poliméricas. (1) microcomputador conectado ao viscosímetro para aquisição dos dados; (2) viscosímetro.(foto cedida por Andreotti, 2004)

uma variação de temperatura de  $\pm 2^\circ C$ .

A amostra de fluido ensaiada era depositada no cilindro estacionário e após uma análise visual para eliminar possíveis bolhas de ar no interior do recipiente, colocava-se o viscosímetro em funcionamento. Aguardava-se em torno de quinze minutos para todo o sistema atingir o regime permanente e iniciava-se a aquisição dos dados. Os dados foram adquiridos para nove diferentes rotações. Para o tratamento estatístico dos dados adquiridos e a estimativa das barras de incerteza das medidas experimentais, para cada uma das rotações, dez aquisições de viscosidade, taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento foram coletadas.

### 3.2.1 Cálculo da viscosidade

Seria intuitivo nesta seção apresentar a solução clássica do escoamento entre dois cilindros rotativos, em que o cilindro interno de raio  $R_1$  gira com velocidade angular constante  $\Omega$  e o cilindro externo permanece fixo (ver a Figura 3.4).

Para a condição  $R_2 - R_1 \ll R_2$ , pode se admitir um escoamento unidirecional entre os cilindros em que  $\mathbf{u} = u(r)\hat{e}_\theta$ .

O escoamento é governado pelas equações de Navier-Stokes em coordenadas cilíndricas,

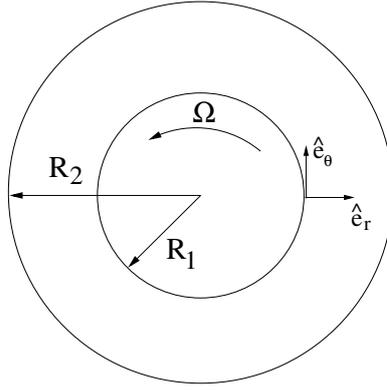


Figura 3.4: Ilustração do escoamento entre dois cilindros concêntricos.

- Direção  $r$ :

$$\rho \frac{u^2}{r} = \frac{\partial p}{\partial r} \quad (3.3)$$

Vale notar que a equação (3.3) representa o balanço entre a força centrípeta e a componente do gradiente de pressão na direção  $r$ . Isto expressa que uma variação radial de pressão fornece condições necessárias para manter os elementos de fluido movendo-se em trajetórias circulares.

- Direção  $\theta$ :

$$0 = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \mu \left( \frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} - \frac{u}{r^2} \right) \quad (3.4)$$

- Direção  $z$ :

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial z} \quad (3.5)$$

As condições de contorno do problema em questão são:

$$\begin{cases} u = R_1 \Omega & \text{em } r = R_1 \\ u = 0 & \text{em } r = R_2 \end{cases} \quad (3.6)$$

Da equação (3.3) conclui-se imediatamente que,

$$\frac{\partial p}{\partial r} = g(r), \quad (3.7)$$

já que  $\mathbf{u} = \mathbf{u}(r)$ . Integrando a equação (3.7) em  $r$  obtém-se que:

$$p = \int g(r)\delta r + h(\theta). \quad (3.8)$$

Da equação (3.4) conclui-se também que:

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} = f(r). \quad (3.9)$$

Agora utilizando-se a equação (3.8) determina-se que:

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} = 0 + \frac{\partial h}{\partial \theta} = f(r). \quad (3.10)$$

Se  $h$  é apenas uma função de  $\theta$ , então  $\partial h/\partial \theta$  nunca poderia ser uma função apenas de  $r$ , isto seria inconsistente do ponto de vista matemático a menos que  $h(\theta) = \text{constante}$ . Essa condição leva a,

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} = 0. \quad (3.11)$$

O resultado (3.11) faz sentido tendo em vista que o escoamento é gerado pelo movimento do contorno e não por um gradiente de pressão. Com a condição (3.11) a equação (3.3) reduz-se a:

$$\frac{dp}{dr} = \rho \frac{u^2}{r} \quad (3.12)$$

e a equação (3.4) pode ser reescrita na seguinte forma:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} - \frac{u}{r^2} = 0 \quad (3.13)$$

A equação diferencial (3.13) pode ser resolvida para se determinar  $u(r)$ . Considerando as condições de contorno definidas em (3.6) e integrando a equação (3.13) obtém-se o seguinte perfil de velocidade

$$u(r) = -\frac{\Omega R_1^2 r}{R_2^2 - R_1^2} + \frac{\Omega R_1^2 R_2^2}{(R_2^2 - R_1^2)r}. \quad (3.14)$$

Em seguida, pode-se integrar (3.12) para se obter a seguinte distribuição de pressão do escoamento

$$p(r) = p_0 + \rho \int_{R_1}^r [u(s)^2/s] ds. \quad (3.15)$$

As tensões cisalhantes devem somar-se para fornecer um torque anti-horário no cilindro interno e de mesma intensidade, mas em sentido oposto no cilindro externo considerando que o escoamento é livre de inércia, ou seja. A tensão de cisalhamento é calculada usando a lei de viscosidade de Newton em coordenadas cilíndricas:

$$\tau_{r\theta}|_{r=R_1} = \mu \left( \frac{du}{dr} - \frac{u}{r} \right). \quad (3.16)$$

Substituindo o perfil de velocidade (3.14) em (3.16) determina-se que:

$$\tau_{r\theta}|_{r=R_1} = 2\mu \frac{\Omega R_2^2}{(R_2^2 - R_1^2)}. \quad (3.17)$$

Note que no limite em que  $(R_2 - R_1) \ll R_2$  ou  $R_2 \cong R_1$  a Equação (3.17) reduz-se a uma configuração análoga ao escoamento entre placas paralelas separadas de uma distância  $\xi$

$$\tau_{r\theta}|_{r=R_1} = \frac{\mu \Omega R_1}{\xi} = \frac{\mu U}{\xi}, \quad (3.18)$$

aqui  $\xi = R_2 - R_1$  é o espaço entre os cilindros preenchido pelo fluido.

A expressão de um elemento infinitesimal da força tangencial sobre o cilindro interno é dada por:

$$dF_\theta = \tau_{r\theta} dA = \tau_{r\theta} (R_1 d\theta) \mathcal{L}, \quad (3.19)$$

em que  $\mathcal{L}$  é o comprimento dos cilindros. A integração da equação (3.19) resulta na expressão da força tangencial sobre o cilindro é dada por:

$$F_\theta = -\frac{4\mu\pi R_1 \Omega R_2^2 \mathcal{L}}{(R_2^2 - R_1^2)}. \quad (3.20)$$

Conseqüentemente, o torque devido às forças viscosas no cilindro interno, calculado como sendo  $\mathcal{T} = R_1 F_\theta$ , é expresso por:

$$\mathcal{T} = -\frac{4\mu\pi R_1^2 \Omega R_2^2 \mathcal{L}}{(R_2^2 - R_1^2)}. \quad (3.21)$$

Experimentalmente mede-se o torque sobre o cilindro. Conhecendo-se os raios  $R_1$  e  $R_2$  dos cilindros e o comprimento  $\mathcal{L}$ , pode-se medir indiretamente a viscosidade de cisalhamento do fluido para uma determinada rotação  $\Omega$  ou taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma} = \Omega R_1 / R_2 - R_1$  por meio da equação (3.21). Desta maneira é possível construir a curva  $\mu(\dot{\gamma})$  versus  $\dot{\gamma}$ , em que  $\mu$  é avaliada em cada rotação e torque associado.

### 3.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Pequenas frações volumétricas de polímero adicionadas a um solvente, como a água, formam uma solução cuja viscosidade efetiva aumenta em função da concentração volumétrica do polímero. Nesta seção apresentam-se os resultados experimentais da viscosidade efetiva de cisalhamento de um fluido não-Newtoniano obtido misturando-se água a um aditivo polimérico composto de poliácridamida (PAMA) em várias concentrações volumétricas  $\phi$ . As concentrações examinadas foram consideradas diluídas devido à baixa percentagem de polímero adicionado quando comparada com o volume

total ocupada pela solução. As medidas experimentais reológicas foram levantadas com o viscosímetro descrito na seção §(3.2).

Os dados experimentais da viscosidade aparente de uma solução polimérica foram coletados variando-se tanto a concentração volumétrica do aditivo,  $\phi$ , como a taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ . Na tabela (3.1) são mostrados os valores da viscosidade aparente e respectivas incertezas associadas, para diferentes frações volumétricas  $\phi$  e taxa de cisalhamento. O tratamento dos dados foi feito pela avaliação do desvio padrão,  $\nu$ , calculado sobre as 10 medidas de viscosidade referentes a cada concentração  $\phi$  ensaiadas para um determinado valor de  $\dot{\gamma}$ . Para se obter uma confiabilidade de 95% das medidas, foi considerado um intervalo de incerteza de  $\pm 2\nu$ .

Tabela 3.1: Viscosidade efetiva de cisalhamento e sua incerteza em função da concentração volumétrica  $\phi$  e da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ .

$\phi(\text{ppm})/\dot{\gamma}(\text{s}^{-1})$	água	30	70	100
132	$1,37 \pm 0,05$	$2,45 \pm 0,09$	$4,02 \pm 0,03$	$4,14 \pm 0,03$
139	$1,34 \pm 0,02$	$2,38 \pm 0,04$	$3,92 \pm 0,04$	$4,09 \pm 0,03$
158	$1,34 \pm 0,03$	$2,26 \pm 0,02$	$3,70 \pm 0,02$	$3,92 \pm 0,00$
178	$1,27 \pm 0,01$	$2,22 \pm 0,00$	$3,52 \pm 0,02$	$3,80 \pm 0,01$
185	$1,28 \pm 0,05$	$2,20 \pm 0,02$	$3,49 \pm 0,02$	$3,75 \pm 0,03$
198	$1,29 \pm 0,02$	$2,16 \pm 0,01$	$3,40 \pm 0,00$	$3,66 \pm 0,00$
211	$1,26 \pm 0,02$	$2,14 \pm 0,01$	$3,32 \pm 0,02$	$3,60 \pm 0,02$
238	$1,23 \pm 0,01$	$2,10 \pm 0,02$	$3,18 \pm 0,01$	$3,48 \pm 0,00$
264	$1,22 \pm 0,02$	$2,06 \pm 0,02$	$3,06 \pm 0,02$	$3,36 \pm 0,01$

A figura (3.5) descreve o comportamento da viscosidade aparente de uma solução polimérica submetida a um esforço de cisalhamento. Nesta figura são apresentados os resultados para as mais baixas concentrações ensaiadas no experimento: 30ppm, 70ppm e 120ppm. É visto que mesmo para estas baixas concentrações, a solução sofre os efeitos do cisalhamento imposto pelo viscosímetro e, conseqüentemente, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação  $\dot{\gamma}$ , sendo este decaimento mais acentuado em maiores concentrações  $\phi$ . Em adição mostra-se resultados de viscosidade da água pura. Os dados mostram que, para a água, a viscosidade apresenta um comportamento linear e constante ao longo de toda a faixa de taxas de cisalhamento considerada. Nesse caso, a viscosidade permanece como uma propriedade termodinâmica que não depende da taxa de cisalhamento e cuja viscosidade pode ser descrita por meio da Lei de Newton.

Tabela 3.2: Continuação da Tabela (3.1).

$\phi/\dot{\gamma}$	120	200	300	400	500
132	$6,58 \pm 0,05$	$10,58 \pm 0,08$	$14,03 \pm 0,33$	$17,65 \pm 0,29$	$21,22 \pm 0,40$
139	$6,46 \pm 0,02$	$10,30 \pm 0,00$	$13,70 \pm 0,00$	$17,32 \pm 0,08$	$20,80 \pm 0,00$
158	$6,08 \pm 0,03$	$9,53 \pm 0,03$	$12,65 \pm 0,11$	$15,99 \pm 0,11$	$19,22 \pm 0,08$
178	$5,73 \pm 0,03$	$8,86 \pm 0,09$	$11,80 \pm 0,00$	$14,81 \pm 0,11$	$17,84 \pm 0,10$
185	$5,63 \pm 0,05$	$8,59 \pm 0,07$	$11,50 \pm 0,00$	$14,33 \pm 0,16$	$17,31 \pm 0,06$
198	$5,48 \pm 0,02$	$8,20 \pm 0,03$	$11,07 \pm 0,10$	$13,62 \pm 0,08$	$16,68 \pm 0,08$
211	$5,31 \pm 0,01$	$7,94 \pm 0,02$	$10,60 \pm 0,00$	$13,02 \pm 0,08$	$16,00 \pm 0,00$
238	$5,05 \pm 0,02$	$7,44 \pm 0,02$	$9,87 \pm 0,02$	$12,14 \pm 0,10$	$14,97 \pm 0,10$
264	$4,84 \pm 0,02$	$7,04 \pm 0,03$	$9,14 \pm 0,16$	$11,30 \pm 0,09$	$13,91 \pm 0,06$

Uma quantidade de polímero é incorporada na água em concentrações maiores ( $\phi = 100, 120, 200, 300, 400$  e  $500$  ppm) como mostrado na figura (3.6). Da mesma maneira, para baixas concentrações, (ver figura(3.5)), observa-se claramente o efeito não linear da diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Efeito este conhecido como “*shear thinning*”. Conforme aumenta-se a taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ , as macromoléculas estiram sob ação do escoamento tendendo a um alinhamento na direção do cisalhamento. As configurações de macromoléculas deformadas oferecem menos resistência no escoamento, causando assim uma diminuição gradual da viscosidade como aumento da taxa de cisalhamento. Note que no limite de  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  (regime linear) a viscosidade  $\mu$  chega a valores maiores que o da viscosidade da água pura, alcançando valores de até 20 vezes maior (i.e.,  $\mu \approx 20\mu_{h_2O}$ ) para o caso em que  $\phi = 500$  ppm. O intervalo das taxas de cisalhamento,  $\dot{\gamma}$ , usado nos experimentos foi obtido de acordo com os limites físicos do viscosímetro, variando em um intervalo de  $132(s^{-1})$  a  $264(s^{-1})$ . Em adição a figura também mostra que o decaimento da viscosidade aparente de cisalhamento é mais acentuado para maiores valores de  $\phi$ , chegando até uma diminuição de 35% com  $\phi = 500$ ppm. As figuras (3.5 e 3.6) mostram um comportamento característico de um fluido pseudo-plástico em função da taxa de cisalhamento média. Os pontos experimentais são ajustados pela famosa lei de Potência. Portanto,

$$\mu(\dot{\gamma}) = \kappa\dot{\gamma}^{n-1}, \quad (3.22)$$

em que o parâmetro  $\kappa$  é conhecido como consistência e o parâmetro  $n$  como índice do escoamento. Na tabela (3.3) são apresentados os valores dos parâmetros de ajuste da

lei de potência para as diferentes concentrações examinadas.

Tabela 3.3: Parâmetros do Ajuste pela Lei de Potência.

$\phi(\text{ppm})$	$\kappa$	n
30	7,83	0,76
70	26,78	0,61
100	18,08	0,70
120	59,48	0,55
200	197,80	0,40
300	283,61	0,39
400	443,43	0,34
500	427,03	0,39

No estudo do comportamento da viscosidade aparente de cisalhamento para fluidos não Newtonianos (Barnes et al, 1989), do tipo pseudo-plásticos, três regiões podem ser identificadas no gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ , para um intervalo maior de  $\dot{\gamma}$ . Duas destas regiões encontram-se para valores baixos e altos de  $\dot{\gamma}$ . Estas regiões são consideradas Newtonianas, devido ao fato de que o valor da viscosidade não varia nestes extremos de  $\dot{\gamma}$ , mantendo-se num patamar constante, mas com valores de viscosidade diferentes. Para valores intermediários da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ , uma terceira região não-newtoniana é identificada, sendo a mesma descrita por uma lei de Potência. Neste trabalho, a faixa considerada para a taxa de cisalhamento ensaiadas  $\dot{\gamma}$  captura a região não linear do comportamento do fluido.

O comportamento não linear da diminuição da viscosidade aparente de cisalhamento com o aumento da taxa de cisalhamento pode ter diversas aplicações importantes. Por exemplo, no estudo da redução de arrasto em escoamentos turbulentos, Andreotti (2004) obteve resultados experimentais mostrando que a pequena concentração de PAMA (igual a 350 ppm) consegue uma redução de 65 % no fator de atrito do escoamento. Destacou também que mesmo uma concentração de 40 ppm fornece um fator de redução de atrito no escoamento de, aproximadamente, 15 % para um número de Reynolds  $Re = 10^5$ . Estes resultados indicam que mesmo poucas ppm de um polímero de alto peso molecular são capazes de produzir uma redução de arrasto considerável, bastando que as macromoléculas sejam suficientemente estiradas pelo escoamento (Cunha & Andreotti, 2007).

A figura(3.7) mostra a viscosidade de cisalhamento em função da concentração volumétrica

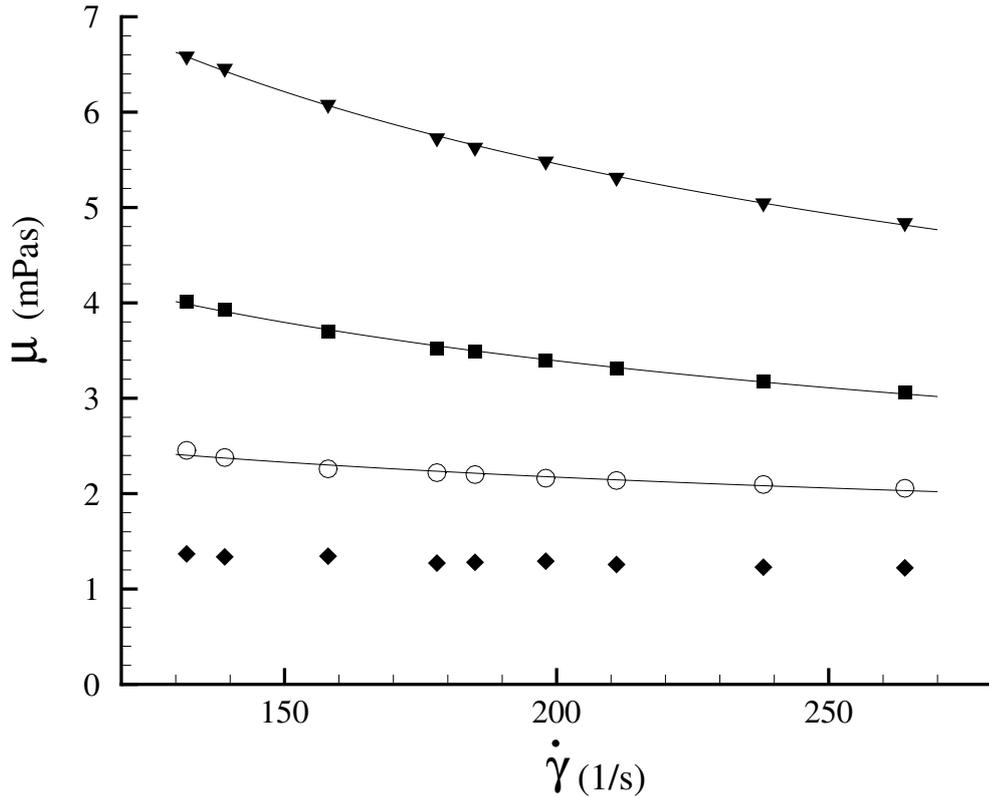


Figura 3.5: Viscosidade de cisalhamento  $\mu$  em função da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ , para  $\phi = 0$ ( $\blacklozenge$ ), 30( $\circ$ ), 70( $\blacksquare$ ), 120( $\blacktriangledown$ ) ppm

$\phi$ , para  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ . Este gráfico mostra que para concentrações até 70 ppm e na condição de  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ , as macromoléculas do aditivo estarão numa configuração aproximadamente randômica atuando, apenas, como partículas isoladas de tal forma que as interações hidrodinâmicas entre as macromoléculas do polímero sejam desprezíveis devido ao regime diluído. Nesse caso a contribuição associada à viscosidade de cisalhamento da solução polimérica caracteriza um comportamento de fluido newtoniano equivalente, com dissipação de energia maior do que a do fluido residente, devido a um efeito puramente estático da presença das macromoléculas. Esse efeito pode ser quantificado pela dependência funcional da viscosidade de cisalhamento efetiva proposta por Einstein (1956), considerando as macromoléculas randomizadas em estados não deformadas como sendo esferas equivalentes, com raio igual a  $a/2$ , sendo  $a$  o comprimento da macromolécula randomizada. Nesse caso tem-se que  $\mu = \mu_{h_2o}(A + B\phi)$ , com  $A = 1.35$  e  $B = 3.8 \times 10^4$ . Pode ser visto também na figura (3.7) que a medida que a concentração volumétrica  $\phi$  aumenta, o regime linear não é mais observado. Para a faixa de concentração volumétrica compreendida entre 70 e 200 ppm do polímero, a viscosidade efetiva de cisalhamento é descrita com uma correção  $O(\phi^2)$  análoga à teoria de Batchelor e Green (1972) desenvolvida para suspensões de esferas rígidas em regimes diluídos em que interações hidrodinâmicas entre pares de partículas tornam-se importantes. Para

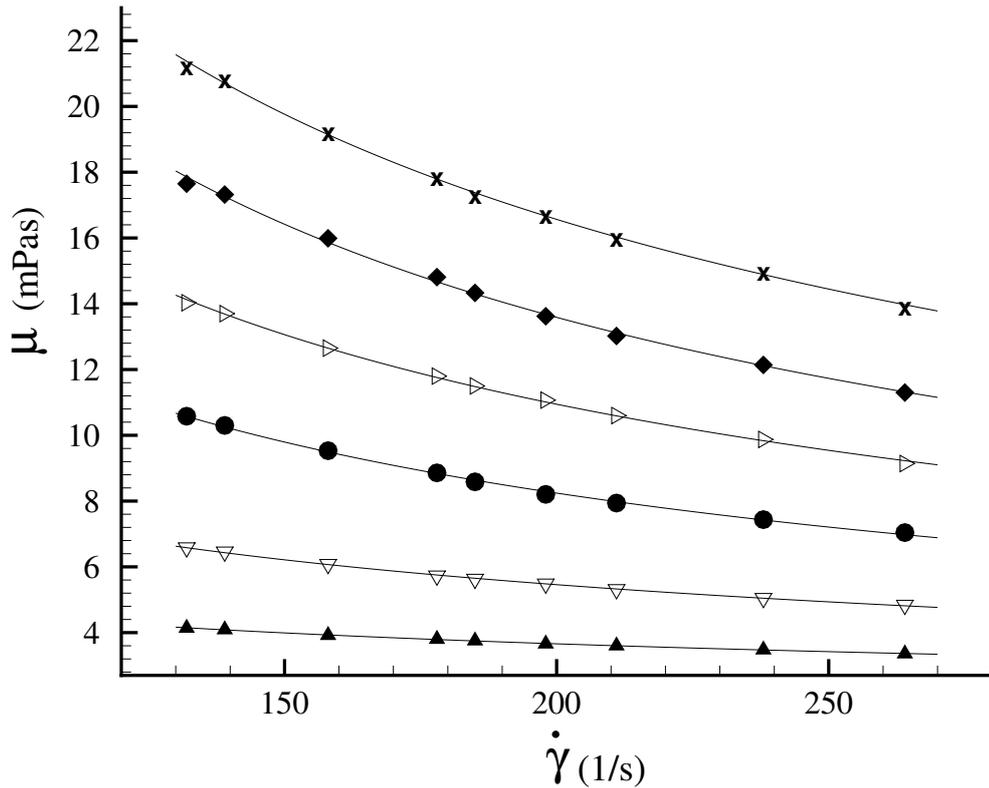


Figura 3.6: Viscosidade de cisalhamento  $\mu$  em função da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ , para  $\phi = 100$  (▲), 120 (▽), 200 (●), 300 (▷), 400 (◆) e 500 (×) ppm

este último caso, propõe-se,  $\mu = \mu_{h_2o}(A + B\phi + C\phi^2)$ , com  $C = 4.65 \times 10^7$ . Cabe notar que as constantes A,B,C das duas teorias, foram ajustadas a partir dos dados experimentais.

O comportamento não-linear observado na Figura(3.7) a partir de, aproximadamente, 70 ppm pode ser explicado por meio das interações hidrodinâmicas entre os aditivos. Interações essas que causam uma mudança significativa na descrição da microestrutura da suspensão e, por conseguinte, na reologia da solução polimérica . Efeitos não newtonianos e microestruturais em  $\mu$  como: *shear thinning*, interações hidrodinâmicas viscosas de aditivos e tendência a aglomeração passam a ser relevantes em frações volumétricas muito altas.

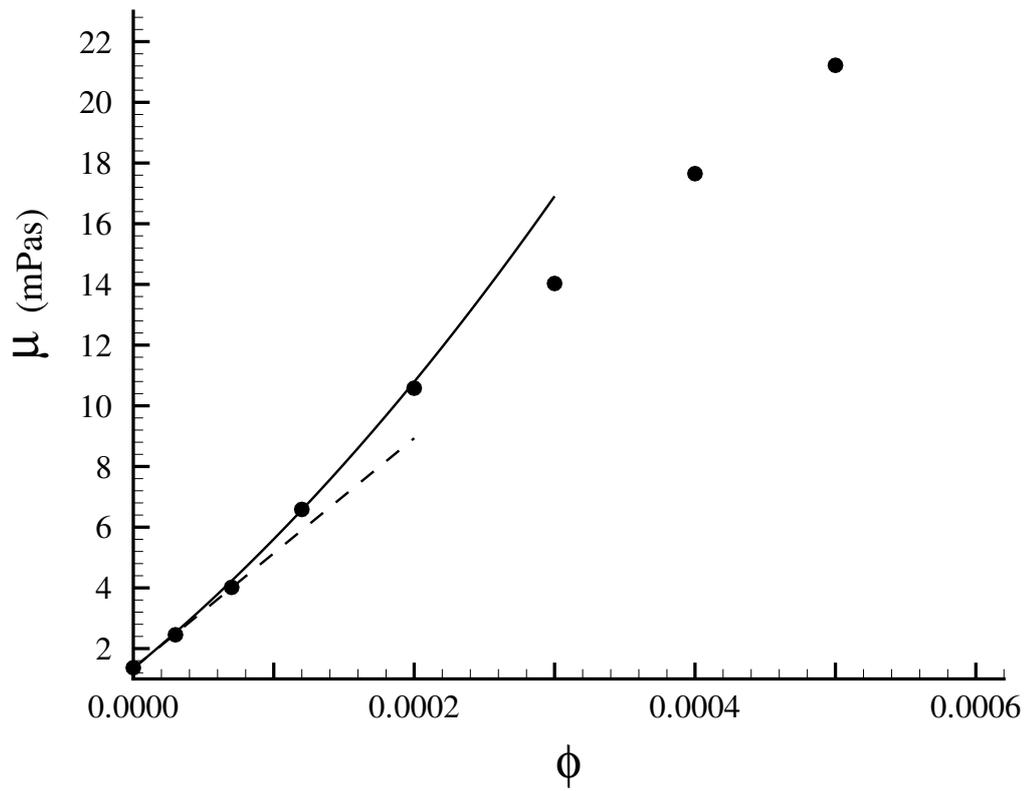


Figura 3.7: Viscosidade efetiva de cisalhamento  $\mu$  em função da concentração volumétrica dos aditivos,  $\phi$ , para  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ . A curva tracejada ajusta os dados experimentais segundo a Teoria de Einstein(1956). A curva cheia ajusta os pontos experimentais segundo a Teoria de Batchelor e Green(1972).

## 4 FORMULAÇÃO MICROHIDRODINÂMICA DA EQUAÇÃO CONSTITUTIVA PARA FLUIDOS OLDROYD

### 4.1 ANÁLISE DE ESCALA

Uma macromolécula pode ser idealizada como sendo um sistema massa-mola composto de duas esferas rígidas, representando as forças de arrasto viscoso, unidas por uma mola elástica. A configuração mola-esferas mostrada na figura (4.1) é conhecida como um Dumbbell (Bird et al, 1987). Nesse modelo uma macromolécula é composta por  $N$  segmentos rígidos de comprimento  $\delta_e$ , sendo que um destes segmentos corresponde a um monômero, em que cada um destes monômeros é considerado com orientação randômica com respeito aos monômeros adjacentes. A configuração de equilíbrio da macromolécula é dada então por um caminho randômico de  $N$  passos cada um de comprimento  $\delta_e$ .

Em um escoamento, a distribuição da configuração do polímero será afetada pelo gradiente de velocidade local. Em um escoamento extensional a diferença da velocidade atuando na macromolécula causará estiramento da mesma, enquanto que o movimento Browniano tenderá a fazê-la voltar ao seu estado de equilíbrio.

A seguir apresenta-se uma análise de escalas assumindo o equilíbrio entre forças Brownianas e forças viscosas, isto é, ( $F_B \sim F_V$ ). Para este fim, consideramos inicialmente uma mola em regime elástico linear ou mola de Hook com o objetivo de se representar o efeito da força Browniana restauradora. Dessa forma podemos escrever:

$$F_B \sim Gr, \quad (4.1)$$

em que  $G$  denota a constante da mola e  $r$  denota a deformação linear da mola. A energia térmica associada ao movimento Browniano sendo  $E \sim KT$ , em que  $K$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta. Ao mesmo tempo, sabe-se que energia é o produto da força pelo deslocamento resultante da aplicação desta, ou seja  $E = \mathbf{F} \cdot \mathbf{r}$ . Com essas implicações  $F_B$  também pode ser expressa na forma:

$$F_B = \frac{3KT}{a}. \quad (4.2)$$

Aqui considera-se que  $|\mathbf{r}| = r \sim a$  é uma escolha típica da distância entre as extremidades da macromolécula em configuração randômica correspondendo à configuração de equilíbrio.

De (4.1) e (4.2) determina-se que a constante da mola em termos da energia  $KT$  é dada por:

$$G = \frac{3KT}{a^2}, \quad (4.3)$$

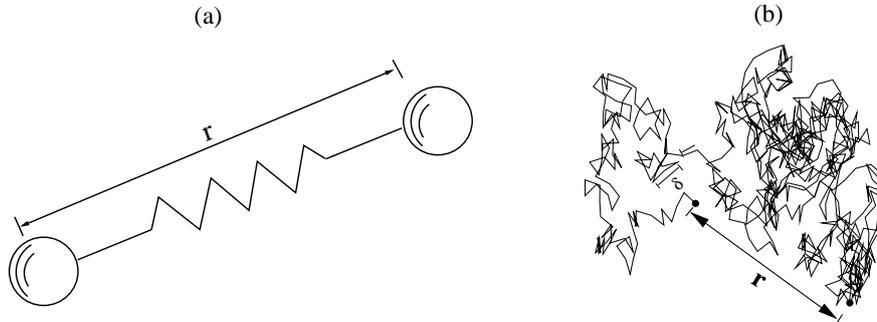


Figura 4.1: Representação de uma macromolécula de polímero como um Dumbbell.

Na figura (4.1) o vetor  $\mathbf{r}$  denota a distância medida entre as extremidades da macromolécula. Numa solução polimérica a configuração da macromolécula varia como resultado das colisões randômicas das partículas do solvente. No estado de equilíbrio o movimento Browniano é responsável pela randomização da configuração da macromolécula, fazendo com que cada configuração seja igualmente provável. Assim, conforme estabelece o teorema do limite central de processo Estocástico (Papoulis 1965), a variância  $\sigma_r^2$  da distância entre as extremidades na macromolécula na configuração de equilíbrio em que  $r \sim a$  é estimada como sendo  $\sigma_r^2 = a^2 = N\delta_e^2$ .

A interação hidrodinâmica entre a molécula e o solvente é representada pelo arrasto viscoso sobre as esferas mostradas no esquema da figura (4.1). Assim no modelo Dumbbell, a força viscosa é definida como a força exercida numa esfera isolada de raio  $a$  pelo solvente de viscosidade  $\mu_s$ . Na condição de baixos números de Reynolds, a expressão da força viscosa é dada pela conhecida lei de Stokes (Batchelor 1967),

$$F_V = 6\pi\mu_s a \frac{dr}{dt}. \quad (4.4)$$

No estado de equilíbrio termodinâmico, o balanço entre as forças viscosas e as forças elásticas ( $F_B \sim F_V$ ), resulta em

$$\frac{dr}{dt} = \frac{G}{C_v} r, \quad (4.5)$$

em que  $C_v = 6\pi\mu_s a$  é o coeficiente de arrasto viscoso. Integrando a equação diferencial (4.5) com a condição inicial  $r(0) = r_o$ , resulta em:

$$r(t) = r_o \exp\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad (4.6)$$

A Eq. (4.6) descreve a evolução temporal ou conformação da macromolécula. Aqui  $\tau = C_v/G$  é definido como sendo o tempo de relaxação da macromolécula, correspondendo ao tempo necessário da macromolécula deformada restaurar seu estado randômico de equilíbrio. Reescrevendo  $\tau$ , em termos das expressões de  $G$  e  $C_v$  obtém-se,

$$\tau = \frac{C_v}{G} = \frac{2\pi\mu_s a^3}{KT}, \quad (4.7)$$

que após a substituição de  $a \sim \sqrt{N}\delta_e$  na equação (4.7), resulta em

$$\tau = \frac{2\pi\mu_s N^{3/2} \delta_e^3}{KT}, \quad (4.8)$$

Uma vez que  $N$  corresponde ao número total de monômeros, esta grandeza pode ser definida pela razão entre o peso molecular do polímero  $M$  e o peso molecular de um monômero  $M_i$ . Substituindo-se  $N = M/M_i$  em (4.8), mostra-se que:

$$\tau \propto (M/M_i)^{3/2} \quad (4.9)$$

A equação (4.9) expressa um resultado de grande relevância mostrando que polímeros de altos pesos moleculares apresentam longos tempos de relaxação. Em outras palavras, o efeito elástico ou de memória de uma solução fluida constituída desses polímeros pode causar mudanças drásticas num escoamento. Isto de certa forma explica porque apenas poucas partes por milhão de um polímero de alto peso molecular adicionado a escoamentos tão robustos com o um escoamento turbulento pode reduzir a queda de pressão em mais de 40%.

## 4.2 PARÂMETROS FÍSICOS

Dentro do contexto de fluidos não-Newtonianos é importante definir os parâmetros físicos que são relevantes no nosso estudo. O número de Reynolds  $Re$  em escoamento de soluções poliméricas precisa ser definido de forma cuidadosa devido a questão da viscosidade  $\mu$ . Tanto para escoamentos cisalhantes, como para escoamentos extensionais, a viscosidade definida para cada caso varia com a taxa de cisalhamento. Por convenção toma-se  $\mu$  como sendo a viscosidade de cisalhamento no limite de pequenas taxas de cisalhamento (isto é,  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ). Em sua maioria, soluções poliméricas apresentam uma viscosidade de cisalhamento alta e, conseqüentemente, resulta em números de Reynolds baixos. Para o escoamento de um fluido de densidade  $\rho$  e viscosidade  $\mu$ , em torno de um corpo de comprimento característico  $a$ ,  $Re$  é definido como sendo

$$Re = \frac{\rho u_c a}{\mu}, \quad (4.10)$$

em que  $u_c$  é uma velocidade característica do escoamento. No contexto de líquidos elásticos, o parâmetro adimensional mais importante é o número de Deborah  $De$ , o qual é definido como sendo a razão entre o tempo de relaxação do polímero e o tempo característico do escoamento, isto é:

$$De = \frac{\tau}{t_f}, \quad (4.11)$$

em que  $\tau$  é o tempo de relaxação do polímero. O tempo de relaxação mede a habilidade da macromolécula de voltar ao seu estado de equilíbrio uma vez estirado,  $t_f$  é o tempo característico do escoamento, que no presente caso é expressa pela razão entre o comprimento  $a$ , e a velocidade característica  $u_c$  ( $t_f \sim a/u_c$ )

O caso de  $De \ll 1$ , isto é, escoamentos em que o tempo característico do escoamento é grande comparado ao tempo de relaxação do fluido, pode ser interpretado como aquele em que a macromolécula não responde a excitação imposta, permanecendo dessa maneira nas vizinhanças da configuração de equilíbrio. Define-se esse regime de escoamentos fracos. Em escoamentos fracos a solução polimérica se comporta como um fluido Newtoniano, já que o movimento Browniano das partículas do solvente impede que a macromolécula volte a deformar-se pela ação das tensões viscosas do escoamento, mantendo sua configuração randômica de equilíbrio. Este limite ( $De \ll 1$ ) é denotado como sendo o regime elástico, com  $r \sim a$ .

Para altos valores do número de Deborah ( $De > 1$ ), o escoamento é forte o suficiente para vencer o movimento Browniano, fazendo com que o polímero saia do seu estado de relaxação e torne-se estirado. Assim, a distância média entre as extremidades das macromoléculas numa configuração deformada torna-se muito maior quando comparada ao estado de equilíbrio randômico, *i.e.*  $r \gg a$ . Este segundo caso foi definido como sendo um regime anisotrópico, devido ao fato que para  $De > 1$ , a macromolécula estirada produz uma anisotropia de tensões no escoamento (efeitos não-lineares) e conseqüente surgimento de diferenças de tensões normais.

Um segundo parâmetro adimensional importante é a extensibilidade ou razão de aspecto do polímero  $L$ , definido como sendo a razão entre o tamanho da macromolécula completamente estirada ( $\ell = N\delta_e$ ) e a distância média correspondente ao estado de equilíbrio randômico da molécula, ou seja:

$$L = N\delta_e/a. \quad (4.12)$$

Desse modo, enquanto o número de Deborah pode ser interpretado como uma medida da elasticidade do polímero, a razão de aspecto  $L$  é interpretada como sendo uma medida da anisotropia produzida pela orientação das macromoléculas estiradas ao longo das linhas de corrente do escoamento.

Um terceiro parâmetro relevante é a concentração ou fração volumétrica do polímero  $\phi$ , calculado com referência ao estado randômico de equilíbrio, isto é:

$$\phi = 4\pi a^3 n/3. \quad (4.13)$$

Aqui  $n$  é o número de macromoléculas por unidade de volume  $n = N_m/V$  (*i.e.* número de densidade macromolecular). Na presente dissertação a solução polimérica é considerada diluída, ou seja valores  $\phi \ll 1\%$ . Nestas concentrações diluídas em escoamentos fracos  $De \ll 1$ , o efeito das macromoléculas  $\phi$  tem contribuição pouco significativa. No caso de escoamentos fortes  $De > 1$  que gera configurações de macromoléculas estiradas o efeito do parâmetro  $\phi$  torna-se da maior relevância e produz mudanças notáveis no escoamento.

### 4.3 EQUAÇÕES GOVERNANTES

As equações de balanço que governam o movimento de um fluido na ausência de inércia são postuladas em termos da equação de conservação de massa para fluidos incompressíveis e da equação de conservação da quantidade de movimento (equação de Cauchy). Estas equações são dadas respectivamente por:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad \nabla \cdot \boldsymbol{\Sigma} = \mathbf{0}. \quad (4.14)$$

Para o fechamento do sistema de equações é necessária uma equação constitutiva para o tensor de tensões  $\boldsymbol{\Sigma}$ . Com esse requisito apresenta-se a seguir a metodologia de construção de uma equação constitutiva para o tensor de tensões, considerando as propriedades físicas do fluido, as características viscoelásticas da solução polimérica e aspectos microhidrodinâmicos da macromolécula.

#### 4.3.1 Formulação da equação constitutiva

Em termos gerais, a equação constitutiva do tensor de tensões para um fluido incompressível é dada por:

$$\boldsymbol{\Sigma} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}. \quad (4.15)$$

A equação para o tensor de tensões acima é composta de duas contribuições. O primeiro corresponde a um termo isotrópico  $-p\mathbf{I}$ , e uma contribuição deviatória  $\boldsymbol{\sigma}$ . A parte deviatória da equação é definida de uma forma geral pela seguinte equação (Absi et al 2006)

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu_s(\phi, \dot{\gamma})\mathbf{D} + \bar{\boldsymbol{\sigma}}_B, \quad (4.16)$$

em que  $p$  é a pressão mecânica ou simplesmente a pressão,  $\mathbf{I}$  é o tensor isotrópico identidade,  $\mu(\phi, \dot{\gamma})$  é a viscosidade de cisalhamento expressa em função da concentração volumétrica  $\phi$  e da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ ,  $\bar{\boldsymbol{\sigma}}_B$  é a tensão elástica devido à presença das macromoléculas e  $\mathbf{D}$  é o tensor taxa de deformação, definido pela parte simétrica do tensor gradiente de velocidade:

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\nabla\mathbf{u} + \nabla\mathbf{u}^T). \quad (4.17)$$

O tensor  $\bar{\boldsymbol{\sigma}}_B$  pode ser interpretado como uma correlação entre o comportamento microscópico das macromoléculas e a resposta macroscópica do escoamento devido a presença desses aditivos. A seguir faremos uso tanto da análise de escala descrita na seção §(4.1) no estado de equilíbrio, como de ferramentas estatísticas para se construir todos os passos de como se obter o tensor de tensões elástico  $\bar{\boldsymbol{\sigma}}_B$ .

### 4.3.2 Tensor de Tensões Não-Linear

Como mencionado anteriormente, a solução polimérica examinada neste trabalho é diluída e nestas condições as macromoléculas não interagem hidrodinamicamente. Conseqüentemente, a viscosidade de cisalhamento é uma função aproximadamente linear da fração volumétrica e possui uma fraca dependência da taxa de cisalhamento, isto é  $\mu(\phi, \dot{\gamma}) \approx \mu(\phi)$ . Para uma solução diluída de poliacrilamida-PAMA, a viscosidade de cisalhamento efetiva pode ser estimada usando a relação de Einstein (1956) em que  $\mu(\phi) = \mu_s(1 - c\phi)$ . No caso de esferas rígidas  $c = 5/2$  e no presente trabalho  $c = 3,8 \times 10^4$  conforme determinado em experimentos de reometria por Cunha e Andreotti, 2006.

Na Eq.(4.16), o primeiro termo do lado direito ( $2\mu_s(\phi, \dot{\gamma})\mathbf{D}$ ) denota a contribuição viscosa que terá um comportamento linear ou newtoniano. O segundo termo  $\bar{\boldsymbol{\sigma}}_B$  corresponde a uma tensão não-newtoniana que aparece como conseqüência direta da presença das macromoléculas. Termo este calculado em termos de uma média volumétrica sobre um volume  $V$  suficientemente grande para conter uma quantidade significativa de macromoléculas, isto é:

$$\bar{\boldsymbol{\sigma}}_B = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_0^V \boldsymbol{\sigma}_B d\mathbf{x} = n \langle \boldsymbol{\sigma}_B \rangle, \quad (4.18)$$

em que  $n$  é o número de moléculas e  $\langle \rangle$  representa uma média de probabilidade.

Com base na análise de escala proposta na seção §(4.1), define-se a força elástica associada ao efeito de restauração da macromolécula (efeito mola) como sendo:

$$\mathbf{F}_B = G\mathbf{r}, \quad (4.19)$$

A equação (4.19) pode ser expressa em termos de um tensor de tensões elástico na forma,

$$\boldsymbol{\sigma}_B = G\mathbf{r}\mathbf{r}. \quad (4.20)$$

Tomando-se uma média de conjunto sobre  $N_m$  macromoléculas, que ocupam um volume  $V$  suficientemente grande para conter uma quantidade representativa dessas partículas tem-se:

$$\langle \boldsymbol{\sigma}_B \rangle = G \left( \frac{1}{N_m} \sum_{s=1}^{N_m} \mathbf{r}\mathbf{r} \right). \quad (4.21)$$

Desde que  $n = N_m/V$ , a média volumétrica relativa às macromoléculas distribuídas de forma estatisticamente homogênea em  $V$  é calculada a partir de (4.21) como sendo

$$\bar{\boldsymbol{\sigma}}_B = n \langle \boldsymbol{\sigma}_B \rangle = \frac{3KT}{N\delta_e^2} n \langle \mathbf{r}\mathbf{r} \rangle. \quad (4.22)$$

Neste ponto é oportuno definir o tensor conformação  $\mathbf{B}(t)$  ou tensor momento de inércia de uma macromolécula como sendo:

$$\mathbf{B}(t) = \langle \mathbf{r}\mathbf{r} \rangle = \frac{1}{N_m} \sum_{s=1}^{N_m} \mathbf{r}\mathbf{r}. \quad (4.23)$$

É importante notar que o tensor  $\mathbf{B}$  é por definição um tensor positivo definido, podendo ser interpretado como a transformação linear que descreve as configurações (orientação e deformação) das macromoléculas. Com o resultado (4.23) é possível escrever a Eq. (4.16) em termos do tensor conformação, resultando em:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu(\phi)\mathbf{D} + nG\mathbf{B}(t). \quad (4.24)$$

Para se examinar possíveis soluções em regime de escoamento permanente ou transiente, lineares ou não lineares a parte deviatória do tensor de tensões, dada em (4.24), requer a evolução temporal do tensor conformação  $\mathbf{B}$ . Com este objetivo, é instrutivo retornar à análise de escalas discutida na seção §(4.1). Conforme postulado anteriormente o balanço entre forças viscosas e forças elásticas, resulta em:

$$6\pi\mu_s a \frac{d\mathbf{r}}{dt} + G\mathbf{r} = 0. \quad (4.25)$$

Multiplicando ambos os lados da Eq. (4.25) por  $\mathbf{r}$ , subtraindo a translação de corpo rígido  $KTI$ , adotando um sistema de referência que gira e deforma com a macromolécula e tomando a média de probabilidade da equação, obtém-se:

$$3\pi\mu_s a \frac{\delta\langle\mathbf{r}\mathbf{r}\rangle}{\delta t} + G\langle\mathbf{r}\mathbf{r}\rangle - KTI = 0. \quad (4.26)$$

O termo  $\delta/\delta t$  corresponde a derivada Oldroyd alta (Cunha 2006), que como demonstrado (ver Apêndice A ) é uma quantidade objetiva, isto é:

$$\left(\frac{\delta\mathbf{B}}{\delta t}\right)_{x'} = \mathbf{Q} \cdot \left(\frac{\delta\mathbf{B}}{\delta t}\right)_x \cdot \mathbf{Q}^T. \quad (4.27)$$

Em outras palavras é uma derivada material invariante a uma mudança do sistema de referência ou observador. A derivada Oldroyd alta é calculada como segue:

$$\frac{\delta\mathbf{B}}{\delta t} = \frac{D\mathbf{B}}{Dt} - \nabla\mathbf{u} \cdot \mathbf{B} - \mathbf{B} \cdot \nabla\mathbf{u}^T, \quad (4.28)$$

e representa a taxa de variação de  $\mathbf{B}$  vista por um observador deformando e girando com a macromolécula. Reescrevendo a Eq. (4.26) em termos do tensor conformação e da derivada material Oldroyd alta (4.28), resulta em:

$$\frac{D\mathbf{B}}{Dt} = \nabla\mathbf{u} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{B} \cdot \nabla\mathbf{u}^T - \frac{KT}{\pi\mu_s a N \delta_e^2} \mathbf{B} + \frac{KT}{3\pi\mu_s a} \mathbf{I}, \quad (4.29)$$

em que  $D/Dt$  denota o operador derivada material translacional. O primeiro termo do lado direito da equação (4.29) é uma contribuição a variação temporal de  $\mathbf{B}$  devido a deformação da macromolécula exercida pelo escoamento. Nesse caso a macromolécula sai de sua configuração de equilíbrio randomizada e tende a ficar estirada pelos gradientes de velocidade do escoamento. Por outro lado o segundo termo representa a relaxação das macromoléculas por ação de flutuações térmicas das moléculas do solvente associado com o movimento Browniano.

É oportuno mencionar que um dos modelos mais usados para descrever o comportamento de fluidos viscoelásticos é o modelo não-linear conhecido como Oldroyd-B (Hinch e Rallison, 1988). Modelo este expresso pela equação constitutiva diferencial,

$$\boldsymbol{\sigma} + \tau_1 \frac{\delta\boldsymbol{\sigma}}{\delta t} = 2\mu(\phi) \left( \mathbf{D} + \tau_2 \frac{\delta\mathbf{D}}{\delta t} \right), \quad (4.30)$$

em que as constantes materiais  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , denotam os tempos de relaxação e retardação respectivamente.

Neste ponto é instrutivo mencionar que derivando-se a equação (4.24) em relação ao tempo, eliminando-se  $\mathbf{B}$  e substituindo o resultado na equação de evolução do tensor conformação do polímero (4.26), após algumas manipulações algébricas (ver apêndice A) é possível mostrar que o par de equações, Eqs.(4.24) e (4.29), reduz-se ao modelo diferencial de uma única equação para fluidos viscoelásticos na forma:

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} + \lambda \frac{\delta\hat{\boldsymbol{\sigma}}}{\delta t} = 2\mu(\phi) \left( \mathbf{D} + \lambda \frac{\delta\mathbf{D}}{\delta t} \right). \quad (4.31)$$

Note que a equação (A.31) é exatamente equivalente a equação (4.30). Aqui  $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \boldsymbol{\sigma} - nKT\mathbf{I}$  e as constante materiais para o modelo padrão de fluido Oldroyd-B recaem

em  $\tau_1 = \tau_2 = \lambda$ , com

$$\lambda = \frac{\pi\mu_s a^3}{KT} = \frac{\tau}{2}. \quad (4.32)$$

Na presente dissertação explora-se a formulação constitutiva de duas equações (Eq. (4.24) e Eq. (4.26)), no sentido de se manter o vínculo explícito entre a microestrutura ou conformação das macromoléculas representadas pelo tensor  $\mathbf{B}$  com a reológica representada pelo tensor de tensões  $\boldsymbol{\sigma}$ .

### 4.3.3 Modelo Dumbbell-FENE

Na seção anterior apresentamos a metodologia de construção de uma equação constitutiva a partir de uma simples análise de escala, para configurações nas vizinhanças do estado de equilíbrio randômico das macromoléculas. Assumiu-se que a macromolécula era composta por um sistema esfera-mola ou “Dumbbell”. Assim, atribuímos os efeitos viscosos ao arrasto do solvente sobre as esferas e a contribuição elástica a uma mola de Hook. Nestas condições, surge então uma questão do modelo referente à consideração da linearidade da mola. Esta condição de mola linear permite um estiramento ilimitado da macromolécula, causando inconsistência do modelo com a realidade devido aos valores infinitos (singulares) para a tensão. Por esta limitação se faz necessário uma modificação no modelo de mola linear, com o objetivo de limitar a extensibilidade infinita das macromoléculas. Com este fim, modifica-se a constante da mola com uma função que depende da conformação molecular e é capaz de limitar a extensibilidade infinita, isto é  $f(r)G$ . O modelo não linear de mola resultante é mais conhecido na literatura como modelo Dumbbell-FENE (“Finite Extensibility Non-linear Elasticity”). A função  $f(r)$  proposta, primeiramente, por Warner (1972), é da forma:

$$f(r) = \frac{\ell^2}{\ell^2 - r^2} \quad \text{with} \quad r^2 = \text{tr}(\mathbf{B}). \quad (4.33)$$

Note que, quando  $r$  tende ao seu valor limite de estiramento  $\ell$ , a macromolécula alcança seu valor limite de extensibilidade e o denominador da função definida em (4.33) tende a zero, fazendo com que possamos assumir a partir desse ponto a macromolécula degradou por ter atingido uma configuração de estiramento máximo. Por outro lado, quando temos pequenas deformações das macromoléculas, *i.e.*  $r \sim a$  ( nas vizinhanças do

estado de equilíbrio randômico ) pode-se assumir que  $f(r) \sim 1$ , recaindo na descrição de mola linear, apropriado nesta configuração.

No modelo Dumbbell-FENE descrito acima, ainda é necessária uma outra correção referente à força de arrasto viscoso, já que essa força foi assumida para qualquer configuração uma função da distância extremidade-extremidade da macromolécula,  $a$ , na condição de equilíbrio. Hipótese essa válida apenas na condição de pequenas deformações ou baixos números de Deborah ( $De \mapsto 0$ ). Na evolução configuracional ao longo do tempo a macromolécula pode ser estirada a comprimentos  $r \gg a$ . Assim a configuração de  $r \sim a$  considerada na lei de Stokes para as forças viscosas deve ser modificada para capturar variações da distância  $r$ . À medida que a macromolécula vai aumentando de comprimento pelo estiramento sofrido, o arrasto viscoso deveria aumentar linearmente com este comprimento. Nessas condições, Hinch (1988) propôs para o caso de grandes deformações  $r \sim \ell$ , que varia aproximadamente segundo  $r = tr(\mathbf{B})^{1/2}$ .

Uma vez consideradas as correções descritas acima, a equação constitutiva para o tensor de tensão e a equação para o tensor conformação são reescritas na seguinte forma, respectivamente

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu(\phi)\mathbf{D} + nGf(r)\mathbf{B}(t), \quad ( \text{Tensão} ) \quad (4.34)$$

$$\frac{d\mathbf{B}}{dt} = \nabla\mathbf{u} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{B} \cdot \nabla\mathbf{u}^T - \frac{2af(r)}{\tau[tr(\mathbf{B})]^{1/2}} [\mathbf{B} - (a^2/3)\mathbf{I}]. \quad ( \text{Conformação} ) \quad (4.35)$$

#### 4.3.4 Equações constitutivas adimensionais

Nesta seção, as equações constitutivas para o tensor de tensão e para o tensor conformação serão descritas numa forma adimensional, a partir de uma análise dimensional apropriada. Considerando-se a velocidade e o comprimento característicos  $u_c$  e  $a$  respectivamente. O parâmetro físico mais importante que caracteriza o escoamento é o número de Deborah  $De$ , definido em termos de  $u_c$  e  $a$  como sendo,

$$De = \frac{2\pi\mu_s a^2 u_c}{KT}. \quad (4.36)$$

Para o caso de cisalhamento simples, a velocidade  $u_c$  característica do escoamento é  $u_c = a\dot{\gamma}$ , em que novamente  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento. para o caso de escoamento extensional unidirecional permanente,  $u_c = a\dot{\epsilon}$ , sendo  $\dot{\epsilon}$  a taxa de deformação extensional.

As quantidades redefinidas para a adimensionalização do par de equações constitutivas governantes são:

$$\tilde{\mu}(\phi) = \frac{\mu}{\mu_s}, \quad \tilde{u} = \frac{u}{u_c}, \quad \tilde{x} = \frac{x}{a}, \quad \tilde{t} = \frac{t}{t_c}, \quad \tilde{\mathbf{B}} = \frac{\langle \mathbf{r}\mathbf{r} \rangle}{a^2}, \quad (4.37)$$

Desta forma, as equações constitutivas adimensionais para o tensor de tensão  $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$  e o tensor conformação  $\tilde{\mathbf{B}}$ , com  $t_c = a/u_c$ , resultam, respectivamente em

$$\tilde{\boldsymbol{\sigma}} = \tilde{\mu}(\phi)\tilde{\mathbf{D}} + \frac{9\phi f(R)}{2De}\tilde{\mathbf{B}}, \quad (4.38)$$

$$\frac{d\tilde{\mathbf{B}}}{d\tilde{t}} = \tilde{\nabla}\tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\mathbf{B}} + \tilde{\mathbf{B}} \cdot (\tilde{\nabla}\tilde{\mathbf{u}})^T - \frac{2f(R)}{De[tr(\tilde{\mathbf{B}})]^{1/2}} \left( \tilde{\mathbf{B}} - \frac{\mathbf{I}}{3} \right), \quad (4.39)$$

em que

$$\tilde{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{\boldsymbol{\sigma}}{\mu_s u_c / a}, \quad R = \frac{r}{a}, \quad L = \frac{\ell}{a}, \quad e \quad f(R) = \frac{L^2}{L^2 - R^2} \quad (4.40)$$

Examinando o lado direito da equação adimensional para o tensor conformação, Eq. (4.39), podemos deduzir que para altos valores do número de Deborah a contribuição elástica do polímero torna-se desprezível quando comparada com o primeiro termo responsável pelo estiramento das macromoléculas pelo escoamento associado à anisotropia do fluido. Isto pode ser explicado pelo fato que quando o tempo de relaxação do polímero é maior do que o tempo característico do escoamento, as macromoléculas não relaxam na escala de tempo do escoamento. O par de equações adimensionais (4.38) e (4.39), pode ser visto como uma boa aproximação para se descrever escoamentos de soluções poliméricas em regime diluído como aqueles de alto peso molecular usados para redução de arrasto em escoamentos turbulentos (Cunha e Andreotti, 2007).

## 4.4 SOLUÇÕES ANALÍTICAS

Uma vez obtidas as equações constitutivas que modelam o comportamento elástico da solução polimérica (Eqs 4.38 e 4.39), temos uma expressão fechada para o tensor de tensões. Assim, com o objetivo de se analisar em certos limites assintóticos, o comportamento reológico de soluções poliméricas diluídas para diferentes escoamentos cisalhantes impostos serão assumidas algumas restrições no sentido de linearizar o modelo não linear de fluido. Nessas condições algumas soluções analíticas são propostas.

Conforme pode ser notado, a equação do tensor conformação (Eq. 4.39) em termos de suas componentes recai num sistema de equações diferenciais não lineares. Na condição de escoamentos fracos, ou seja no limite assintótico de pequenos números de Deborah ( $De \mapsto 0$ ), os termos não lineares  $f(R)$  tendem para a unidade. Com esta simplificação é possível efetuar-se a integração das equações diferenciais governantes analiticamente e determinar a solução para cada componente do tensor  $\mathbf{B}$ . Diante das componentes do tensor  $\mathbf{B}$ , as mesmas poderão ser substituídas na expressão do tensor de tensões dada pela equação (4.38) obtendo-se dessa forma uma caracterização reológica da solução polimérica para regimes de  $De \mapsto 0$ . A seguir serão apresentadas soluções analíticas no regime assumido para um escoamento cisalhante oscilatório e para escoamentos extensionais permanentes e oscilatórios.

### 4.4.1 Cisalhamento oscilatório

Nessa seção mostra-se a solução analítica de um escoamento cisalhante oscilatório, em que o perfil de velocidade adimensional é dado por:

$$\tilde{\mathbf{u}} = (\tilde{x}_2 \cos(\tilde{\omega} \tilde{t}), 0, 0) \quad (4.41)$$

É importante ressaltar que para os casos de escoamentos transientes, isto é, para cisalhamento oscilatório e para o extensional oscilatório, a adimensionalização feita na equação constitutiva (4.35) para o tensor conformação  $\mathbf{B}$ , sofre uma pequena modificação de re-escala quando o tempo é adimensionalizado. Nestes casos, o tempo é adimensionalizado usando como escala o tempo de relaxação,  $\tau$ , do polímero, tal que  $\tilde{t} = t/\tau$ . Isto é feito com o intuito de se obter uma escala de tempo mais apropriada para observação da resposta transiente da solução polimérica, tendo uma caracterização do comportamento do polímero mais detalhada em janelas de tempos facilmente ajustados computacionalmente.

Da mesma forma, a frequência é adimensionalizada com o tempo de relaxação  $\tau$ , isto é  $\tilde{\omega} = \omega\tau$ .

Com essa adimensionalização baseada no tempo de relaxação, a equação constitutiva adimensional para o tensor conformação  $\tilde{\mathbf{B}}$ , transforma-se para:

$$\frac{d\tilde{\mathbf{B}}}{d\tilde{t}} = De(\tilde{\nabla}\tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\mathbf{B}} + \tilde{\mathbf{B}} \cdot (\tilde{\nabla}\tilde{\mathbf{u}})^T) - \frac{2f(R)}{[tr(\tilde{\mathbf{B}})]^{1/2}} \left( \tilde{\mathbf{B}} - \frac{\mathbf{I}}{3} \right). \quad (4.42)$$

Para o caso específico do limite de viscoelasticidade linear em que o regime de pequenas deformações do fluido é considerada,  $\gamma \ll 1$ . Neste limite pode-se assumir o comportamento de mola linear e que as distâncias entre as extremidades da macromolécula estão sempre nas vizinhanças da distância de equilíbrio correspondente à configuração de macromolécula randomizada. Isto implica que:  $f(R) = 1$  e  $R = 1$ . Com estas simplificações a equação diferencial governante adimensional para o tensor de tensões (Eq. 4.42), reduz-se a

$$\frac{d\tilde{\mathbf{B}}}{d\tilde{t}} = De(\tilde{\nabla}\tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\mathbf{B}} + \tilde{\mathbf{B}} \cdot (\tilde{\nabla}\tilde{\mathbf{u}})^T) - 2 \left( \tilde{\mathbf{B}} - \frac{\mathbf{I}}{3} \right). \quad (4.43)$$

Agora, para um escoamento cisalhante oscilatório, o gradiente adimensional de velocidade é dado por:

$$\nabla\tilde{\mathbf{u}} = \begin{pmatrix} 0 & \cos(\tilde{\omega}\tilde{t}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \nabla\tilde{\mathbf{u}}^T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \cos(\tilde{\omega}\tilde{t}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.44)$$

A componente  $\tilde{B}_{12}$ , que será diretamente substituída na equação do tensor de tensões, é obtida a partir da expressão do tensor conformação dado pela equação (4.43), após substituição dos gradientes de velocidade (4.44) correspondente ao escoamento aplicado, tem-se:

$$\frac{d\tilde{B}_{12}}{d\tilde{t}} = De\tilde{B}_{22}\cos(\tilde{\omega}\tilde{t}) - 2 \left( \tilde{B}_{12} \right). \quad (4.45)$$

$$\frac{d\tilde{B}_{22}}{d\tilde{t}} = -2 \left( \tilde{B}_{22} - \frac{1}{3} \right). \quad (4.46)$$

Integrando-se a componente  $\tilde{B}_{22}$  do tensor conformação, obtém-se que  $\tilde{B}_{22} = 1/3$ . A condição inicial do sistema (em  $t = 0$ ) é prescrita considerando uma configuração isotrópica da macromolécula, isto é,  $\mathbf{B}(0) = \mathbf{I}/3$  em que  $\mathbf{I}$  é a matriz identidade. Conseqüentemente a integração da equação (4.45) com  $\tilde{B}_{22} = 1/3$  resulta em:

$$\tilde{B}_{12} = \frac{1}{3} \frac{De}{(\tilde{\omega}^2 + 4)} [2\cos(\tilde{\omega}\tilde{t}) + \tilde{\omega} \operatorname{sen}(\tilde{\omega}\tilde{t})] \quad (4.47)$$

Agora, substituindo-se a componente  $\tilde{B}_{12}$  definida em (4.47) na equação constitutiva do tensor de tensões (4.38), para a componente de tensão de cisalhamento  $\tilde{\sigma}_{12}$ , obtém-se:

$$\tilde{\sigma}_{12} = \left[ \tilde{\mu}(\phi) + \frac{3\phi}{(\tilde{\omega}^2 + 4)} \right] \cos(\tilde{\omega}\tilde{t}) + \frac{3\phi\tilde{\omega}}{2(\tilde{\omega}^2 + 4)} \operatorname{sen}(\tilde{\omega}\tilde{t}) \quad (4.48)$$

Comparando a equação (4.48) com as componentes em fase e fora de fase da tensão de cisalhamento;  $\tilde{\sigma}_{12} = \eta' \cos(\tilde{\omega}\tilde{t}) + \eta'' \operatorname{sen}(\tilde{\omega}\tilde{t})$ , determina-se os módulos viscoso e elástico em regime viscoelástico linear ( $De \ll 1$ ) dados, respectivamente, por:

$$\eta' = \tilde{\mu}(\phi) + \frac{3\phi}{(\tilde{\omega}^2 + 4)} \quad e \quad \eta'' = \frac{3\phi\tilde{\omega}}{2(\tilde{\omega}^2 + 4)}, \quad (4.49)$$

em que  $\eta'$  está associado à energia de dissipação viscosa e é definida como módulo viscoso do fluido, enquanto  $\eta''$  está associado ao armazenamento de energia durante a deformação, sendo o módulo elástico do material.

Nas figuras (4.2) e (4.3) são mostradas, respectivamente, a resposta em frequência do fluido em termos dos módulos viscoelásticos  $\eta'$  e  $\eta''$  descritos pela equação (4.49). É importante notar que os limites assintóticos vistos nas figuras (4.2) e (4.3) são obtidos quando tomamos os limites de  $\tilde{\omega} \rightarrow 0$  e  $\tilde{\omega} \rightarrow \infty$  nas expressões de  $\eta'$  e  $\eta''$  em (4.49). Portanto, no limite  $\tilde{\omega} \rightarrow 0$   $\eta' \rightarrow \tilde{\mu}(\phi) + 3\phi/4$  ou seja  $(\eta' - \tilde{\mu})/\phi = 3/4$ ,  $\eta'' \rightarrow 0$ . Este corresponde a um regime permanente viscoso com fluido sem efeito elástico, mas com viscosidade efetiva  $\eta' = \tilde{\mu}(\phi) + 3\phi/4$ . O limite de frequências  $\tilde{\omega} \rightarrow \infty$  também

é caracterizado por um regime Newtoniano em que  $\eta' \rightarrow \tilde{\mu}(\phi)$  e  $\eta'' \rightarrow 0$ . Em altas frequências o tempo de relaxação das macromoléculas é muito maior do que a escala de tempo do escoamento ou excitação do fluido. A microestrutura do material não tem tempo para responder a excitação em alta frequência. Em frequências moderadas  $10^{-1} \leq \tilde{\omega} \leq 1$ , as figuras (4.2) e (4.3) mostram o regime de viscoelasticidade linear em que o fluido apresenta além de uma resposta viscosa, uma resposta elástica.

O valor  $(\eta''/\phi)_{max} = 3/8$  ocorre em  $\tilde{\omega}/2\pi = 1/\pi$ . Nessa faixa de frequência o fluido apresenta um comportamento não-Newtoniano análogo ao efeito pseudo-plástico viscoso observado em um cisalhamento permanente.

Nota-se que a partir de uma frequência  $\tilde{\omega}/2\pi \sim 10^{-1}$  o módulo viscoso diminui com o aumento da frequência enquanto o fluido passa armazenar energia até um valor máximo do módulo elástico  $(\eta''/\phi)_{max} = 3/8$ , ocorrendo em  $\tilde{\omega}/2\pi = 1/\pi$ . Em altas frequências o regime volta a ser permanente viscoso, correspondendo a um fluido Newtoniano equivalente de viscosidade de cisalhamento  $\eta' = \tilde{\mu}(\phi)$ .

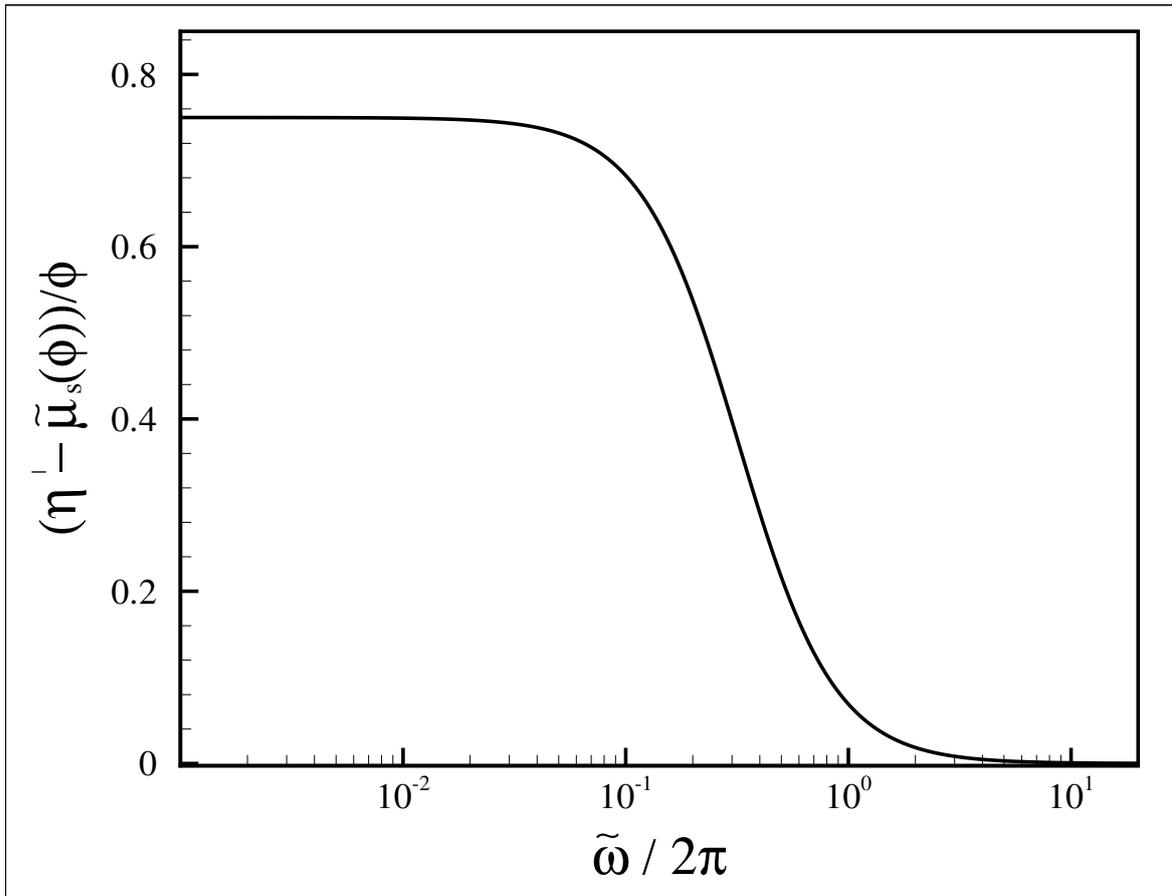


Figura 4.2: Módulo viscoso  $\eta'$  em função da frequência de excitação  $\tilde{\omega}/2\pi$ .

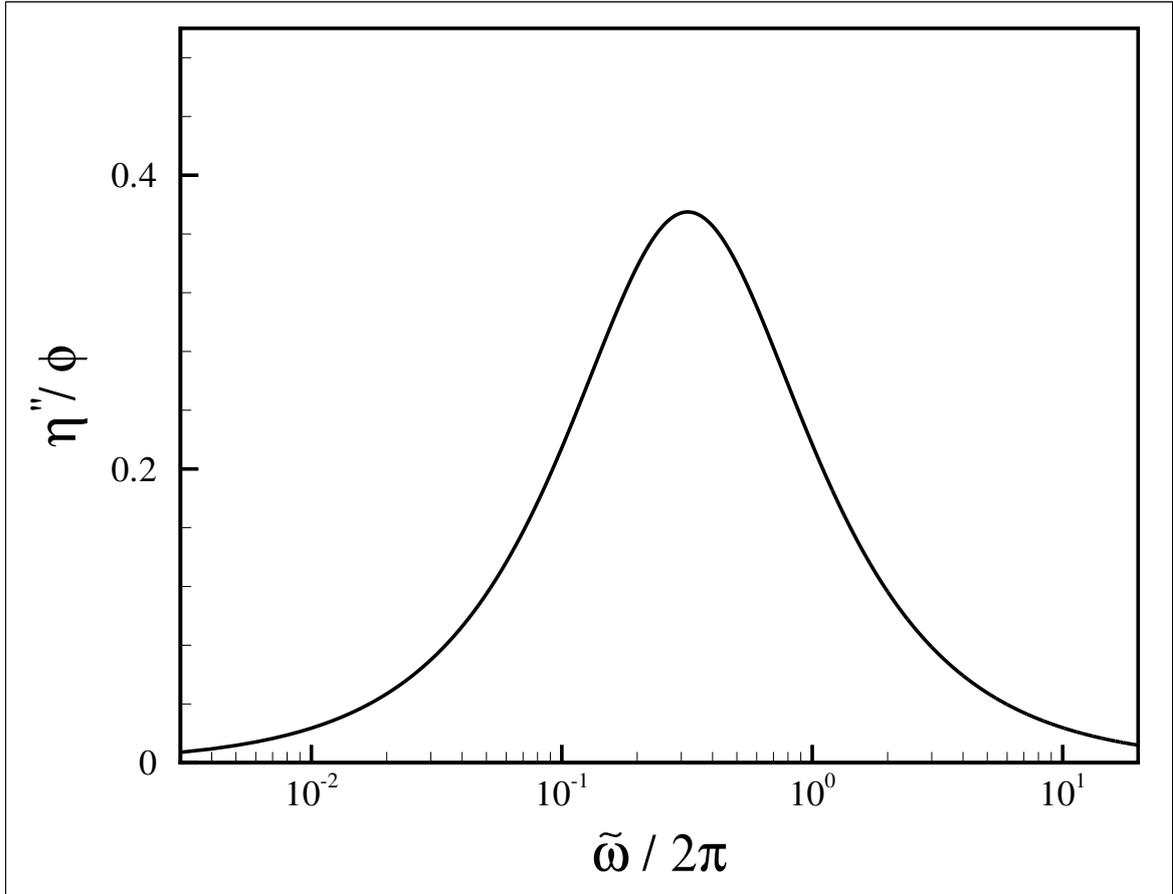


Figura 4.3: Módulo elástico  $\eta''$  em função da frequência de excitação  $\tilde{\omega}/2\pi$  o ponto  $(\eta''/\phi)_{max} = 3/8$  e corresponde a uma frequência  $\tilde{\omega} = 2$ .

#### 4.4.1.1 Tensões normais

Tensões normais são associadas com efeitos não lineares do escoamento. Portanto quando lineariza-se as equações governantes e considera-se regimes de pequenas deformações (viscoelástico linear), as componentes normais do tensor de tensões  $\tilde{\sigma}$ , isto é  $\tilde{\sigma}_{11}$ ,  $\tilde{\sigma}_{22}$  e  $\tilde{\sigma}_{33}$  têm o mesmo valor. Experimentalmente, pode ser constatado (Barnes et al, 1989) que uma vez que o escoamento produz deformações apreciáveis nas macromoléculas, a diferença entre as tensões normais, caracterizando efeitos não lineares, é diferente de zero. De um ponto de vista físico, a diferença de tensões normais tem a sua origem na anisotropia microestrutural do fluido. Conforme mencionado, a macromolécula é deformada durante o escoamento, produzindo-se uma anisotropia de tensões normais e, conseqüentemente, diferenças de tensões normais.

Usando um procedimento similar ao da seção §(4.4.1), pode-se obter uma solução analítica para a primeira diferença de tensões principais  $N_1$ . Esta grandeza viscométrica é definida como  $N_1 = \tilde{\sigma}_{11} - \tilde{\sigma}_{22}$ .

Com o fim de se determinar uma expressão explícita de  $N_1$  em termos dos parâmetros físicos identificados anteriormente pela análise dimensional, calculam-se as expressões para as componentes  $\tilde{B}_{11}$  e  $\tilde{B}_{22}$ .

Portanto, da equação (4.43), tem-se o seguinte par de equações diferenciais ordinárias para condição de escoamento cisalhante oscilatório

$$\frac{d\tilde{B}_{11}}{d\tilde{t}} = De(\tilde{B}_{12} + \tilde{B}_{21})\cos(\tilde{\omega}\tilde{t}) - 2\left(\tilde{B}_{11}\right) + \frac{2}{3}. \quad (4.50)$$

$$\frac{d\tilde{B}_{22}}{d\tilde{t}} = -2\left(\tilde{B}_{22}\right) + \frac{2}{3}. \quad (4.51)$$

Como pode ser mostrado, integrando-se a equação (4.51) tem-se que  $\tilde{B}_{22} = 1/3$ . Em seguida, integrando-se a equação (4.50), usando a simetria  $\tilde{B}_{12} = \tilde{B}_{21}$  e a equação (4.47) resulta para a componente  $\tilde{B}_{11}$  a seguinte expressão:

$$\tilde{B}_{11} = \frac{1}{3} + \left[ \frac{4De^2}{12(\tilde{\omega}^2 + 4)} + \frac{4De^2 - 2De^2\tilde{\omega}^2}{12(\tilde{\omega}^2 + 4)(\tilde{\omega}^2 + 1)}\cos(2\tilde{\omega}\tilde{t}) + \frac{6De^2\tilde{\omega}}{12(\tilde{\omega}^2 + 4)(\tilde{\omega}^2 + 1)}\text{sen}(2\tilde{\omega}\tilde{t}) \right] \quad (4.52)$$

Note que no caso de um escoamento em regime de pequenas deformações,  $De \ll 1$ , no limite em que  $De \rightarrow 0$  (regime Newtoniano), os termos com  $De^2$  passam a ser infinitésimos de ordem superior e podem ser desprezados. Nesse caso, as componentes do tensor conformação da macromolécula reduzem-se a *i.e.*  $\tilde{B}_{11} = \tilde{B}_{22} = \tilde{B}_{33} = 1/3$ . Substituindo-se este resultado do limite assintótico  $De \rightarrow 0$  na equação (4.38), obtém-se para as componentes  $\tilde{\sigma}_{11}$  e  $\tilde{\sigma}_{22}$  do tensor de tensões, respectivamente

$$\tilde{\sigma}_{11} = \frac{3\phi}{2De} + \frac{3\phi De}{2(\tilde{\omega}^2 + 4)} + \frac{3\phi De(2 - \tilde{\omega}^2)}{4(\tilde{\omega}^2 + 4)(\tilde{\omega}^2 + 1)}\cos(2\tilde{\omega}\tilde{t}) + \frac{9\phi De\tilde{\omega}}{4(\tilde{\omega}^2 + 4)(\tilde{\omega}^2 + 1)}\text{sen}(2\tilde{\omega}\tilde{t}) \quad (4.53)$$

e

$$\tilde{\sigma}_{22} = \frac{3\phi}{2De} \quad (4.54)$$

Novamente pode ser inferido que no limite assintótico em que  $De \rightarrow 0$  (regime Newtoniano) todos os termos da equação (4.53) que contém o termo  $De$  no numerador se aproximam de zero, fazendo com que  $\tilde{\sigma}_{11} \rightarrow \tilde{\sigma}_{22}$ , ou seja a primeira diferença de tensão normal  $N_1 \rightarrow 0$ . Resultado este já esperado porque para  $De \rightarrow 0$  os efeitos elásticos no fluido são ausentes. No caso mais geral da expressão  $N_1 = \tilde{\sigma}_{11} - \tilde{\sigma}_{22}$ , determina-se que:

$$N_1 = \frac{3\phi De}{2(\tilde{\omega}^2 + 4)} + \frac{3\phi De(2 - \tilde{\omega}^2)}{4(\tilde{\omega}^2 + 4)(\tilde{\omega}^2 + 1)} \cos(2\tilde{\omega}t) + \frac{9\phi De\tilde{\omega}}{4(\tilde{\omega}^2 + 4)(\tilde{\omega}^2 + 1)} \sin(2\tilde{\omega}t) \quad (4.55)$$

Analisando a equação (4.55), pode-se concluir que para uma excitação oscilatória extensional com frequência  $\tilde{\omega}$ , a primeira diferença de tensão normal  $N_1$  apresenta uma resposta com frequência  $2\tilde{\omega}$ .

#### 4.4.2 Escoamento extensional permanente

O estudo de escoamentos extensionais tem sido de grande importância nas últimas décadas devido ao aumento em aplicações industriais e outras situações práticas. Como exemplo cita-se o problema de mudanças abruptas de geometria num escoamento de fluidos viscoelásticos. No contexto de escoamentos extensionais a definição de viscosidade extensional torna-se essencial para a caracterização de líquidos elásticos, sendo esta quantidade interpretada como uma medida da resistência de um fluido a ser estirado nas direções principais extensionais. A este fenômeno denomina-se inibição de estiramento sendo exatamente esta a principal razão de associarmos uma viscosidade extensional a efeitos elásticos do escoamento.

Num escoamento extensional uniaxial permanente, o perfil de velocidade dimensional é dado por (Barnes et al, 1989):

$$\mathbf{u} = (\dot{\epsilon}x_1, -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}x_2, -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}x_3), \quad (4.56)$$

ou em termos adimensionais a equação (4.56) é escrita na forma,

$$\tilde{\mathbf{u}} = (\tilde{x}_1, -\frac{1}{2}\tilde{x}_2, -\frac{1}{2}\tilde{x}_3), \quad (4.57)$$

em que  $\dot{\epsilon}$  é a taxa de deformação extensional. A viscosidade extensional  $\mu_e$  é definida a partir das componentes normais do tensor de tensões. Em termos adimensionais define-se  $\mu_e/\mu_s$  e é escrito na sua forma adimensional, como:

$$\frac{\mu_e}{\mu_s} = \frac{2\tilde{\sigma}_{11} - \tilde{\sigma}_{22} - \tilde{\sigma}_{33}}{6}. \quad (4.58)$$

Na equação (4.58) os índices denotados por 1, 2 e 3 referem-se as componentes normais do tensor de tensões. Note que para este tipo de escoamento (isto é, puramente extensional),  $\tilde{\sigma}_{12} = \tilde{\sigma}_{13} = \tilde{\sigma}_{23} = 0$ . A definição da viscosidade extensional dada na equação (4.58) pode ser normalizada usando-se a viscosidade de Trouton, que corresponde à viscosidade extensional de um fluido newtoniano medida num escoamento puramente extensional permanente,  $\mu_e = 3\mu_s$ .

#### 4.4.2.1 Dois limites assintóticos do problema

A seguir examinam-se dois regimes relevantes no estudo de fluidos elásticos em resposta a uma excitação extensional permanente. Esses dois regimes são classificados aqui como sendo: (i) em regime elástico, no qual o escoamento aplicado é dito fraco, o que é equivalente ao limite  $De \ll 1$ . Nesse caso a resposta é caracterizada por um regime elástico linear e o parâmetro dominante é apenas o número de Deborah  $De$ , com extensibilidade ou razão de aspecto da macromolécula  $L$  não tendo uma contribuição significativa na resposta do polímero. (ii) O segundo regime é denominado regime anisotrópico, em que a excitação corresponde a um escoamento intenso. Este regime ocorre para moderados e altos números de Deborah, isto é,  $De \sim 1$ . A resposta não-linear do sistema é fortemente vinculada à razão de aspecto da macromolécula  $L$ , sendo este o parâmetro relevante do escoamento neste limite anisotrópico.

O gradiente de velocidade adimensional para um escoamento extensional é representado na forma matricial, como sendo

$$\nabla\tilde{u} = \nabla\tilde{u}^T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (4.59)$$

- Limite Elástico Linear

Vale comentar que o regime elástico pode ser interpretado como um limite em que a macromolécula encontra-se num estado de deformação incipiente, mantendo-se praticamente no estado de equilíbrio randômico ou Browniano. Nesse limite elástico linear podemos estabelecer as seguintes hipóteses. A função não linear  $f(R)$  usada para corrigir o comportamento linear da mola é considerada igual a unidade. Nesse regime ao considerarmos um escoamento fraco, que implica  $De \ll 1$ ,  $\ell \sim a$  e, conseqüentemente  $R \sim 1$ . Assim, diante as hipóteses anteriores, as componentes da equação diferencial adimensional que governa a evolução temporal do tensor conformação  $\tilde{\mathbf{B}}$ , Eq. (4.39), se reduzem a:

$$\frac{d\tilde{B}_{11}}{d\tilde{t}} = 2 \left[ \left(1 - \frac{1}{De}\right) \tilde{B}_{11} + \frac{1}{3De} \right], \quad \frac{d\tilde{B}_{22}}{d\tilde{t}} = \frac{2}{3De} - \left(1 - \frac{2}{De}\right) \tilde{B}_{22}, \quad \tilde{B}_{33} = \tilde{B}_{22}. \quad (4.60)$$

Considerando-se o regime permanente da equação (4.60),  $d\tilde{B}_{11}/d\tilde{t} = d\tilde{B}_{22}/d\tilde{t} = 0$ , as expressões para as componentes  $\tilde{B}_{11}$  e  $\tilde{B}_{22}$  do tensor conformação reduzem-se a:

$$\tilde{B}_{11} = \frac{(1 - De)^{-1}}{3}, \quad \tilde{B}_{22} = \frac{2(De + 2)^{-1}}{3} \quad (4.61)$$

Uma vez obtidos os valores para as componentes do tensor conformação, pode-se substituir os mesmos na equação do tensor de tensões, Eq. (4.38). O cálculo da viscosidade extensional no regime elástico linear ( $De \ll 1$ ) é obtido usando-se a equação (4.58). Isto leva a

$$\frac{\mu_e}{\mu_s} = \frac{\mu}{\mu_s} + \frac{3\phi}{2} (De + 2)^{-1} (1 - De)^{-1}. \quad (4.62)$$

Desde que  $De \ll 1$ , pode-se aproximar os termos  $(1 - De)^{-1}$  por séries binomiais e simplificar a equação (4.62) para

$$\frac{\mu_e}{\mu_s} = \mu^* + \frac{3}{8}\phi De, \quad (4.63)$$

onde  $\mu^* = \mu/\mu_s + 3\phi/4$  representa a viscosidade de cisalhamento modificada pela dependência da fração volumétrica  $\phi$ . Na equação (4.63) fica clara a dependência linear que a viscosidade extensional tem com  $De$  no limite assintótico  $De \ll 1$ . Por outro lado, este resultado indica que para uma solução polimérica diluída, isto é,  $\phi \ll 1$  e para escoamento fracos, ou seja  $De \ll 1$ , a contribuição não Newtoniana  $O(\phi De)$  das macromoléculas do polímero sobre a viscosidade extensional é muito baixa quando comparada como termo  $\mu^*$ . Deste modo, o comportamento da solução polimérica diluída num regime elástico linear é aproximadamente o de um fluido Newtoniano equivalente com viscosidade de cisalhamento  $\mu/\mu_s + 3\phi/4$ .

- Limite Anisotrópico ( $De \sim 1$ )

No presente contexto um regime anisotrópico corresponde à situação em que polímero está sujeito a escoamentos intensos, em que  $De \sim 1$ , e as macromoléculas sofrem grandes deformações (regime de estiramento da macromolécula). Em conseqüência do estiramento da macromolécula  $R \sim L \gg 1$ . Num escoamento extensional unidirecional permanente a macromolécula é estirada na direção 11 (ou na direção do eixo “x” num sistema de referência cartesiano). Assim, escoamentos intensos nos quais altos valores de Deborah são considerados, a componente do tensor conformação  $\tilde{B}_{11}$  é de ordem de  $L^2$ , enquanto que as outras componentes  $\tilde{B}_{22}$  e  $\tilde{B}_{33}$ , são de ordem um ou pode-se considerar  $\tilde{B}_{11} \gg \tilde{B}_{22} \sim \tilde{B}_{33}$ . Considerando-se a análise anterior, as seguintes aproximações são validas

$$R^2 = tr(\tilde{\mathbf{B}}) \approx \tilde{B}_{11}, \quad \tilde{\nabla} \tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\mathbf{B}} = \tilde{\mathbf{B}} \cdot (\tilde{\nabla} \tilde{\mathbf{u}})^T \approx \tilde{B}_{11} \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 \quad (4.64)$$

Substituindo-se o termo do traço da equação (4.39) como sendo  $[tr(\tilde{\mathbf{B}})]^{1/2} = R$ , e reescrevendo esta mesma equação diferencial em termos de  $R$ , obtém-se:

$$\frac{dR}{d\tilde{t}} = R - \frac{2f(R)}{R^2 De}(R^2 - 1). \quad (4.65)$$

Define-se o tamanho ou extensão de equilíbrio da macromolécula  $R_L$  como sendo o valor de  $R$  no qual a extensão da macromolécula atinge seu limite de saturação ou extensão máxima, isto é,  $dR/d\tilde{t} = 0$ . Nestas condições pode-se escrever a equação (4.65) em termos do comprimento de equilíbrio anisotrópico  $R_L$  na forma:

$$R_L - \frac{2f(R_L)}{R_L^2 De}(R_L^2 - 1) = 0 \quad (4.66)$$

Do mesmo modo que assume-se que a primeira componente do tensor conformação  $\tilde{B}_{11}$  é muito maior que as outras componentes  $\tilde{B}_{22}$  e  $\tilde{B}_{33}$ , por conseqüência pode-se mostrar que a componente do tensor de tensões  $\tilde{\sigma}_{11}$ , obtida da equação adimensional (4.38), é a componente dominante do sistema. Nestas condições a viscosidade extensional é calculada apenas em termos de  $\tilde{\sigma}_{11}$ , resultando em

$$\frac{\mu_e}{\mu} = \frac{9\phi}{2De} R_L^2 f(R_L). \quad (4.67)$$

É fácil mostrar que, a partir da equação (4.66), a correção de mola não linear é obtida como  $f(R_L) = R_L^3 De / [2(R_L^2 - 1)]$ . Substituindo-se esse resultado na equação (4.67) obtém-se,

$$\frac{\mu_e}{\mu} = \frac{9\phi}{2} \frac{R_L^5}{R_L^2 - 1}. \quad (4.68)$$

O resultado obtido em (4.68) indica que em condições de escoamentos mais intensos (com altos números de Deborah) e no limite de extensibilidade máxima das macromoléculas, a viscosidade extensional torna-se independente da relaxação do polímero (independente de Deborah). Quando  $R_L$  tende para  $L$ , a viscosidade extensional é proporcional a  $\phi L^3$ , que corresponde a mesma dependência funcional da viscosidade extensional proposta por Batchelor (1970) na teoria de fibra rígida.

Também, pode-se denotar o número de Deborah  $De_L$ , correspondente ao limite assintótico quando  $R_L \rightarrow L$ . Assumindo  $R_L = cL$ , em que  $c$  é uma constante da ordem da unidade, e inserindo esta condição na equação (4.66), obtém-se:

$$De_L \sim \frac{1}{c(1-c^2)}L^{-1}. \quad (4.69)$$

Avaliando a equação (4.69) para valores numéricos típicos  $c = 0.99$  e  $L = 80$ , obtém-se que  $De_L \approx 0.6$ . Conseqüentemente, em uma solução polimérica, na qual  $\phi \ll 1$  mas  $\phi L^3 > 1$ , a presença das macromoléculas na solução exerce um forte efeito não linear devido à anisotropia produzida pelo alto grau de deformação das macromoléculas em escoamentos em que  $De \sim 1$ .

#### 4.4.3 Escoamento extensional oscilatório

Da mesma forma como tratado na subseção §(4.4.1), para cisalhamento simples oscilatório, aborda-se aqui o caso de escoamentos extensionais oscilatórios. Na sua forma dimensional considerando um sistema de eixos cartesianos, o perfil de velocidade do escoamento em questão é dado por:

$$\mathbf{u} = (\dot{\epsilon}x_1, -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}x_2, -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}x_3), \quad (4.70)$$

em que  $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \cos(\tilde{\omega}t)$  é a taxa de deformação extensional aplicada ao escoamento, com  $\dot{\epsilon}_0$  sendo a amplitude de oscilação. Para uma análise de resultados em termos dos parâmetros adimensionais  $(De, L, \phi)$ , as variáveis são escritas na forma adimensional. Portanto o perfil de velocidade adimensionalizado com a velocidade característica do escoamento  $u_c = a\dot{\epsilon}_0$  é dado por:

$$\tilde{\mathbf{u}} = (\tilde{x}_1, -\frac{1}{2}\tilde{x}_2, -\frac{1}{2}\tilde{x}_3)\cos(\tilde{\omega}t), \quad (4.71)$$

Seguindo o mesmo procedimento já usado para o cisalhamento oscilatório (§(4.4.1)), as equações constitutivas aqui empregadas são também da forma das equações (4.42) e (4.38), com a diferença na adimensionalização da equação do tensor conformação  $\tilde{\mathbf{B}}$ . Nessa adimensionalização a variável independente  $t$ , foi também adimensionalizada com o tempo de relaxação da macromolécula  $\tau$ .

No caso de um escoamento extensional oscilatório, o gradiente de velocidade em termos adimensionais é dado por:

$$\nabla \tilde{u} = \nabla \tilde{u}^T = \cos(\tilde{\omega} \tilde{t}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (4.72)$$

Decompondo as componentes da equação (4.42) e usando o gradiente de velocidade (4.72), resulta em um sistema de equações diferenciais ordinárias desacopladas para escoamento oscilatório em análise. A evolução temporal das componentes  $\tilde{B}_{11}$  e  $\tilde{B}_{22}$  são descritas pelas seguintes equações diferenciais:

$$\frac{d\tilde{B}_{11}}{d\tilde{t}} = 2De\tilde{B}_{11}\cos(\tilde{\omega}\tilde{t}) - \frac{2f(R)}{R}(\tilde{B}_{11} - 1/3) \quad (4.73)$$

e

$$\frac{d\tilde{B}_{22}}{d\tilde{t}} = -De\tilde{B}_{22}\cos(\tilde{\omega}\tilde{t}) - \frac{2f(R)}{R}(\tilde{B}_{22} - 1/3) \quad (4.74)$$

Cabe ressaltar que as outras componentes do tensor conformação  $\tilde{B}_{12}$ ,  $\tilde{B}_{13}$  e  $\tilde{B}_{23}$  não são explicitadas devido a que num escoamento extensional oscilatório, as componentes de interesse referem-se as componentes normais  $\tilde{B}_{11}$ ,  $\tilde{B}_{22}$  e  $\tilde{B}_{33} = \tilde{B}_{22}$ .

No sentido de se obter uma expressão que possa ser integrada analiticamente, considera-se novamente que o regime de escoamento aplicado o qual gera apenas pequenas deformações das macromoléculas. Isto é equivalente a se examinar o limite assintótico em que  $De \ll 1$ . Nestas condições as seguintes aproximações nas equações (4.73) e (4.74),  $R \approx 1$  e conseqüentemente  $f(R) \approx 1$ , são validas. As referidas equações diferenciais são reduzidas para

$$\frac{d\tilde{B}_{11}}{d\tilde{t}} = 2De\tilde{B}_{11}\cos(\tilde{\omega}\tilde{t}) - 2(\tilde{B}_{11} - 1/3) \quad (4.75)$$

e

$$\frac{d\tilde{B}_{22}}{d\tilde{t}} = -De\tilde{B}_{22}\cos(\tilde{\omega}\tilde{t}) - 2(\tilde{B}_{22} - 1/3) \quad (4.76)$$

Integrando-se as equações diferenciais (4.75) e (4.76) pelo método clássico do fator integrante (Mathematica 4.0), resulta nas seguintes expressões para as componentes  $\tilde{B}_{11}$  e  $\tilde{B}_{22}$  do tensor conformação

$$\tilde{B}_{11} = e^{-f(\tilde{t})} + \left[ \frac{2}{3De} \int_0^{\tilde{t}} e^{f(t')} dt' \right] e^{-f(\tilde{t})} \quad (4.77)$$

$$\tilde{B}_{22} = e^{-g(\tilde{t})} + \left[ \frac{2}{3De} \int_0^{\tilde{t}} e^{g(t')} dt' \right] e^{-g(\tilde{t})}, \quad (4.78)$$

em que as funções  $f(\tilde{t})$  e  $g(\tilde{t})$  são definidas pelas seguintes expressões:

$$f(\tilde{t}) = \frac{2\tilde{t}}{De} - \frac{2\text{sen}(\tilde{\omega}\tilde{t})}{\tilde{\omega}}; \quad g(\tilde{t}) = \frac{2\tilde{t}}{De} + \frac{\text{sen}(\tilde{\omega}\tilde{t})}{\tilde{\omega}} \quad (4.79)$$

As integrais da solução das equações (4.77) e (4.78) podem ser resolvidas de forma fechada aproximando a função exponencial por uma expansão binomial com truncamento na terceira ordem. Isto é feito para o limite em que  $f(\tilde{t}) \rightarrow 0$ , o que implica que  $De \rightarrow \tilde{\omega}\tilde{t}$ . É instrutivo lembrar que estamos diante da hipótese de pequenas deformações e portanto no limite elástico linear, isto é,  $De \ll 1$ , conseqüentemente, tem-se que  $\tilde{\omega}\tilde{t} \ll 1$  o que limita a presente aproximação para tempos curtos, ou em baixas frequências. Com essas aproximações e notando que os termos  $\exp(-f(\tilde{t}))$  e  $\exp(-g(\tilde{t}))$  fora da integral nas equações (4.77) e (4.78) tendem para a unidade no regime analisado, após substituição das séries nas integrais e procedendo com a integração, obtém-se uma representação geral,

$$\begin{aligned} \Phi_{kk} \approx & F_0^{(\Phi_{kk})}(\tilde{t}; De, \tilde{\omega}) + F_{\tilde{\omega}}^{(\Phi_{kk})}(\tilde{t}; De, \tilde{\omega}) \cos(\tilde{\omega}\tilde{t}) + G_{\tilde{\omega}}^{(\Phi_{kk})}(\tilde{t}; De, \tilde{\omega}) \text{sen}(\tilde{\omega}\tilde{t}) + \\ & F_{2\tilde{\omega}}^{(\Phi_{kk})}(\tilde{t}; De, \tilde{\omega}) \cos(2\tilde{\omega}\tilde{t}) + G_{2\tilde{\omega}}^{(\Phi_{kk})}(\tilde{t}; De, \tilde{\omega}) \text{sen}(2\tilde{\omega}\tilde{t}) + F_{3\tilde{\omega}}^{(\Phi_{kk})}(\tilde{t}; De, \tilde{\omega}) \cos(3\tilde{\omega}\tilde{t}) \end{aligned} \quad (4.80)$$

Aqui a quantidade arbitrária  $\Phi_{kk}$  pode denotar tanto  $\tilde{B}_{11}$ ,  $\tilde{B}_{22}$ ,  $\tilde{\sigma}_{11}$ ,  $\tilde{\sigma}_{22}$  ou  $\tilde{\mu}_e$ . Dessa forma, as grandezas reológicas são caracterizadas em função dos parâmetros físicos adimensionais e da frequência de excitação  $\tilde{\omega}$ , para as condições mencionadas anteriormente. Agora, resta explicitar as funções  $F_{n\tilde{\omega}}^{(\Phi_{kk})}(\tilde{t}; De, \tilde{\omega})$  e  $G_{n\tilde{\omega}}^{(\Phi_{kk})}(\tilde{t}; De, \tilde{\omega})$  para cada uma destas quantidades reológicas. Para  $\tilde{B}_{11}$ , tem-se:

$$F_0^{(\tilde{B}_{11})} = 1 + \frac{2\tilde{t}}{3De} + \frac{-4 + 4\tilde{t}}{3De\tilde{\omega}^2} + \frac{2\tilde{t}^2}{3De^2} + \frac{8\tilde{t}^3}{9De^3} + \frac{32}{De^3\tilde{\omega}^4} + \frac{2}{De^2\tilde{\omega}^4} + \frac{32}{De\tilde{\omega}^4} + \frac{4\tilde{t}^2}{De^2\tilde{\omega}^2} + \frac{4\tilde{t}^4}{3De^4} \quad (4.81)$$

$$F_{\tilde{\omega}}^{(\tilde{B}_{11})} = \frac{4}{3De\tilde{\omega}^2} + \frac{16\tilde{t}}{3De^2\tilde{\omega}^2} + \frac{4}{De\tilde{\omega}^4} - \frac{32}{De^3\tilde{\omega}^4} + \frac{16\tilde{t}^2}{De^3\tilde{\omega}^2}. \quad (4.82)$$

$$G_{\tilde{\omega}}^{(\tilde{B}_{11})} = \frac{-16}{3De^2\tilde{\omega}^3} - \frac{32\tilde{t}}{De^3\tilde{\omega}^3}. \quad (4.83)$$

$$F_{2\tilde{\omega}}^{(\tilde{B}_{11})} = -\frac{2}{De^2\tilde{\omega}^4}. \quad (4.84)$$

$$G_{2\tilde{\omega}}^{(\tilde{B}_{11})} = -\frac{2}{3De\tilde{\omega}^3} - \frac{4\tilde{t}}{De^2\tilde{\omega}^3}. \quad (4.85)$$

$$F_{3\tilde{\omega}}^{(\tilde{B}_{11})} = -\frac{4}{9De\tilde{\omega}^4}. \quad (4.86)$$

Para  $\tilde{B}_{22}$ , tem-se:

$$F_0^{(\tilde{B}_{22})} = 1 + \frac{2\tilde{t}}{3De} + \frac{2 + \tilde{t}}{3De\tilde{\omega}^2} + \frac{2\tilde{t}^2}{3De^2} + \frac{8\tilde{t}^3}{9De^3} - \frac{16}{De^3\tilde{\omega}^4} + \frac{1}{2De^2\tilde{\omega}^4} + \frac{4}{9De\tilde{\omega}^4} + \frac{\tilde{t}^2}{De^2\tilde{\omega}^2} + \frac{4\tilde{t}^4}{3De^4}. \quad (4.87)$$

$$F_{\tilde{\omega}}^{(\tilde{B}_{22})} = -\frac{2}{3De\tilde{\omega}^2} - \frac{8\tilde{t}}{3De^2\tilde{\omega}^2} + \frac{16}{De^3\tilde{\omega}^4} - \frac{1}{2De\tilde{\omega}^4} - \frac{8}{De^3\tilde{\omega}^2}. \quad (4.88)$$

$$G_{\tilde{\omega}}^{(\tilde{B}_{22})} = \frac{8}{3De^2\tilde{\omega}^3} + \frac{16\tilde{t}}{De^3\tilde{\omega}^3}. \quad (4.89)$$

$$F_{2\tilde{\omega}}^{(\tilde{B}_{22})} = -\frac{1}{2De^2\tilde{\omega}^4}. \quad (4.90)$$

$$G_{2\tilde{\omega}}^{(\tilde{B}_{22})} = -\frac{1}{6De\tilde{\omega}^3} - \frac{\tilde{t}}{De^2\tilde{\omega}^3}. \quad (4.91)$$

$$F_{3\tilde{\omega}}^{(\tilde{B}_{22})} = \frac{1}{18De\tilde{\omega}^4}. \quad (4.92)$$

Substituindo-se os resultados obtidos para as componentes do tensor conformação  $\tilde{B}_{11}$  e  $\tilde{B}_{22}$  na equação (4.38), obtém-se as componentes normais  $\tilde{\sigma}_{11}$  e  $\tilde{\sigma}_{22}$  cujas componentes a partir da expressão (4.80) são denotadas, respectivamente, como:

$$F_0^{(\tilde{\sigma}_{11})} = \frac{9\phi}{2De} + \frac{3\phi\tilde{t}}{De^2} + \frac{3\phi(-4+4\tilde{t})}{2De^2\tilde{\omega}^2} + \frac{3\phi\tilde{t}^2}{De^3} + \frac{4\phi\tilde{t}^3}{De^4} + \frac{144\phi}{De^4\tilde{\omega}^4} \\ + \frac{9\phi}{De^3\tilde{\omega}^4} + \frac{144\phi}{De^2\tilde{\omega}^4} + \frac{18\phi\tilde{t}^2}{De^3\tilde{\omega}^2} + \frac{6\phi\tilde{t}^4}{De^5}. \quad (4.93)$$

$$F_{\tilde{\omega}}^{(\tilde{\sigma}_{11})} = \frac{6\phi}{De^2\tilde{\omega}^2} + \frac{24\phi\tilde{t}}{De^3\tilde{\omega}^2} + \frac{18\phi}{De^2\tilde{\omega}^4} - \frac{48\phi}{De^4\tilde{\omega}^4} + \frac{72\phi\tilde{t}^2}{De^4\tilde{\omega}^2}. \quad (4.94)$$

$$G_{\tilde{\omega}}^{(\tilde{\sigma}_{11})} = -\frac{24\phi}{De^3\tilde{\omega}^3} - \frac{144\phi\tilde{t}}{De^4\tilde{\omega}^3}. \quad (4.95)$$

$$F_{2\tilde{\omega}}^{(\tilde{\sigma}_{11})} = -\frac{9\phi}{De^3\tilde{\omega}^4}. \quad (4.96)$$

$$G_{2\tilde{\omega}}^{(\tilde{\sigma}_{11})} = -\frac{3\phi}{De^2\tilde{\omega}^3} - \frac{18\phi\tilde{t}}{3De^3\tilde{\omega}^3}. \quad (4.97)$$

$$F_{3\tilde{\omega}}^{(\tilde{\sigma}_{11})} = -\frac{2\phi}{De^2\tilde{\omega}^4}. \quad (4.98)$$

E para  $\tilde{\sigma}_{22}$ , tem-se:

$$F_0^{(\tilde{\sigma}_{22})} = \frac{9\phi}{2De} + \frac{3\phi\tilde{t}}{De^2} + \frac{3\phi(2+\tilde{t})}{2De^2\tilde{\omega}^2} + \frac{3\phi\tilde{t}^2}{De^3} + \frac{4\phi\tilde{t}^3}{De^4} - \frac{144\phi}{De^4\tilde{\omega}^4} + \frac{9\phi}{4De^3\tilde{\omega}^4} + \frac{2\phi}{De^2\tilde{\omega}^4} + \frac{9\phi\tilde{t}^2}{2De^3\tilde{\omega}^2} + \frac{6\phi\tilde{t}^4}{De^5}. \quad (4.99)$$

$$F_{\tilde{\omega}}^{(\tilde{\sigma}_{22})} = -\frac{3\phi}{De^2\tilde{\omega}^2} - \frac{12\phi\tilde{t}}{De^3\tilde{\omega}^2} + \frac{72\phi}{De^4\tilde{\omega}^4} - \frac{9\phi}{4De^2\tilde{\omega}^4} - \frac{36}{De^4\tilde{\omega}^2}. \quad (4.100)$$

$$G_{\tilde{\omega}}^{(\tilde{\sigma}_{22})} = \frac{12\phi}{De^3\tilde{\omega}^3} + \frac{72\phi\tilde{t}}{De^4\tilde{\omega}^3}. \quad (4.101)$$

$$F_{2\tilde{\omega}}^{(\tilde{\sigma}_{22})} = -\frac{9\phi}{4De^3\tilde{\omega}^4}. \quad (4.102)$$

$$G_{2\tilde{\omega}}^{(\tilde{\sigma}_{22})} = -\frac{3\phi}{4De^2\tilde{\omega}^3} - \frac{9\phi\tilde{t}}{2De^3\tilde{\omega}^3}. \quad (4.103)$$

$$F_{3\tilde{\omega}}^{(\tilde{\sigma}_{22})} = \frac{\phi}{4De^2\tilde{\omega}^4}. \quad (4.104)$$

Finalmente, substituindo-se as componentes normais do tensor de tensões na equação (4.58), obtém-se  $\tilde{\mu}_e = \mu_e/\mu$  em termos das funções apresentadas na expressão (4.80), como:

$$F_0^{(\tilde{\mu}_e)} = \frac{3\phi(-6+3\tilde{t})}{2De^2\tilde{\omega}^2} + \frac{288\phi}{De^4\tilde{\omega}^4} + \frac{27\phi}{4De^3\tilde{\omega}^4} + \frac{142\phi}{De^2\tilde{\omega}^4} + \frac{27\phi\tilde{t}^2}{2De^3\tilde{\omega}^2}. \quad (4.105)$$

$$F_{\tilde{\omega}}^{(\tilde{\mu}_e)} = \frac{9\phi}{De^2\tilde{\omega}^2} + \frac{36\phi t}{De^3\tilde{\omega}^2} + \frac{81\phi}{4De^2\tilde{\omega}^4} - \frac{120\phi}{De^4\tilde{\omega}^4} + \frac{108\phi\tilde{t}^2}{De^4\tilde{\omega}^2}. \quad (4.106)$$

$$G_{\tilde{\omega}}^{(\tilde{\mu}_e)} = -\frac{36\phi}{De^3\tilde{\omega}^3} - \frac{216\phi\tilde{t}}{De^4\tilde{\omega}^3}. \quad (4.107)$$

$$F_{2\tilde{\omega}}^{(\tilde{\mu}_e)} = -\frac{27\phi}{4De^3\tilde{\omega}^4}. \quad (4.108)$$

$$G_{2\tilde{\omega}}^{(\tilde{\mu}_e)} = -\frac{9\phi}{4De^2\tilde{\omega}^3} - \frac{27\phi\tilde{t}}{2De^3\tilde{\omega}^3}. \quad (4.109)$$

$$F_{3\tilde{\omega}}^{(\tilde{\mu}_e)} = -\frac{9\phi}{4De^2\tilde{\omega}^4}. \quad (4.110)$$

## 5 METODOLOGIA DA SOLUÇÃO NUMÉRICA

Neste capítulo descreve-se a metodologia numérica usada para o cálculo das componentes do tensor conformação  $\tilde{\mathbf{B}}$ . Estas componentes são avaliadas por meio de dois métodos numéricos bem conhecidos na literatura. São estes: o método de Runge-Kutta e o método de Newton-Raphson (Press et al, 1992). Uma vez descritos, estes métodos serão aplicados considerando-se as vantagens que cada um apresenta de acordo com as condições e tipo de escoamentos examinados.

Conforme mencionado no capítulo anterior, a descrição do tensor de tensões do escoamento requer o conhecimento prévio da parte tensorial não isotrópica, dada pela expressão:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu_s(\phi, \dot{\gamma})\mathbf{D} + \bar{\boldsymbol{\sigma}}_B, \quad (5.1)$$

em que o termo  $\bar{\boldsymbol{\sigma}}_B$  é a tensão elástica associada à presença de macromoléculas no escoamento. O tensor de tensões  $\boldsymbol{\sigma}$  pode ser escrito de uma forma adimensional em termos do tensor conformação como sendo:

$$\tilde{\boldsymbol{\sigma}} = \tilde{\mu}(\phi)\tilde{\mathbf{D}} + \frac{9\phi f(R)}{2De}\tilde{\mathbf{B}}. \quad (5.2)$$

Aqui a evolução do tensor conformação  $\tilde{\mathbf{B}}$  é obtida a partir da equação diferencial ordinária (EDO) não linear tensorial dada por:

$$\frac{d\tilde{\mathbf{B}}}{dt} = \tilde{\nabla}\tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\mathbf{B}} + \tilde{\mathbf{B}} \cdot (\tilde{\nabla}\tilde{\mathbf{u}})^T - \frac{2f(R)}{De[tr(\tilde{\mathbf{B}})]^{1/2}} \left( \tilde{\mathbf{B}} - \frac{\mathbf{I}}{3} \right). \quad (5.3)$$

Uma vez que a EDO não linear (5.3) não pode ser resolvida por um método de solução analítico, um dos objetivos principais do presente capítulo é obter uma solução aproximada de  $\tilde{\mathbf{B}}$  numericamente para acoplar à equação (5.2), e caracterizar o comportamento viscoelástico da solução polimérica em um dado escoamento.

A partir do par de equações constitutivas dadas pelas equações (5.2) e (5.3), implementam-se dois esquemas numéricos com o objetivo de se obter a solução de um dado escoamento em regimes não lineares. O primeiro esquema numérico corresponde ao método de Newton-Raphson usado para regimes permanentes (isto é  $d\tilde{\mathbf{B}}/d\tilde{t} = 0$ ) e para escoamento com pequenos números de Deborah. Observa-se uma rápida convergência se obedecidas essas condições. O segundo esquema numérico corresponde ao método de integração numérica, conhecido como método de Runge-Kutta de quarta ordem, aplicado para solução da EDO do tensor conformação (5.3) em condições de escoamento intensos ( $De \sim 1$ ) em que a escolha do passo de tempo não dificulta a questão da convergência, em contraste com os casos com pequenos  $De$ . Conforme será visto mais adiante, neste último caso a convergência é prejudicada, tornando o método de Newton-Raphson mais adequado.

## 5.1 IMPLEMENTAÇÃO DAS EQUAÇÕES CONSTITUTIVAS

Nesta seção mostra-se a seqüência de equações incorporadas durante a elaboração do código numérico. As equações (5.2) e (5.3) formam um sistema de equações bem posto, cuja solução em termos da tensão  $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$ , requer o conhecimento da evolução temporal do tensor conformação  $\tilde{\mathbf{B}}$ . A avaliação deste tensor é feita pelo cálculo de suas componentes. Desta forma é conveniente descrever a equação (5.3) em notação indicial. Portanto:

$$\frac{d\tilde{B}_{ij}}{d\tilde{t}} = \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial \tilde{x}_k} \tilde{B}_{kj} + \tilde{B}_{ik} \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial \tilde{x}_k} - \frac{2f(R)}{De[tr(\tilde{\mathbf{B}})]^{1/2}} \left( \tilde{B}_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3} \right), \quad (5.4)$$

em que o termo  $[tr(\tilde{\mathbf{B}})]^{1/2} = (\tilde{B}_{11} + \tilde{B}_{22} + \tilde{B}_{33})^{1/2}$ . Note que a equação (5.4) expressa as componentes do tensor  $\tilde{B}_{ij}$ , com os índices  $i, j = 1, 2, 3$ . Assim, por exemplo, a componente “12” corresponde a  $i = 1$  e  $j = 2$ . O termo referente ao efeito ou correção elástica da correção de mola não linear,  $f(R)$ , é obtido a partir da relação  $f(R) = L^2/(L^2 - R^2)$  em que  $L$  é a extensibilidade do polímero cujo valor é considerado um parâmetro (ou dado) de entrada do código numérico e  $R = (\tilde{B}_{11} + \tilde{B}_{22} + \tilde{B}_{33})^{1/2}$ . O número de Deborah,  $De$ , também é considerado como parâmetro de entrada. As componentes do vetor velocidade  $\tilde{\mathbf{u}}$  dependem do tipo de escoamento externo aplicado, que serão quatro tipos diferentes de escoamentos cisalhantes. O primeiro caso de escoamento é o cisalhamento simples, o segundo um escoamento cisalhante oscilatório, o terceiro um escoamento puramente extensional permanente e finalmente será explorado o caso de escoamento

extensional oscilatório. Numa forma adimensional, os quatro campos que caracterizam os escoamentos mencionados anteriormente são dados, respectivamente por:

$$\tilde{\mathbf{u}} = (\tilde{x}_2, 0, 0) \quad (\text{Cisalhamento simples}) \quad (5.5)$$

$$\tilde{\mathbf{u}} = (\tilde{x}_2, 0, 0)\cos(\tilde{\omega}\tilde{t}) \quad (\text{Cisalhamento simples oscilatório}) \quad (5.6)$$

$$\tilde{\mathbf{u}} = (\tilde{x}_1, -\frac{1}{2}\tilde{x}_2, -\frac{1}{2}\tilde{x}_3) \quad (\text{Escoamento extensional}) \quad (5.7)$$

$$\tilde{\mathbf{u}} = (\tilde{x}_1, -\frac{1}{2}\tilde{x}_2, -\frac{1}{2}\tilde{x}_3)\cos(\tilde{\omega}\tilde{t}) \quad (\text{Escoamento Extensional oscilatório}) \quad (5.8)$$

É importante ressaltar que, para os casos de escoamentos oscilatórios a equação (5.3) sofre uma pequena modificação em consequência da adimensionalização considerada. Para esses casos de escoamentos transientes a escala de tempo usada para adimensionalização das equações foi o tempo de relaxação da macromolécula,  $\tau$ . Com esta redefinição de escala, a equação (5.4) é reescrita da forma:

$$\frac{d\tilde{B}_{ij}}{d\tilde{t}} = De \left( \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial \tilde{x}_k} \tilde{B}_{kj} + \tilde{B}_{ik} \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial \tilde{x}_k} \right) - \frac{2f(R)}{R} \left( \tilde{B}_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3} \right), \quad (5.9)$$

Uma vez determinadas as componentes do tensor conformação  $\tilde{B}_{ij}$ , as mesmas são diretamente substituídas na expressão do tensor de tensões dada pela equação (5.2). Em notação indicial, tem-se a seguinte equação em termos adimensionais:

$$\tilde{\sigma}_{ij} = \tilde{\mu}(\phi)\tilde{D}_{ij} + \frac{9\phi f(R)}{2De}\tilde{B}_{ij}, \quad (5.10)$$

É importante notar que na equação (5.10) o tensor taxa de deformação adimensional,  $\tilde{D}_{ij}$ , depende do tipo de escoamento aplicado. A fração volumétrica de macromoléculas na solução  $\phi$  é fornecida como parâmetro de entrada no código computacional.

Uma vez preditas as componentes do tensor de tensões, a avaliação da primeira diferença de tensões principais,  $N_1$ , é imediata,

$$N_1 = \tilde{\sigma}_{11} - \tilde{\sigma}_{22} \quad (5.11)$$

## 5.2 SOLUÇÃO PARA CONDIÇÃO DE REGIME PERMANENTE DO TENSOR CONFORMAÇÃO

Na condição de regime permanente do tensor conformação ( $d\tilde{\mathbf{B}}/d\tilde{t} = 0$ ) a variação de qualquer componente  $\tilde{B}_{ij}$  em relação ao tempo é nula (isto é,  $d\tilde{B}_{ij}/d\tilde{t} = 0$ ). Nestas condições a equação (5.4) reduz-se a:

$$\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial \tilde{x}_k} \tilde{B}_{kj} + \tilde{B}_{ik} \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial \tilde{x}_k} - \frac{2f(R)}{DeR} \left( \tilde{B}_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3} \right) = 0, \quad (5.12)$$

A condição de regime permanente leva o sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares a se reduzir a um sistema de equações algébricas não lineares do tipo:

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) &= 0 \\ &\vdots \\ f_n(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned} \quad (5.13)$$

ou, de outra maneira, numa forma vetorial compacta, pode-se escrever (5.13) como:

$$F(\mathbf{x}) = 0 \quad (5.14)$$

em que  $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_n]^T$ . Aqui o símbolo “T” denota a transposição do vetor  $\mathbf{x}$ . Sendo  $\tilde{B}_{ij}$  um tensor de segunda ordem com 9 componentes, em geral independentes, cada componente deste tensor, uma vez substituída na expressão (5.12), resultará em

um sistema de nove equações algébricas não lineares. Conseqüentemente, cada função  $f_n$  representa uma equação do referido sistema de equações e os argumentos,  $x_n$ , denotam cada componente  $\tilde{B}_{ij}$ . A solução numérica deste sistema não linear de equações algébricas pode ser obtida pelo método iterativo de Newton-Raphson. Este método foi escolhido não só pela simplicidade na sua implementação, mas, também, pela rápida convergência uma vez escolhido uma estimativa inicial apropriada (consistente). As iterações do método evoluem segundo a seguinte equação de recorrência:

$$\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k - [J(\mathbf{x}^k)]^{-1} F(\mathbf{x}^k) \quad (5.15)$$

em que  $J(\mathbf{x}^k)$  é a matriz Jacobiana do sistema de equações dada por:

$$J(\mathbf{x}^k) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1(\mathbf{x}^k)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1(\mathbf{x}^k)}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1(\mathbf{x}^k)}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2(\mathbf{x}^k)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2(\mathbf{x}^k)}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_2(\mathbf{x}^k)}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n(\mathbf{x}^k)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n(\mathbf{x}^k)}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_n(\mathbf{x}^k)}{\partial x_n} \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

O método numérico será aplicado para o caso de escoamento extensional permanente, com o campo de velocidade dado pela equação (5.7). Substituindo-se o campo de velocidade (5.7) na equação (5.12), obtém-se uma seqüência de nove equações algébricas que podem ser representadas conforme expresso em (5.13). Entretanto, para os nossos objetivos de cálculo de tensões elásticas  $\tilde{\sigma}_{11}$ ,  $\tilde{\sigma}_{22}$  e  $\tilde{\sigma}_{33}$  é necessário apenas avaliar as componentes da diagonal principal do tensor conformação, ou seja,  $\tilde{B}_{11}$ ,  $\tilde{B}_{22}$  e  $\tilde{B}_{33}$ . Agora, da equação (5.12), tem-se que o sistema de equações das funções  $F(\mathbf{x})$  em termos das componentes principais do tensor conformação é dado por:

$$f_1 = \tilde{B}_{11} - \frac{f(R)}{DeR} \left( \tilde{B}_{11} - \frac{1}{3} \right) = 0 \quad (5.17)$$

$$f_2 = -\tilde{B}_{22} - \frac{2f(R)}{DeR} \left( \tilde{B}_{22} - \frac{1}{3} \right) = 0 \quad (5.18)$$

$$f_3 = -\tilde{B}_{33} - \frac{2f(R)}{DeR} \left( \tilde{B}_{33} - \frac{1}{3} \right) = 0 \quad (5.19)$$

Considerando  $f_1$ ,  $f_2$  e  $f_3$  funções, as componentes da matriz Jacobiana (5.16) podem ser calculadas conforme as expressões a seguir:

$$\frac{\partial f_1}{\partial \tilde{B}_{11}} = De\left(\frac{\tilde{B}_{11}}{2R} + R\right) - g(R)\left(\tilde{B}_{11} - \frac{1}{3}\right) - f(R) \quad (5.20)$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial \tilde{B}_{22}} = De\tilde{B}_{11} - g(R)\left(\tilde{B}_{11} - \frac{1}{3}\right) \quad (5.21)$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial \tilde{B}_{33}} = De\tilde{B}_{11} - g(R)\left(\tilde{B}_{11} - \frac{1}{3}\right) \quad (5.22)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \tilde{B}_{11}} = De\tilde{B}_{22} + 2g(R)\left(\tilde{B}_{22} - \frac{1}{3}\right) \quad (5.23)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \tilde{B}_{22}} = De\left(\frac{\tilde{B}_{22}}{2R} + R\right) + 2g(R)\left(\tilde{B}_{22} - \frac{1}{3}\right) + 2f(R) \quad (5.24)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \tilde{B}_{33}} = De\tilde{B}_{22} + 2g(R)\left(\tilde{B}_{22} - \frac{1}{3}\right) \quad (5.25)$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial \tilde{B}_{11}} = De\tilde{B}_{33} + 2g(R)\left(\tilde{B}_{33} - \frac{1}{3}\right) \quad (5.26)$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial \tilde{B}_{22}} = De\tilde{B}_{33} + 2g(R)\left(\tilde{B}_{33} - \frac{1}{3}\right) \quad (5.27)$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial \tilde{B}_{33}} = De\left(\frac{\tilde{B}_{33}}{2R} + R\right) + 2g(R)\left(\tilde{B}_{33} - \frac{1}{3}\right) + 2f(R) \quad (5.28)$$

Onde  $g(R) = \partial f(R)/\partial \tilde{B}_{ij}$  para  $i = j = 1, 2, 3$ .

Tendo as componentes da matriz Jacobiana e as funções  $f_1$ ,  $f_2$  e  $f_3$  em termos das componentes normais de  $\tilde{B}_{ij}$ , resta-nos avaliar uma estimativa inicial, que será imposta

considerando-se a configuração inicial da macromolécula em estado de equilíbrio. Nesta condição a isotropia do polímero pode ser assumida tal que a matriz identidade torna-se a melhor opção de condição inicial do sistema. Dessa maneira fazemos  $\tilde{B}_{ij} = \frac{1}{3}\delta_{ij}$  com  $t = 0$ , onde  $\delta_{ij}$  é a matriz identidade.

A implementação do esquema numérico é melhor detalhada a seguir. Cabe observar que o código numérico para este caso recebe um conjunto de dados que são os parâmetros ajustáveis segundo o tipo de escoamento examinado. Tais parâmetros são classificados em parâmetros físicos:  $De$ ,  $L$ ,  $\phi$ ,  $\tilde{\gamma}$ ,  $\tilde{\omega}$ ,  $d\tilde{\gamma}$  e  $d\tilde{\omega}$ , e parâmetros numéricos, como a tolerância requerida ( $tol$ ), parâmetros ajustáveis segundo a faixa de variação dos parâmetros físicos  $De$ ,  $L$ ,  $\phi$  dados como  $m, n, p$ , respectivamente. O perfil de velocidade do escoamento investigado também é fornecido como parâmetro de entrada na forma do seu gradiente,  $\nabla\tilde{u}$ . Como mencionado anteriormente, um chute inicial adequado, aqui considerado  $\tilde{B}_{ij} = \frac{1}{3}\delta_{ij}$ , é necessário para a convergência do método de Newton. A solução aproximada é obtida por meio da função *dlsarg*, que tem como parâmetros de entrada o sistema de equações  $F(L, De, \tilde{B}_{ij}(0))$  e a matriz Jacobiana  $J(L, De, \tilde{B}_{ij}(0))$ . Esta função baseada no método de Newton-Raphson é implementada a partir da biblioteca numérica do Fortran 90, IMSL90. O esquema do algoritmo numérico para este caso é mostrado na figura (5.1).

Maiores detalhes das funções usadas e das principais subrotinas do programa são mostrados no apêndice B.

Os resultados obtidos com este método foram satisfatórios considerando regimes próximos ao limite elástico em que pequenas deformações são consideradas. Também foi constatado que o método trabalha muito bem para escoamentos fracos, nos quais o número de Deborah é muito pequeno, sendo da ordem de  $O(10^{-5})$ . Métodos de integração numérica no entanto, apresentam problemas devido a definição do passo de tempo. Como será mostrado na seção seguinte referente ao método de Runge-Kutta, o passo de tempo é proporcional a  $De$ . Para regimes mais intensos com maiores deformações, o método de Newton-Raphson tem problemas na convergência já que a escolha de uma estimativa inicial considerando-se a isotropia não é mais válida. Com essas considerações as componentes do tensor conformação são substituídas na equação (5.15). Resolve-se o problema até o sistema convergir uma vez atingida uma tolerância especificada. A tolerância foi definida em  $tol = 10^{-12}$  de forma a obter pequenos erros. Para casos de deformações induzidas por escoamentos em altos Deborah o método de Runge-Kutta é a melhor opção e por esta razão será analisado a seguir.

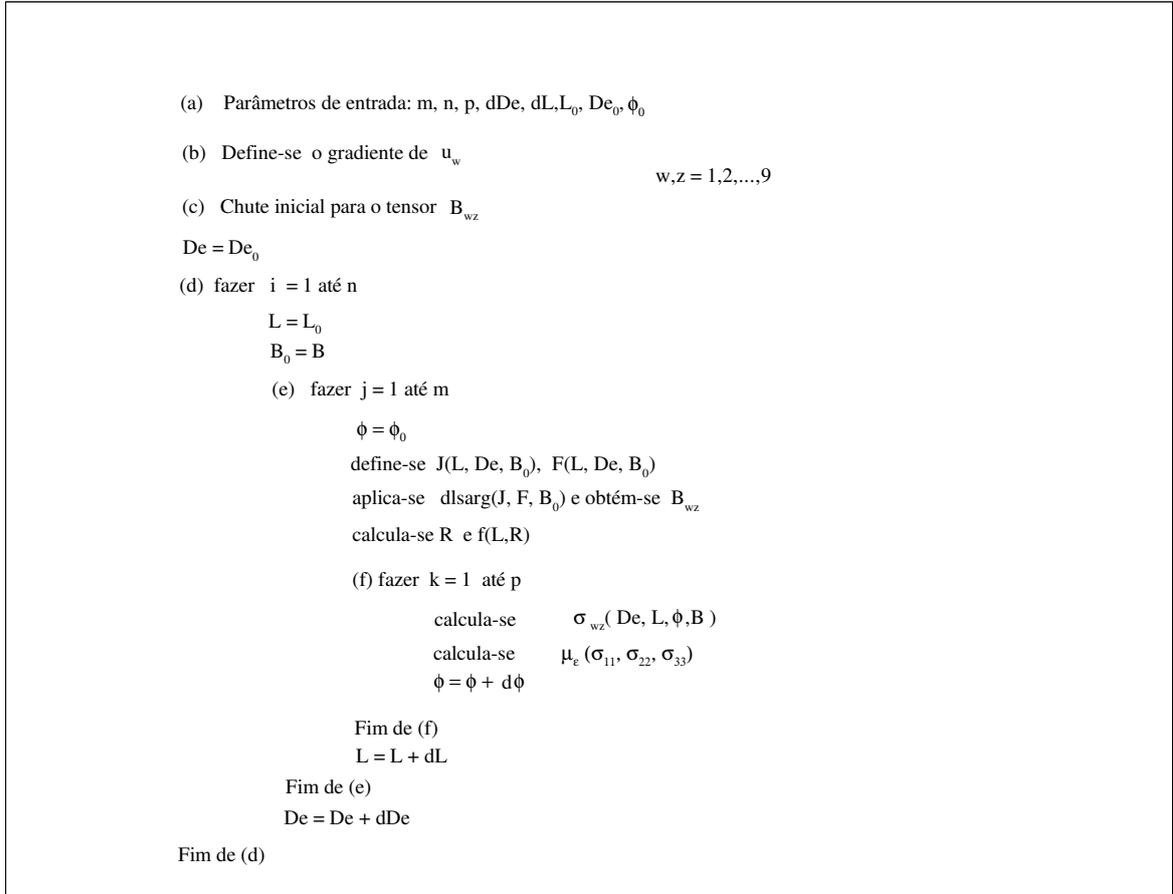


Figura 5.1: Representação do esquema numérico implementado para os casos de escoamentos permanentes em que o método de Newton-Raphson é usado

### 5.3 MÉTODO DE RUNGE-KUTTA (Regime Transiente do Tensor Conformação)

O método de Runge-Kutta foi usado para obter uma aproximação das componentes do tensor conformação  $\tilde{B}_{ij}$ , integrando-se a equação diferencial ordinária (5.4) quando o escoamento cisalhante é permanente, ou a equação (5.9) para o caso de cisalhamento oscilatório. A implementação do algoritmo numérico, uma vez definido o passo de tempo para o problema de valor inicial em análise, envolve a avaliação de derivadas temporais em quatro pontos diferentes no interior do intervalo de tempo. Em particular, toma-se uma média ponderada das derivadas no intervalo de integração. Com a evolução temporal determina-se de forma explícita  $\mathbf{x}_{n+1}$ , representando o vetor solução de  $\mathbf{x}$  no tempo  $n + 1$ , onde  $\mathbf{x} = (\tilde{B}_{11}, \tilde{B}_{12}, \tilde{B}_{13}, \dots, \tilde{B}_{33})$ . Portanto, a partir do conhecimento do vetor solução em um passo de tempo anterior  $x_n$  e do cálculo das derivadas temporais, tem-se na estrutura do esquema numérico a seguinte equação de recorrência:

$$x_{n+1} = x_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (5.29)$$

onde  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  e  $k_4$  são as funções associadas, respectivamente, aos quatro passos do método de Runge-Kutta de quarta ordem, dados por:

$$\begin{aligned} k_1 &= \Delta t f(t_n, x_n) \\ k_2 &= \Delta t f(t_n + \Delta t/2, x_n + k_1/2) \\ k_3 &= \Delta t f(t_n + \Delta t/2, x_n + k_2/2) \\ k_4 &= \Delta t f(t_n + \Delta t, x_n + k_3). \end{aligned} \quad (5.30)$$

No presente contexto  $f(t, x)$  é uma função definida de acordo com a equação diferencial governante. Para o problema em questão  $f(\tilde{t}, \tilde{B}_{ij}) = d\tilde{B}_{ij}/d\tilde{t}$  sendo esta função dependente do campo de velocidade do escoamento o qual o fluido elástico é submetido. Outra quantidade importante para o controle da convergência do método foi o passo de tempo de integração  $\Delta t$ . Considerando que o número de Deborah denota uma razão entre duas escalas de tempo, relacionando a razão entre o tempo da escala microestrutural do fluido com o tempo característico do escoamento, o passo  $\Delta t$  é estabelecido como uma função do número de Deborah a partir de uma análise dimensional de escala do escoamento. Para escoamentos cisalhantes permanentes mais intensos, caracterizados por altos  $De$ , o passo de tempo adimensional  $\Delta t$  é controlado em função do parâmetro elástico  $De$ . Nessas condições garante-se a convergência da solução com erros de integração menores do que 1%. Portanto estabelece-se que:

$$\Delta t = \min\{10^{-3}, 10^{-2}De\} \quad (5.31)$$

Para escoamentos cisalhantes transientes ou oscilatórios é constatado que a convergência da solução numérica apresenta uma forte dependência da frequência de excitação  $\tilde{\omega}$ . Dessa forma, o controle do passo de tempo  $\Delta t$  fica também condicionado ao parâmetro  $1/\tilde{\omega}$ , no sentido de garantir a convergência dos resultados, assim:

$$\Delta t = \min \left\{ 10^{-3}, \frac{10^{-1}}{\tilde{\omega}} \right\} \quad (5.32)$$

Como a implementação do método de integração numérica requer o conhecimento da função  $f(t, x)$ , vale apresentar a definição desta função para cada tipo de escoamento cisalhante examinado.

### 5.3.1 Cisalhamento simples

Em um cisalhamento simples, geralmente a grandeza a ser avaliada é a tensão de cisalhamento ou a viscosidade dinâmica de cisalhamento, que é constante para fluidos Newtonianos. Em se tratando de líquidos elásticos, como soluções poliméricas, a viscosidade de cisalhamento decresce como o aumento da taxa de cisalhamento,  $\dot{\gamma}$  (efeito pseudo-plástico). O modelo constitutivo de duas equações examinado no presente trabalho rigorosamente não captura esse fenômeno, mantendo a viscosidade de cisalhamento aproximadamente constante, como ocorre com os fluidos de Boger ( Bird et al., 1987). Contudo, com o objetivo de validar nosso esquema numérico e tendo em conta que a primeira diferença de tensões normais,  $N_1$ , é uma das grandezas de alta relevância quando trata-se de fluidos elásticos (não-lineares). No capítulo 6, mostram-se alguns resultados em termos dessa grandeza e a validação do código numérico por meio da solução analítica correspondendo a baixos números de Deborah e regime elástico (linear) de mola.

A partir da equação diferencial governante (5.4), a função  $f$  é definida em termos das componentes de  $\tilde{B}_{ij}$ , como segue:

$$f(\tilde{t}, \tilde{B}_{ij}) = \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial \tilde{x}_k} \tilde{B}_{kj} + \tilde{B}_{ik} \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial \tilde{x}_k} - \frac{2f(R)}{DeR} \left( \tilde{B}_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3} \right) \quad (5.33)$$

Para representar a grandeza  $N_1$  precisa-se das componentes principais da tensão  $\tilde{\sigma}_{ij}$ . Considerando que para este tipo de escoamento o perfil de velocidade é dado pela equação (5.5) e em vista da simetria do tensor conformação, tem-se que a função  $f$  usada para a implementação deste método, em termos das componentes normais de  $\tilde{B}_{ij}$ , se reduz a:

$$\frac{d\tilde{B}_{11}}{d\tilde{t}} = 2\tilde{B}_{12} - \frac{2f(R)}{DeR} \left( \tilde{B}_{11} - \frac{1}{3} \right) \quad (5.34)$$

$$\frac{d\tilde{B}_{22}}{d\tilde{t}} = -\frac{2f(R)}{DeR} \left( \tilde{B}_{22} - \frac{1}{3} \right), \quad (5.35)$$

em que a componente  $\tilde{B}_{12}$  é obtida a partir da equação:

$$\frac{d\tilde{B}_{12}}{d\tilde{t}} = \tilde{B}_{22} - \frac{2f(R)}{DeR} \tilde{B}_{22} \quad (5.36)$$

Uma vez determinadas as componentes  $\tilde{B}_{ij}$  do tensor conformação, calculam-se as componentes de tensões normais  $\tilde{\sigma}_{11}$  e  $\tilde{\sigma}_{22}$ , pela substituição direta dessas componentes na equação (5.10). Da equação (5.11) determina-se  $N_1 = \tilde{\sigma}_{11} - \tilde{\sigma}_{22}$ .

### 5.3.2 Cisalhamento oscilatório

Tendo explorado efeitos elásticos de soluções poliméricas sujeitas a um cisalhamento simples permanente, considera-se, a seguir, uma análise reológica do mesmo fluido sujeito a cisalhamento simples oscilatório com uma frequência de excitação  $\tilde{\omega}$ . Neste tipo de escoamentos transientes, estamos interessados em examinar a evolução temporal e resposta em frequência do fluido, uma vez conhecidos  $\tilde{\omega}$  e a amplitude de deformação  $\tilde{\gamma}_0$  como parâmetros de entrada. As grandezas de interesse neste caso são funções das componentes normais e da componente na direção de cisalhamento do tensor conformação  $\tilde{\mathbf{B}}$ . O perfil de velocidade do escoamento é dado pela equação (5.5). Dessa forma as funções  $f$ , definidas em termos das componentes de  $\tilde{B}_{ij}$ , necessárias para a implementação do esquema de integração numérica são obtidas por substituição do perfil de velocidade de cisalhamento oscilatório na equação (5.9). Nessas condições o sistema de equações diferenciais dado em (5.9), reduz-se a:

$$\frac{d\tilde{B}_{11}}{dt} = 2\tilde{B}_{12}\cos(\omega t) - \frac{2f(R)}{DeR} \left( \tilde{B}_{11} - \frac{1}{3} \right) \quad (5.37)$$

$$\frac{d\tilde{B}_{22}}{dt} = -\frac{2f(R)}{DeR} \left( \tilde{B}_{22} - \frac{1}{3} \right) \quad (5.38)$$

$$\frac{d\tilde{B}_{12}}{dt} = \tilde{B}_{22}\cos(\omega t) - \frac{2f(R)}{DeR} \tilde{B}_{12}. \quad (5.39)$$

Note que  $\tilde{B}_{21} = \tilde{B}_{12}$ ,  $\tilde{B}_{13} = \tilde{B}_{31} = \tilde{B}_{23} = \tilde{B}_{32} = \tilde{B}_{33} = 0$ . As equações (5.37) a (5.39) estabelecem um sistema de equações diferenciais ordinárias acopladas nas quais a solução numérica é obtida resolvendo-se de forma iterativa cada uma das componentes do tensor conformação. Uma vez determinadas as componentes  $\tilde{B}_{ij}$ , o resultado é substituído na equação (5.10) para determinação do tensor de tensões e, conseqüentemente, da primeira diferença de tensões normais  $N_1 = \tilde{\sigma}_{11} - \tilde{\sigma}_{22}$ .

### 5.3.3 Escoamento extensional permanente

Quando líquidos elásticos são submetidos a escoamentos extensionais permanentes pode-se avaliar as propriedades reológicas de origem elástica como a viscosidade extensional e as diferenças de tensões normais  $N_1$  e  $N_2$ . Conforme já mencionado, estas grandezas são funções das componentes do tensor conformação  $\tilde{B}_{ij}$ . O perfil de velocidade para o escoamento em questão é dado pela equação (5.7). Uma vez substituído o escoamento prescrito na equação (5.9), determina-se o sistema de equações diferenciais referentes as funções  $f = d\tilde{B}_{ij}/dt$ , expressas por:

$$\frac{d\tilde{B}_{11}}{dt} = 2\tilde{B}_{11} - \frac{2f(R)}{DeR} \left( \tilde{B}_{11} - \frac{1}{3} \right) \quad (5.40)$$

$$\frac{d\tilde{B}_{22}}{dt} = -\tilde{B}_{22} - \frac{2f(R)}{DeR} \left( \tilde{B}_{22} - \frac{1}{3} \right) \quad (5.41)$$

$$\frac{d\tilde{B}_{33}}{dt} = -\tilde{B}_{33} - \frac{2f(R)}{DeR} \left( \tilde{B}_{33} - \frac{1}{3} \right) \quad (5.42)$$

As expressões (5.43) a (5.45) são usadas nas equações recursivas (5.30) para-se obter a evolução temporal das componentes principais de  $\tilde{B}_{ij}$ . Como antes, uma vez obtidas estas componentes, as tensões normais  $\tilde{\sigma}_{11}$ ,  $\tilde{\sigma}_{22}$  são calculadas a partir da equação (5.9), que por sua vez são usadas na expressão (4.58) para o cálculo da viscosidade extensional ou para quantificar  $N_1$  por meio da equação (5.11).

v

### 5.3.4 Escoamento extensional oscilatório

Novamente, as grandezas reológicas de interesse são funções das componentes normais do tensor conformação e da frequência de forçamento do fluido. O método de Runge-Kutta é modificado para incorporar as características e parâmetros do novo escoamento como a frequência de excitação. O perfil de velocidade é descrito pela equação (5.8). Usando o mesmo procedimento descrito em §5.3.3, explicitam-se as funções  $f$ , requeridas no algoritmo baseado nas expressões (5.30) e, dessa forma, obtém-se a solução das componentes normais de  $\tilde{B}_{ij}$ , por meio da expressão de recorrência temporal (5.29). Para condição de escoamento extensional oscilatório, o sistema de equações diferenciais que governam a evolução temporal das componentes do tensor conformação reduz-se a:

$$\frac{d\tilde{B}_{11}}{dt} = 2\tilde{B}_{11}\cos(\omega t) - \frac{2f(R)}{DeR} \left( \tilde{B}_{11} - \frac{1}{3} \right) \quad (5.43)$$

$$\frac{d\tilde{B}_{22}}{dt} = -\tilde{B}_{22}\cos(\omega t) - \frac{2f(R)}{DeR} \left( \tilde{B}_{22} - \frac{1}{3} \right) \quad (5.44)$$

$$\frac{d\tilde{B}_{33}}{dt} = -\tilde{B}_{33}\cos(\omega t) - \frac{2f(R)}{DeR} \left( \tilde{B}_{33} - \frac{1}{3} \right). \quad (5.45)$$

Vale lembrar que da mesma forma que no escoamento de cisalhamento simples oscilatório, a frequência de oscilação  $\tilde{\omega}$  e a amplitude de deformação  $\tilde{\epsilon}_0$  são consideradas parâmetros de entrada da rotina numérica.

No caso de escoamentos oscilatórios, em adição aos esquemas de integração numérica foi necessária a incorporação de uma rotina FFT (Transformada Rápida de Fourier) para avaliação dos coeficientes de Fourier. Coeficientes estes necessários para o cálculo dos módulos viscoelásticos como funções da frequência. Os resultados dessa análise de Fourier serão mostrados em detalhe no capítulo 6.

Os detalhes relevantes sobre a implementação do esquema numérico desenvolvido com base na linguagem de programação Fortran 90 são mencionados a seguir. Para a execução do código numérico são necessários alguns parâmetros de entrada. Tais parâmetros podem ser classificados de duas formas. Parâmetros físicos formados por:

$\phi_0$ ,  $L_0$ ,  $\gamma_0$ ,  $\omega_0$ , e parâmetros numéricos, como o passo de tempo ajustado segundo as equações (5.31) e (5.32). O segundo tipo de parâmetros são definidos como parâmetros numéricos ajustados segundo os resultados requeridos, relacionados com a discretização do tempo e a faixa variação da frequência de excitação  $\omega$ , dados como,  $m, n, p, q$ . Outro parâmetro físico de entrada importante é a condição inicial do problema, dado em termos de  $B_{ij} = \delta_{ij}/3$ , em que  $\delta_{ij}$  é a matriz identidade. O perfil de velocidade  $\mathbf{u}$  também é fornecido segundo o escoamento examinado. Duas subrotinas são usadas na implementação do algoritmo numérico. A subrotina ou função RK que tem como argumentos os parâmetros  $De, L$  e  $\omega$  encarregada de implementar o método de Runge-Kutta e obter a evolução temporal do tensor conformação  $\mathbf{B}$ . A segunda função denotada como FOURIER com argumentos dados por  $\mathbf{B}, \sigma_{12}, N_1$  é encarregada de obter os coeficientes de Fourier da grandeza em questão por meio da transformada rápida de Fourier. É instrutivo mencionar que o cálculo da transformada de Fourier Rápida foi implementado com base na biblioteca numérica *IMSLF90*, requisitando as subrotinas *dfftri* e *f2trf*. Estas subrotinas fornecem os coeficientes de Fourier para uma dada frequência de excitação do fluido  $\tilde{\omega}$ . Desse modo a resposta em frequência das tensões podem ser avaliadas em termos dos modos de Fourier. Obtém-se assim o espectro de frequência de tensões elásticas do fluido. Maiores detalhes de ambas funções e das principais subrotinas do código numérico podem ser vistas la listagem feita no apêndice B. A seguir mostra-se o algoritmo representativo do código numérico:

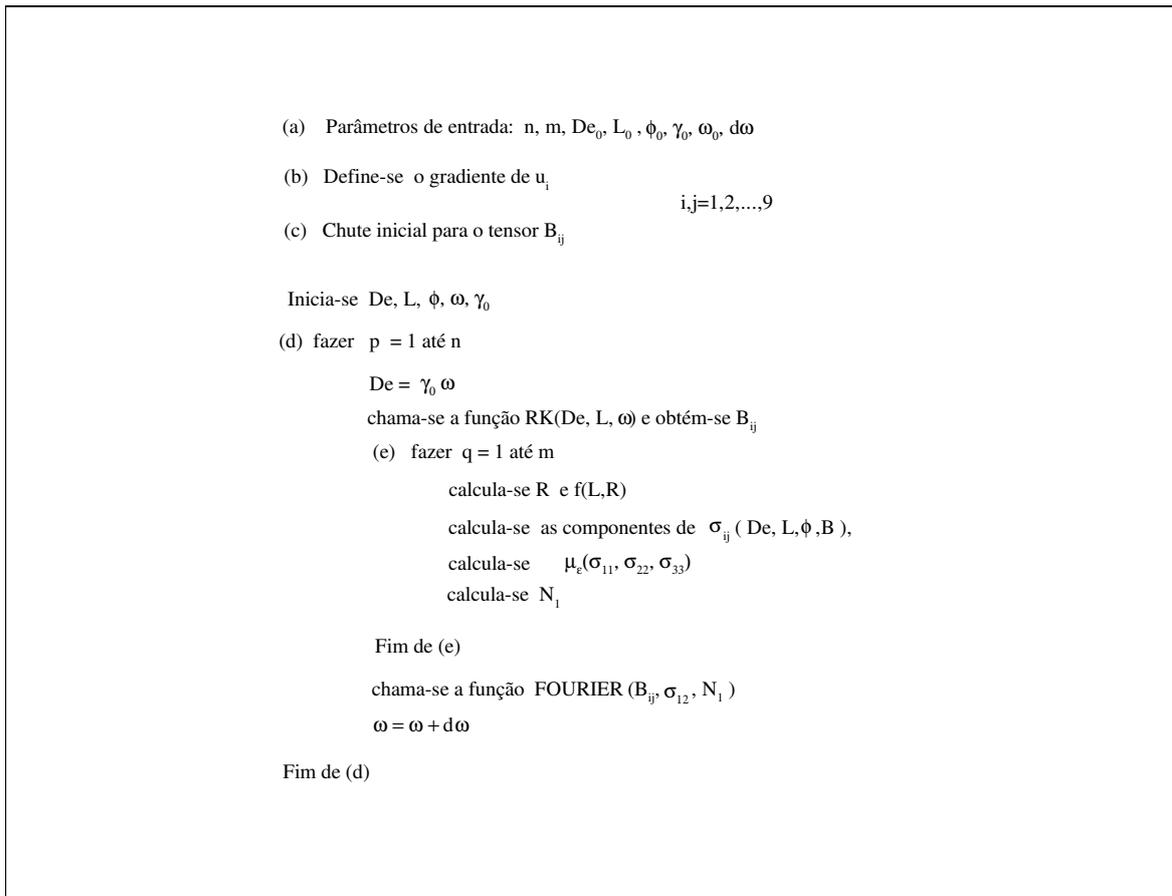


Figura 5.2: Representação do esquema numérico implementado para o caso de escoamentos transientes em que o método Runge-Kutta é usado

## 6 RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES DO COMPORTAMENTO NÃO LINEAR DE FLUIDOS ELÁSTICOS

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados das simulações numéricas para cisalhamento simples permanente, cisalhamento simples oscilatório, para escoamento extensional permanente e para escoamento extensional oscilatório. Examina-se como o par de equações constitutivas, discutido na seção §(4.3) respondem a diferentes escoamentos cisalhantes impostos, variando-se o número de Deborah  $De$ , a extensibilidade do polímero  $L$ , a fração volumétrica do polímero  $\phi$ , bem como também a frequência de oscilação  $\omega$  nos casos de escoamentos oscilatórios.

referência

A equação do tensor conformação (4.39), que fornece a variação temporal da configuração da macromolécula, é uma equação diferencial ordinária não linear devido aos termos de correção de mola não linear e do arrasto viscoso. Como descrito no capítulo 5, foram usados dois métodos numéricos para modelar o comportamento não linear do líquido elástico examinado. O método do Runge-Kutta foi escolhido por ser um dos métodos mais eficazes para resolver problemas não lineares de valor inicial. Soluções permanentes da equação diferencial não linear do tensor conformação, equação (4.39), foram obtidas numericamente com o uso do método Newton-Raphson. Esse método numérico mostrou-se mais eficiente para explorar soluções em escoamentos fracos, inclusive podendo-se trabalhar em regimes de números de Deborah muito pequenos (i.e.  $De < 10^{-5}$ ), superando as dificuldades de passo de tempo muito pequeno quando usado o método do Runge-Kutta no limite de  $De \rightarrow 0$ . Já no regime de altos números de Deborah (escoamentos fortes) o método numérico usado para integração numérica da equação diferencial do tensor conformação foi o método de Runge-Kutta de quarta ordem, devido ao problema de convergência que o método de Newton-Raphson apresenta neste regime. Para cada caso simulado, o passo de tempo foi cuidadosamente selecionado, para garantir uma boa acurácia da integração, como uma função do número de Deborah e da frequência de oscilação para o caso de escoamentos oscilatórios. Nas seções subseqüentes apresentam-se os resultados obtidos para cada um dos escoamentos examinados, variando-se os parâmetros físicos relevantes em

cada caso.

## 6.1 CISALHAMENTO SIMPLES PERMANENTE

Considera-se, primeiramente, o caso de cisalhamento simples em que o perfil de velocidade é dado na forma dimensional como

$$\mathbf{u} = (\dot{\gamma}x_2, 0, 0), \quad (6.1)$$

Dando continuidade à análise anterior em termos de quantidades adimensionais, as variáveis aqui estudadas serão apresentadas em termos adimensionais. Assim, a velocidade é adimensionalizada por uma velocidade característica do escoamento, definida como sendo  $u_c = \dot{\gamma}a$ . Conseqüentemente, o perfil de velocidade adimensional resulta em  $\tilde{\mathbf{u}} = (\tilde{x}_2, 0, 0)$ . Em adição, o tensor taxa de deformação adimensional é dado por:

$$\tilde{D}_{ij} = \frac{1}{2}(\nabla\tilde{u} + \nabla\tilde{u}^T)_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

Quando sujeita a cisalhamento simples permanente, uma das características mais importantes do comportamento de uma solução polimérica refere-se à diminuição da viscosidade de cisalhamento com o aumento da taxa de cisalhamento. Viscosidade esta definida como  $\mu_s = \sigma_{12}/\dot{\gamma}$ . Entretanto nosso modelo constitutivo de duas equações não captura este fenômeno. Por outro lado, como visto na seção §(4.4), uma outra propriedade ainda mais importante, caracterizando regimes não lineares do comportamento do fluido é o surgimento de uma diferença de tensões normais. Em um escoamento cisalhante simples, para o limite de pequenas taxas de deformação, tem-se que a primeira e segunda diferenças de tensões são proporcionais ao quadrado da taxa de cisalhamento, isto é

$$N_1 = C_1\dot{\gamma}^2 + O(\dot{\gamma}^4) \quad e \quad N_2 = C_2\dot{\gamma}^2 + O(\dot{\gamma}^4), \quad (6.3)$$

em que  $C_1$  e  $C_2$  são constantes (Barnes et al, 1989). Da equação (6.3) nota-se que quando a taxa de cisalhamento é muito pequena, o termo quadrático de  $\dot{\gamma}$  tende a

zero, resultando em diferenças de tensões quase nulas. Isto de certa forma mostra que a diferença de tensões normais no fluido é um efeito essencialmente não linear. Enquanto  $\dot{\gamma}$  aumenta, a diferença de tensões  $N_1$  tendo essa dependência quadrática com a taxa de cisalhamento passa a ser dominante no escoamento em relação as tensões cisalhantes. Cabe ressaltar que em muitos modelos que consideram tensões normais, assume-se que  $N_2 = 0$ . Esta é conhecida como hipótese de Weissenberg (Barnes et al, 1989), que por muito tempo foi constatada experimentalmente. Hoje em dia com reômetros extensionais mais sofisticados pode-se medir  $N_2 \neq 0$ , mas em geral, verifica-se que  $N_1 \gg N_2$ . O modelo microestrutural de líquido elástico utilizado no presente trabalho produz  $N_2 = 0$ .

A figura (6.1) mostra o comportamento da primeira diferença de tensões normais adimensional,  $N_1 = \tilde{\sigma}_{11} - \tilde{\sigma}_{22}$ , em função do número de Deborah, para valores típicos  $L = 80$  e  $\phi = 300ppm$ , tanto para a solução analítica como para a solução obtida numericamente. Aqui o número de Deborah  $De$  é uma medida da intensidade do escoamento, podendo ser interpretada como a taxa de cisalhamento adimensional. É visto que para valores de  $De \sim 0.1$  existe uma boa concordância entre os resultados obtidos por integração numérica e a solução analítica de  $N_1$ . Vale lembrar que, a solução fechada para  $N_1$  foi calculada pela integração analítica das equações adimensionais do tensor conformação (4.39) e o tensor de tensões (4.38), no limite elástico correspondendo a  $f(R) = 1$ , para regimes estacionários. Conforme especificado anteriormente

$$N_1 = \frac{3}{2}\phi De^2 \quad (6.4)$$

Conforme mencionado no início do capítulo, para pequenas deformações tem-se uma dependência de  $N_1$  sempre quadrática com o número de Deborah. Para altos valores de  $De$ , a dependência quadrática não é mais válida, já que o comportamento não linear da mola do modelo Dumbell e do arrasto viscoso torna-se relevante. Fisicamente, esta não linearidade representa o estiramento significativo que a macromolécula sofre quando escoamentos de maiores intensidades são aplicados. Nessas condições, a função  $f(R)$  que corrige a constante elástica da mola é diferente da unidade.

O resultado mostrado na figura (6.1) serviu também como um teste da metodologia de integração numérica.

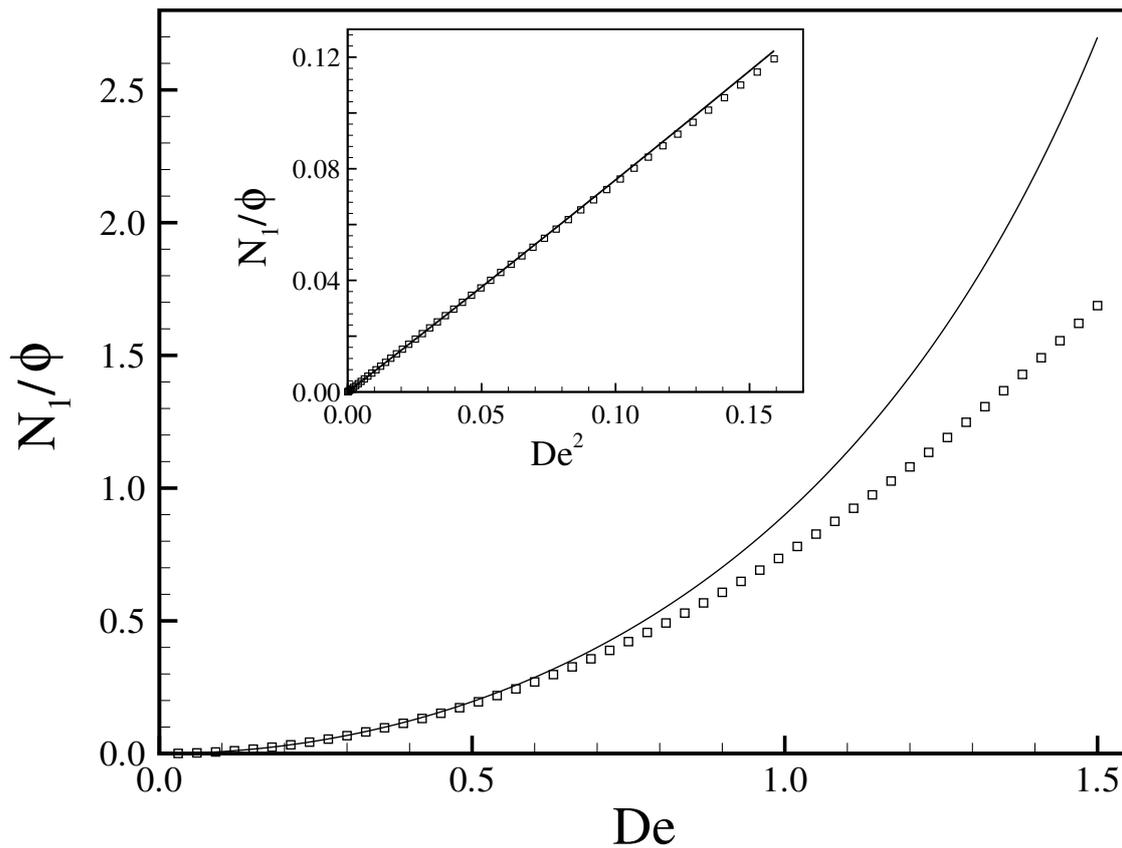


Figura 6.1: Primeira diferença de tensões normais adimensional,  $N_1/\phi$ , em função do número de Deborah, para  $L = 80$  e  $\phi = 300ppm$ . Linhas sólidas representam a solução analítica para a condição de mola linear. Os símbolos (quadrados abertos) denotam a solução numérica para o modelo Dumbbell considerando as correções da mola não linear e a correção do arrasto viscoso. O encarte mostra detalhes da dependência quadrática de  $N_1/\phi$  em termos de  $De$  para escoamentos fracos ( $De \rightarrow 0$ ).

## 6.2 CISALHAMENTO OSCILATÓRIO

Nesta seção apresentam-se resultados das simulações numéricas para o caso de escoamentos cisalhantes simples oscilatórios. Serão explorados resultados para as grandezas reológicas de interesse tanto no domínio do tempo como no domínio da frequência. Mostra-se a evolução temporal das componentes do tensor conformação  $\tilde{\mathbf{B}}$ , que caracterizam a configuração das macromoléculas da solução polimérica. Em adição calcula-se a tensão de cisalhamento  $\tilde{\sigma}_{12}$ , para diferentes intensidades do escoamento (isto é, diferentes números de  $De$ ) e a primeira diferença de tensões normais  $N_1$ . O número de Deborah  $De$  é definido como  $De = \tilde{\omega}\tilde{\gamma}_0$ , em que a frequência de excitação  $\tilde{\omega}$  e a amplitude de deformação  $\tilde{\gamma}_0$  estão na forma adimensional. Para todos os resultados examinados, os valores de  $\phi = 300ppm$  e  $L = 80$  foram usados.

Num escoamento cisalhante oscilatório a deformação é denotada pela seguinte expressão:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (6.5)$$

Derivando-se a equação (6.5), obtém-se a taxa de deformação, isto é,

$$\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \text{cos}(\omega t) = \dot{\gamma}_0 \text{cos}(\omega t) \quad (6.6)$$

Dessa forma, o perfil de velocidade para este tipo de escoamento é definido conforme:

$$\mathbf{u} = (\dot{\gamma}x_2, 0, 0) = \dot{\gamma}_0(\text{cos}(\omega t)x_2, 0, 0), \quad (6.7)$$

que numa forma adimensional, reduz-se a

$$\tilde{\mathbf{u}} = (\text{cos}(\tilde{\omega}\tilde{t})\tilde{x}_2, 0, 0) \quad (6.8)$$

Agora, com a finalidade de ilustrar a evolução temporal da configuração da macromolécula do polímero quando submetida a um cisalhamento oscilatório, são mostradas

nas figuras (6.2) e (6.3) as componentes do tensor conformação na direção “11”,  $\tilde{B}_{11}$ . Nas figuras (6.4) e (6.5) apresenta-se o resultado da componente do tensor conformação,  $\tilde{B}_{12}$ . Os resultados foram obtidos para diferentes números de Deborah e  $\tilde{\omega} = 1$ . Na sequência de resultados para  $\tilde{B}_{11}$  e  $\tilde{B}_{22}$  mostra-se a resposta em frequência desde a condição periódica harmônica simples com frequência igual da excitação (regime viscoelástico linear) até respostas em frequência periódica, mas com visível grau de não linearidade em regime de escoamento de altos  $De$ . De certa forma os resultados indicam uma bifurcação na resposta do tensor conformação. Nota-se que para  $De \ll 1$ , em que um regime de viscoelasticidade linear pode ser considerado,  $\tilde{B}_{11}$  tem uma amplitude de oscilação muito pequena quando comparada com  $\tilde{B}_{12}$ , podendo ser considerada aproximadamente constante,  $\tilde{B}_{11} \approx 1/3$ . Uma vez tendo escoamentos de maior intensidade, o que implica maiores  $De$ , como mostra a figura (6.2), é visto um crescimento considerável na amplitude de  $\tilde{B}_{11}$ . Isto caracteriza uma configuração anisotrópica das macromoléculas, que dá origem a diferenças de tensões normais como será visto nas seções subseqüentes. Para valores de  $De > 10$ , a amplitude de oscilação de  $\tilde{B}_{11}$  é uma ordem de magnitude maior do que a amplitude de  $\tilde{B}_{12}$ , caracterizando uma resposta predominantemente elástica não linear. Nota-se que para valores de  $De > 100$ , a amplitude de oscilação chega a um limite o qual é constante independentemente do número de Deborah.

De maneira análoga a  $\tilde{B}_{11}$ , a componente  $\tilde{B}_{12}$  apresenta um súbito aumento na sua amplitude à medida que o número de  $De$  é aumentado, conforme mostram os resultados das figuras (6.4) e (6.5). Resultados estes que são caracterizados por respostas em frequência do fluido periódicas com grau de não linearidade maior na configuração mostrada na figura (6.5), para  $De = 150$ . Ressalta-se que as componentes para as direções  $\tilde{B}_{22}$  e  $\tilde{B}_{33}$  não são mostradas já que  $\tilde{B}_{22} = 1/3$  e  $\tilde{B}_{33} = \tilde{B}_{22}$ .

Em geral a grandeza de maior interesse em aplicações de engenharia em escoamentos cisalhantes é a resposta em termos da tensão de cisalhamento  $\tilde{\sigma}_{12}$ . As figuras (6.6) e (6.7) mostram a tensão de cisalhamento adimensional em função do tempo para diferentes números de Deborah  $De$ .

Na figura (6.6), mostra-se o caso para escoamento oscilatório simples com  $De = 0.1$ ,  $L = 80$  e  $\phi = 300ppm$ . Esta condição corresponde a um escoamento de baixa intensidade, que recai no regime viscoelástico linear, em que pequenas deformações são consideradas. Para esse caso tem-se uma resposta em frequência harmônica simples (linear) com pequenas amplitudes de oscilação e na mesma frequência da excitação,

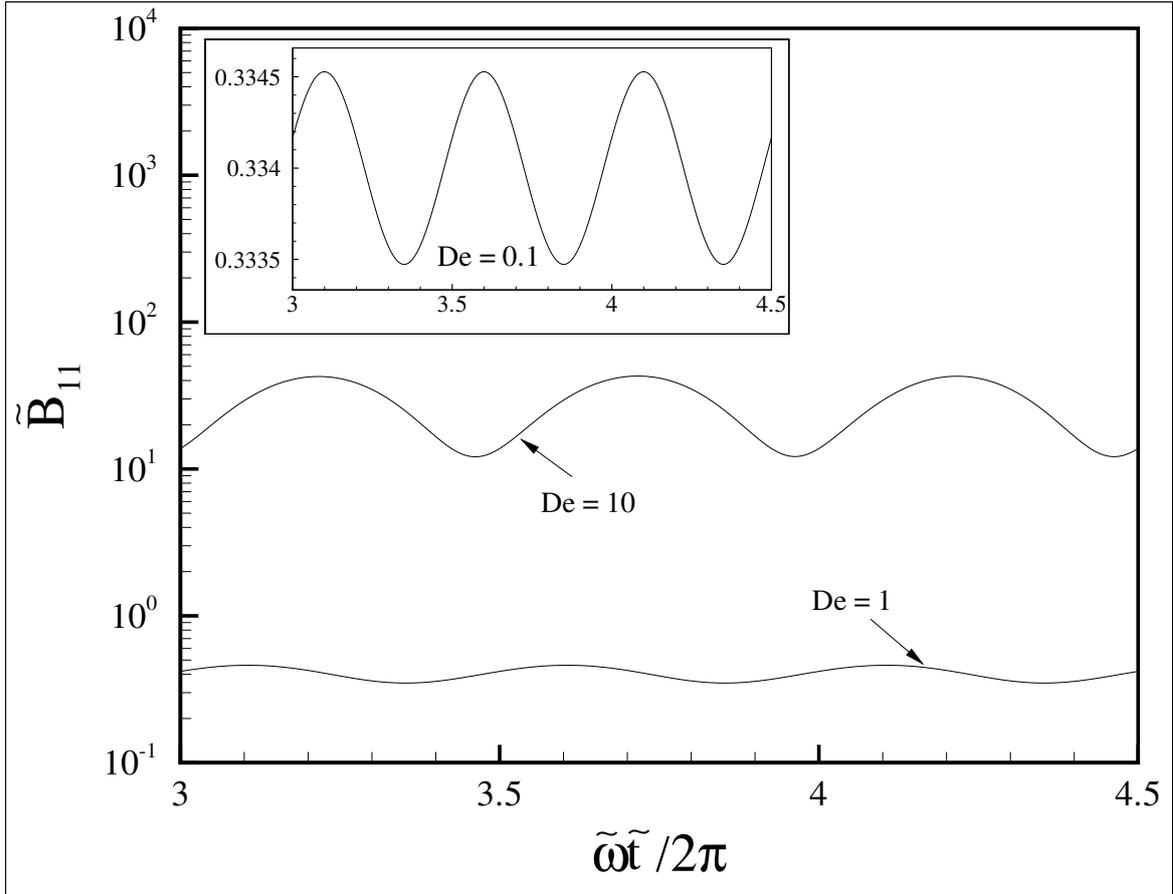


Figura 6.2: Componente do tensor conformação adimensional  $\tilde{B}_{11}$  em função do tempo adimensional, para  $De = 0.1, 1, 10$ ,  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 1$

$\tilde{\omega} = 1$ . Na mesma figura mostra-se o caso permanente em que  $\tilde{\omega} = 0$ . Observa-se a amplitude máxima de oscilação é próxima do valor permanente, caracterizando um equilíbrio entre as forças elásticas e viscosas, mantendo a macromolécula na sua forma randômica (isto é, pouco deformada). Vale mencionar que esta configuração corresponde a uma resposta em frequência essencialmente linear.

A medida que aumenta-se a intensidade do escoamento ( $De$  cresce), a resposta em frequência do fluido sai do regime linear. Uma anisotropia de tensões devido à configuração deformada e orientada das macromoléculas pelo escoamento e respostas mais complexas é observada.

Na figura (6.7) a resposta em frequência da tensão de cisalhamento para dois escoamentos com altos números de Deborah;  $De = 10$  e  $De = 150$  é mostrada. Para ambos os casos nota-se um aumento na amplitude de oscilação, caracterizando um comportamento não linear em comparação com respostas harmônicas simples mostradas na figura (6.6). Para esses regimes a macromolécula é deformada e estirada fortemente

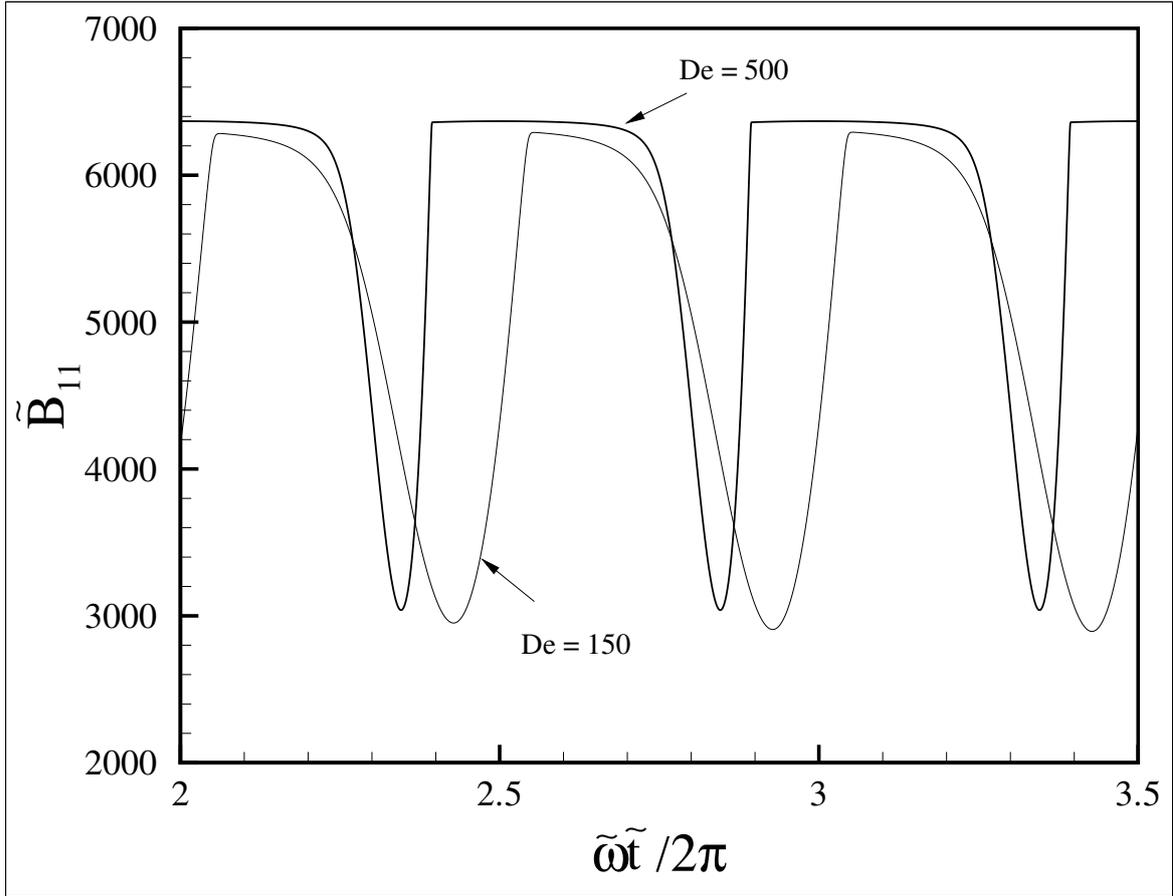


Figura 6.3: Componente do tensor conformação adimensional  $\tilde{B}_{11}$  em função do tempo adimensional, para  $De = 150, 500$ ,  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 1$

pelo escoamento. Para  $De = 10$  a macromolécula oscila com amplitudes muito maiores que as amplitudes de oscilação do caso linear ( $De = 0.1$ ), mas longe do valor de  $\tilde{\sigma}_{12}$  para o caso permanente em que  $\tilde{\omega} = 0$  e a deformação da macromolécula é ainda maior para um mesmo número de Deborah. Entretanto, para o caso em que  $De \geq 150$  o escoamento é intenso o suficiente para que a máxima deformação da macromolécula seja atingida. Neste caso o fluido oscila na amplitude de máxima deformação, que como esperado coincide com o valor para o regime permanente,  $\tilde{\omega} = 0$ , considerando-se os mesmos parâmetros, como mostra a figura (6.7). Assim o fluido encontra-se em um regime não linear em que a amplitude de oscilação aumenta substancialmente com o aumento de número de Deborah. Com isso, a forma da curva senoidal adquire uma forma mais complexa, devido aos diferentes modos de oscilação superpostos que a macromolécula responde.

As figuras (6.8), (6.9) e (6.10) mostram a primeira diferença de tensões normais,  $N_1$ , em função do tempo adimensional para diferentes números de Deborah,  $De$ , com  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 1$ . Na figura (6.8) é mostrada uma resposta harmônica sim-

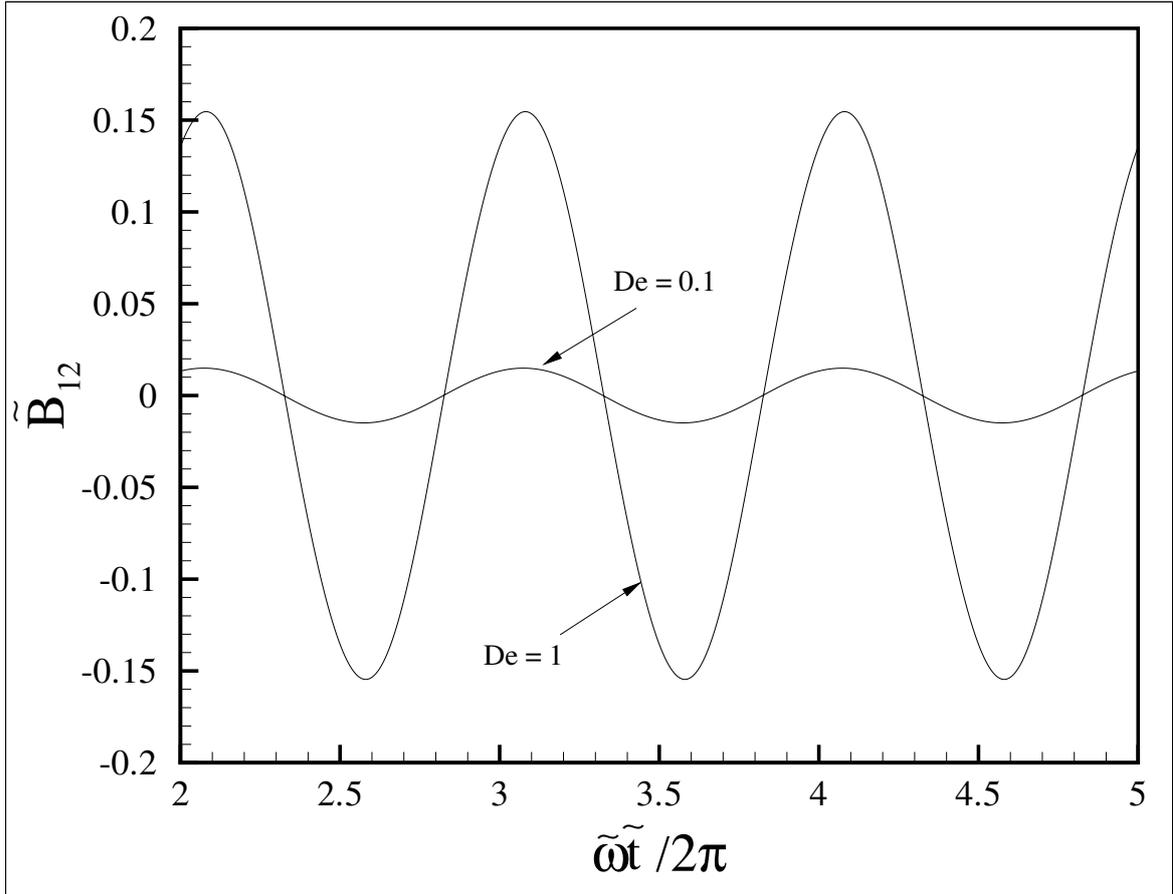


Figura 6.4: Componente do tensor conformação adimensional na direção do cisalhamento  $\tilde{B}_{12}$  em função do tempo adimensional para  $De = 0.1, 1$ ,  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 1$

ples do fluido sujeito a um cisalhamento oscilatório em termos da primeira diferença de tensões  $N_1$  e das componentes de tensões normais do tensor de tensões  $\tilde{\sigma}_{11}$  e  $\tilde{\sigma}_{22}$  (encarte). Como mencionado anteriormente, em regime da viscoelástico linear, para pequenas deformações, a macromolécula é pouco estirada devido ao equilíbrio entre as forças elásticas e forças viscosas do escoamento, mantendo praticamente sua configuração randômica inicial. Dessa forma as tensões normais embora diferentes de zero, como mostra o encarte da figura (6.8), apresentam valores muito próximos ( $\tilde{\sigma}_{11} \sim \tilde{\sigma}_{22}$ ), podendo-se considerar  $N_1 \approx 0$  tanto no caso oscilatório, como também no caso permanente (em que  $\tilde{\omega} = 0$ ). Conseqüentemente, para escoamentos com pequenas deformações, a grandeza relevante é  $\tilde{\sigma}_{12}$ , recaindo na teoria de viscoelasticidade linear. É importante mencionar que  $\tilde{\sigma}_{11}$  sendo aproximadamente igual a  $\tilde{\sigma}_{22}$  indica que não existe anisotropia de tensões normais. Em outras palavras, efeitos não lineares relativos a diferenças de tensões normais são inexistentes. Como será visto nos resultados subsequentes em regimes não lineares ou fortemente anisotrópicos  $\tilde{\sigma}_{11} \gg \tilde{\sigma}_{22}$ .

Uma vez em regimes não lineares de escoamento, a macromolécula é deformada saindo

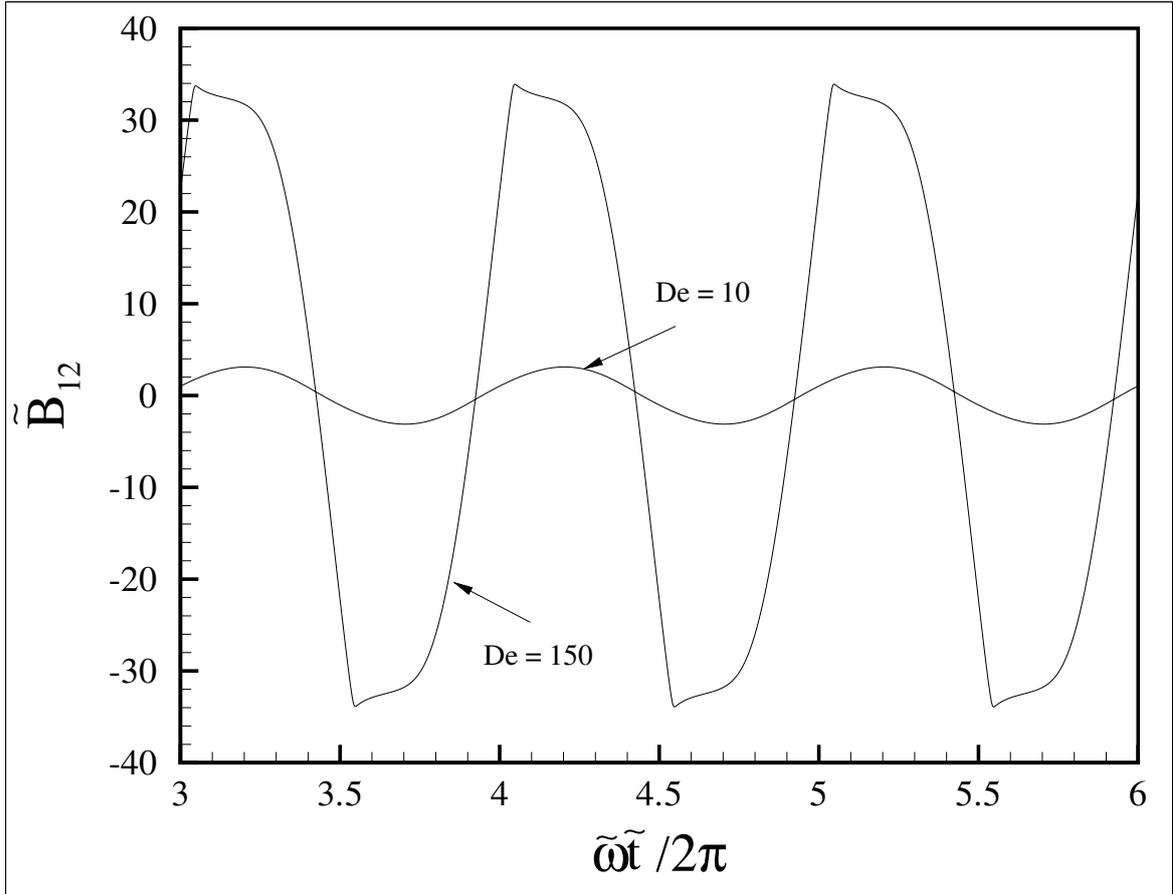


Figura 6.5: Componente do tensor conformação adimensional na  $\tilde{B}_{12}$  em função do tempo adimensional, para  $De = 10, 150$ ,  $L = 80$ ,  $\phi = 300$  ppm e  $\tilde{\omega} = 1$ .

do seu estado isotrópico de equilíbrio e resposta harmônica simples, gerando uma resistência à deformação e criando uma diferença de tensões normais ou anisotropia de tensões. Esta anisotropia de tensões é caracterizada pelo aumento da tensão normal  $\tilde{\sigma}_{11}$ , correspondendo à tensão na direção na qual a macromolécula é estirada pela ação das forças viscosas do escoamento. Fato que pode ser interpretado como uma resposta elástica não linear do fluido, conforme mostram as figuras (6.9) e (6.10).

Nota-se um aumento substancial na amplitude de oscilação de  $N_1/\phi$  devido a intensificação do escoamento, isto é, aumentando-se  $De$ . Para  $De = 10$ , o polímero é deformado e sai da sua configuração de equilíbrio randômico isotrópica. A diferença de tensão normal  $N_1/\phi$  passa a oscilar em amplitudes bem mais altas, embora ainda muito menor do que o valor correspondente ao caso permanente ( $\tilde{\omega} = 0$ ), em que  $N_1/\phi(\tilde{\omega} = 0) \cong 9 \times 10^3$ . Observa-se também que as oscilações de  $N_1/\phi$ , mesmo sendo periódicas, não são mais harmônicas simples devido a contribuição não linear inserida no escoamento pelo estiramento das macromoléculas na direção das linhas de corrente do escoamento.

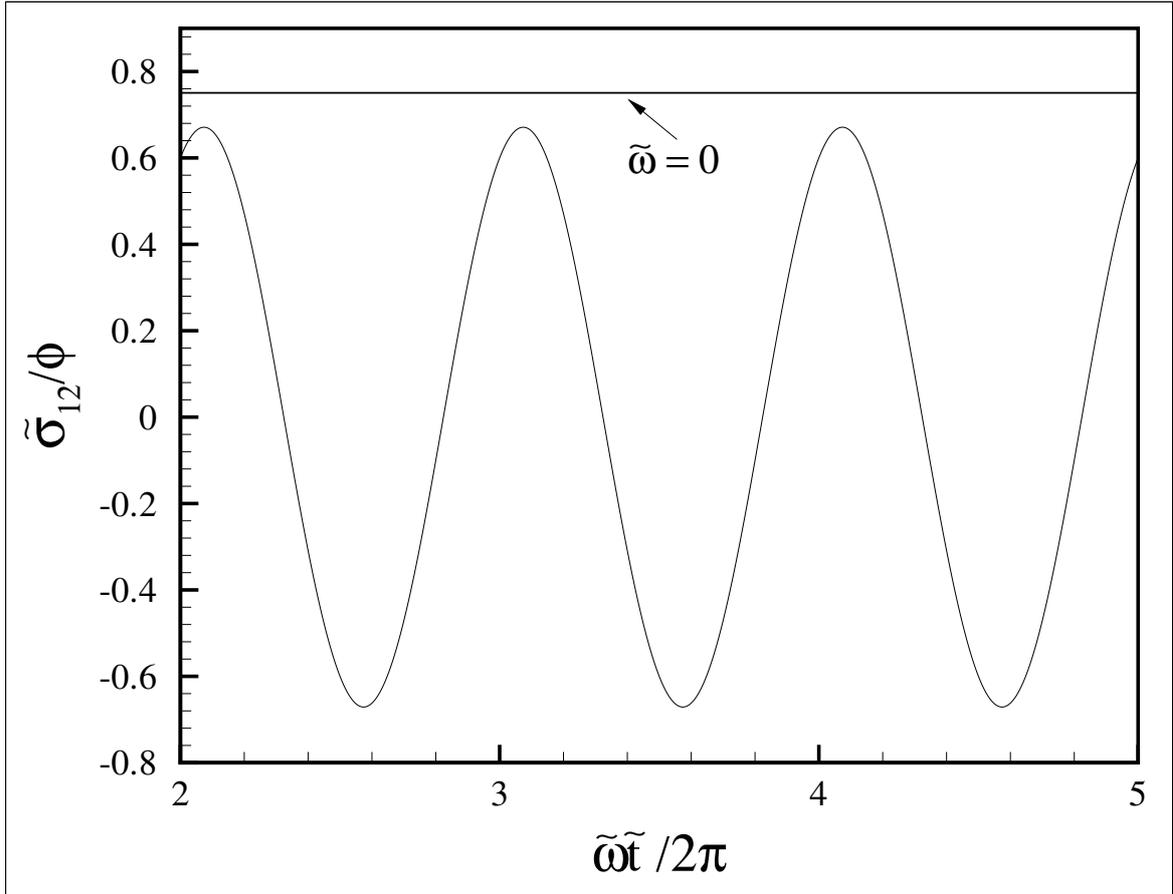


Figura 6.6: Tensão de cisalhamento adimensional  $\tilde{\sigma}_{12}$  em função do tempo adimensional, para  $De = 0.1$ ,  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 1$ .

Na figura (6.10) é apresentado o caso para um escoamento muito intenso em que  $De = 150$ . Nestas condições, o efeito da anisotropia de tensões se torna muito mais visível e a amplitude de oscilação chega ao limite máximo de estiramento da macromolécula. Dessa forma esta amplitude de oscilação atinge praticamente o mesmo valor que o caso permanente ( $\tilde{\omega} = 0$ ), como atesta a figura (6.10). Neste extremo de estiramento a macromolécula atinge o limite máximo de deformação e a amplitude de oscilação de  $N_1/\phi$  chega a um limite no qual um número de Deborah acima deste valor não modificaria esta amplitude máxima de oscilação. É visto também que outros modos (ou harmônicos) de oscilação estão contribuindo com a resposta da reológica do fluido. Observa-se uma forma de oscilação bem fora do padrão de movimentos periódicos harmônicos simples.

Nas figuras (6.11) e (6.12) são mostrados os diagramas de fase para a componente do tensor conformação  $\tilde{B}_{12}$ , para diferentes  $De$ , com  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 1$ . Estes diagramas de fase usados geralmente para avaliação de respostas não lineares de sistemas dinâmicos, são obtidos plotando-se o valor de  $\tilde{B}_{12}$  versus a sua derivada com

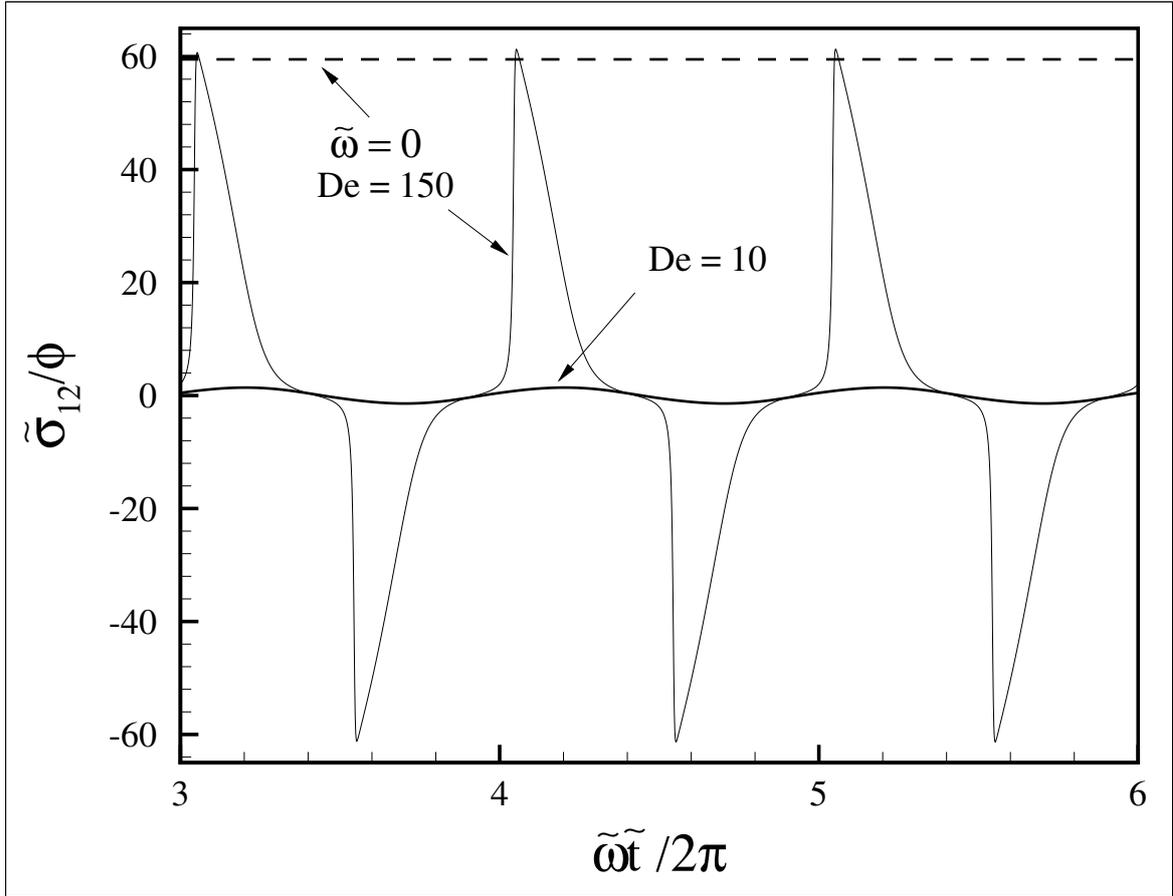


Figura 6.7: Tensão de cisalhamento adimensional  $\tilde{\sigma}_{12}$  em função do tempo adimensional, para  $De = 10, 150$ ,  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 1$ . Na figura mostra-se também o caso permanente pela linha horizontal (- - -) correspondendo a  $\tilde{\omega} = 0$  para  $De = 150$ .

respeito ao tempo  $\tilde{B}'_{12} = d\tilde{B}_{12}/d\tilde{t}$ , para um período completo. Os gráficos apresentados correspondem aos valores destas duas grandezas para um determinado tempo, contidos dentro de um período  $2\pi/\tilde{\omega}$ . Os diagramas de fase da resposta dinâmica do fluido podem ser interpretados com um indicador da presença de efeitos não lineares na resposta em frequência pela comparação com o padrão circular de respostas harmônicas simples.

A figura (6.11) apresenta quatro diagramas de fase para quatro números de Deborah diferentes. Para o caso elástico linear em que  $De = 0.1$ , tem-se uma geometria aproximadamente circular mostrando um comportamento harmônico simples em  $\tilde{B}_{12}$  e  $d\tilde{B}_{12}/d\tilde{t}$  e possuem uma diferença de fase próxima a  $\pi/2$ . Uma vez aumentando-se a intensidade do escoamento é visto que tanto  $\tilde{B}_{12}$  e sua taxa temporal começam a incorporar efeitos não lineares, o que resulta na distorção do diagrama de fase padrão circular. A distorção do diagrama de fase torna-se mais evidente como aumento do número de  $De$ . Para  $De = 150$  e  $De = 500$  tem-se um comportamento semelhante, mas com amplitudes de oscilação cerca de 10 ordens de magnitude maiores de  $\tilde{B}_{12}$  e

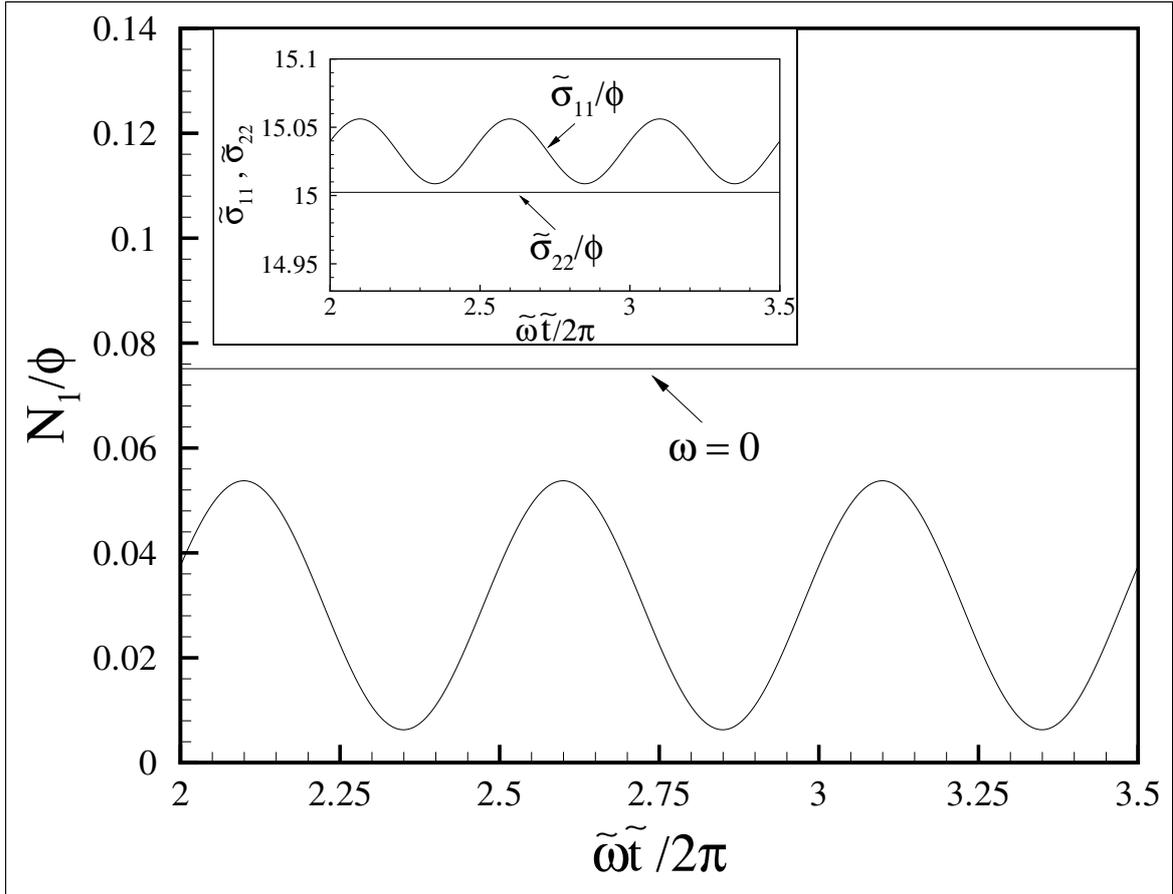


Figura 6.8: Primeira diferença de tensões adimensional  $N_1/\phi$  em função do tempo adimensional, para o caso linear onde  $De = 0, 1$ ;  $L = 80$ ,  $\phi = 300ppm$  e  $\tilde{\omega} = 1$ . No encarte da figura mostram-se as tensões normais adimensionais nas direções “11” e “22” em função do tempo adimensional para  $De = 0, 1$ . O caso  $\tilde{\omega} = 0$  também é mostrado.

$d\tilde{B}_{12}/d\tilde{t}$  em relação aos resultados com  $De = 10$ . Em relação aos resultados de regime elástico linear, as amplitudes de  $\tilde{B}_{12}$  e  $d\tilde{B}_{12}/d\tilde{t}$  chegam a ser  $10^3$  vezes maior.

Na figura (6.12) mostra-se o diagrama para todos os  $De$  simulados em uma mesma escala. A referida figura foi obtida multiplicando-se por uma constante os valores reais obtidos para cada caso, no sentido de mostrar os diagramas numa mesma escala para efeito de comparação. Notam-se as bifurcações da solução associada a cada número de Deborah.

Da mesma maneira como apresentado para  $\tilde{B}_{12}$ , na figura (6.13) são mostrados diagramas de fase da tensão de cisalhamento  $\tilde{\sigma}_{12}$  versus a sua derivada  $d\tilde{\sigma}_{12}/d\tilde{t}$ , para diversos  $De$  com  $L = 80$ ,  $\phi = 300ppm$  e  $\tilde{\omega} = 1$ . Embora o resultado para  $De = 10$  mostre o diagrama levemente distorcido, caracterizando uma resposta não linear, já é possível ver uma diferença apreciável do caso elástico linear em que  $De = 0.1$ . Para  $De = 100$  a resposta é mais complexa, fazendo com que a amplitude para ambas grandezas  $\tilde{\sigma}_{12}$

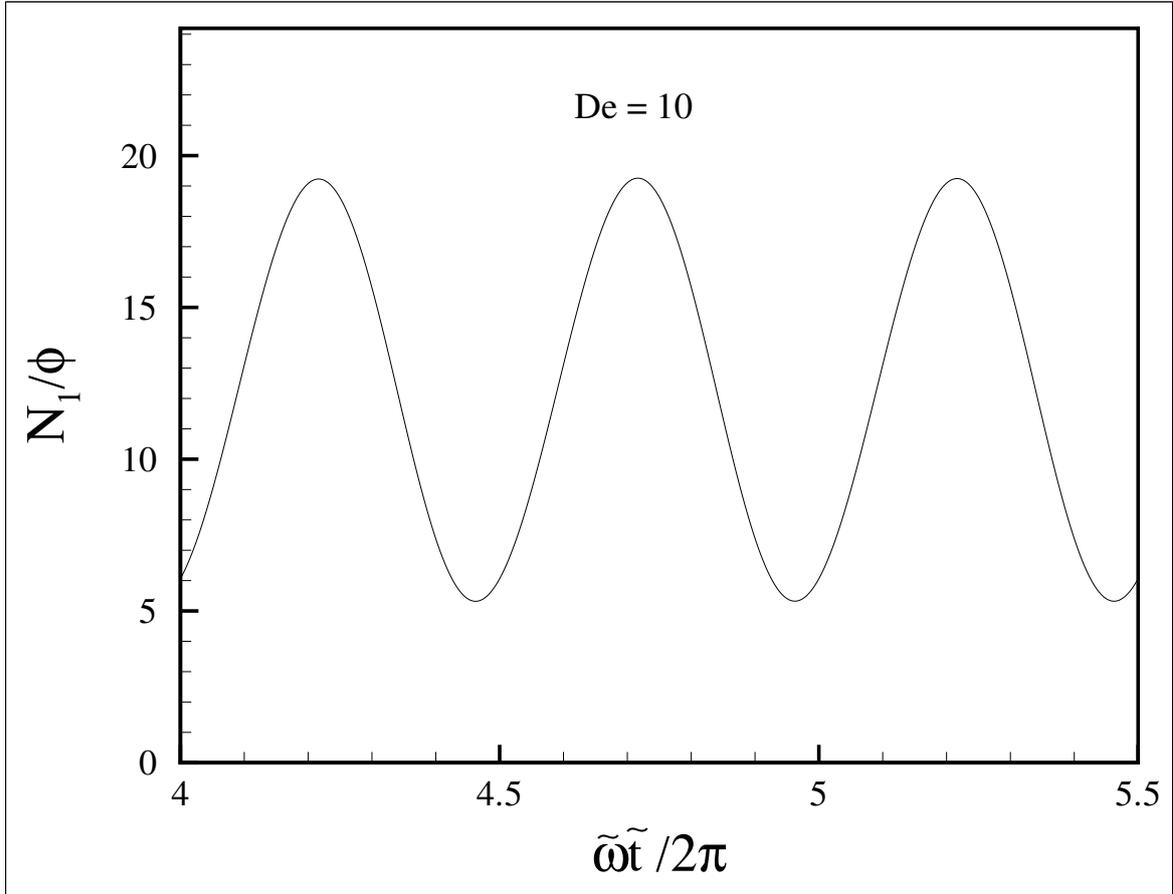


Figura 6.9: Primeira diferença de tensões normais adimensional  $N_1/\phi$  em função do tempo adimensional, para  $De = 10$ ,  $L = 80$ ,  $\phi = 300ppme$   $\tilde{\omega} = 1$ .

e sua derivada aumente pelo menos uma ordem de magnitude em relação ao resultado de  $De = 10$ . É visto também uma mudança drástica na forma do diagrama, indicando uma não linearidade bem evidente na resposta reológica do fluido com referência à tensão cisalhante  $\tilde{\sigma}_{12}$ . Da mesma forma pode-se atestar que para  $De = 150$ , a curva tem um súbito aumento na amplitude de  $d\tilde{\sigma}_{12}/d\tilde{t}$  da ordem de 100 vezes maior em relação a  $De = 100$ .

Em adição a figura (6.14) mostra uma comparação dos diagramas de fase numa mesma escala para efeito de ilustrar as bifurcações observadas na resposta reológica do fluido. Nota-se que maiores  $De$  implicam numa resposta do fluido fortemente não linear.

Como complemento aos resultados anteriores, as figuras (6.15) e (6.16) mostram os diagramas de fase da primeira diferença de tensões normais,  $N_1$ , para vários valores de  $De$ . Como no caso de  $\tilde{\sigma}_{12}$ , a figura (6.15) apresenta o resultado de  $N_1$  versus a sua taxa  $dN_1/d\tilde{t}$  para valores de Deborah crescentes, variando de 0,1, a  $De = 150$ . Note que em contraste com os diagramas de fase mostrados anteriormente, as figuras (6.15)

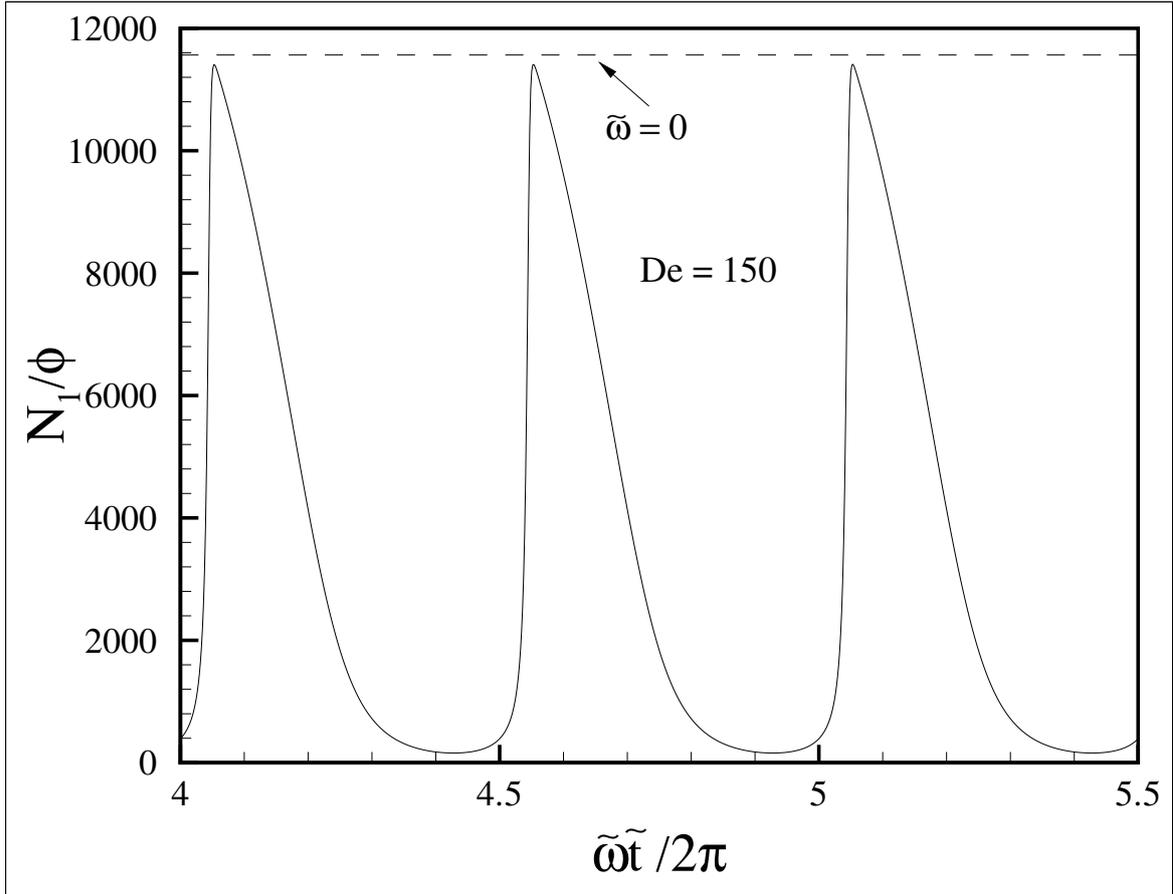


Figura 6.10: Primeira diferença de tensões adimensionais  $N_1/\phi$  em função do tempo adimensional, para um caso fortemente não linear com  $De = 150$ ,  $L = 80$ ,  $\phi = 300ppm$  e  $\tilde{\omega} = 1$ , Também é mostrado o caso permanente  $\tilde{\omega} = 0$  pela linha horizontal (- - -).

e (6.16) indicam que o eixo de  $N_1$  apresenta apenas valores positivos. Isto significa a resposta de  $N_1$  ao longo do tempo oscila dentro de valores sempre positivos.

Novamente, a figura (6.16) mostra uma comparação dos diagramas de fase para  $N_1$  em diferentes  $De$ ;  $De = 0.1, 10, 100$ . A medida que o escoamento é intensificado é vista a sequência de bifurcações dos diagramas de fase associado a cada  $De$  examinado, caracterizando efeitos elásticos não lineares no fluido.

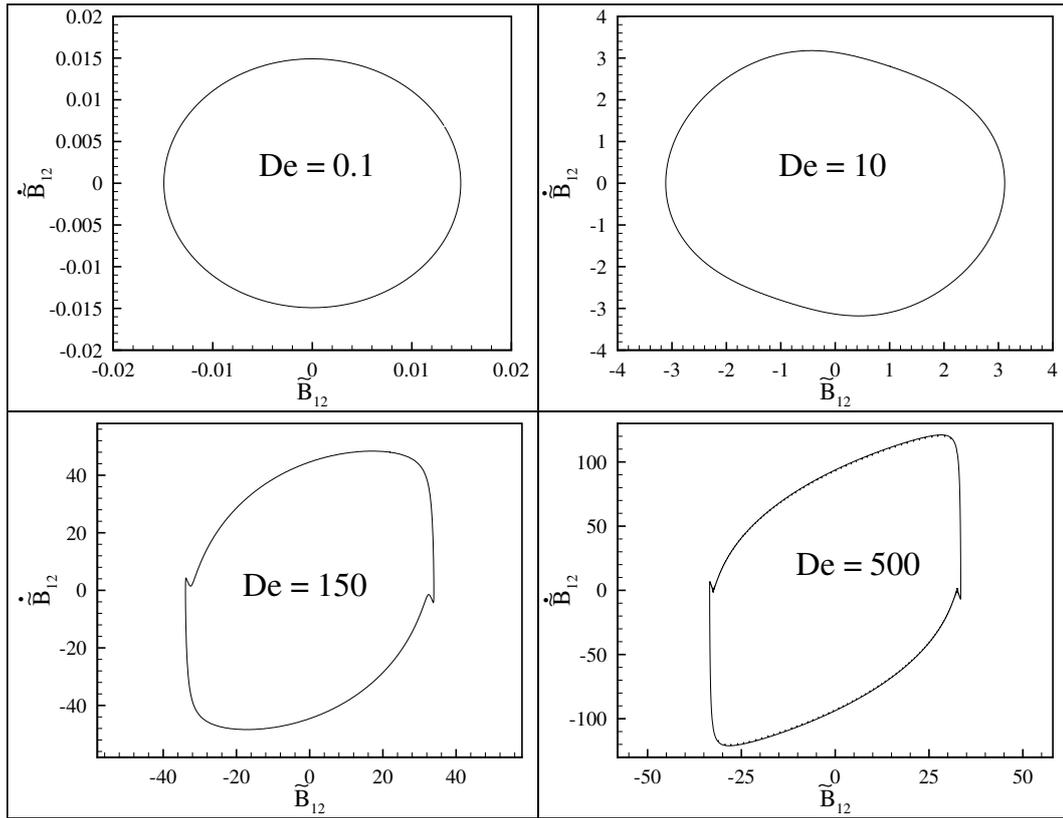


Figura 6.11: Diagramas de fase mostrando  $\tilde{B}_{12}$  versus  $d\tilde{B}_{12}/d\tilde{t}$ , para  $De = 0.1, 10, 150, 500$ ,  $L = 80$ ,  $\tilde{\omega} = 1$ .

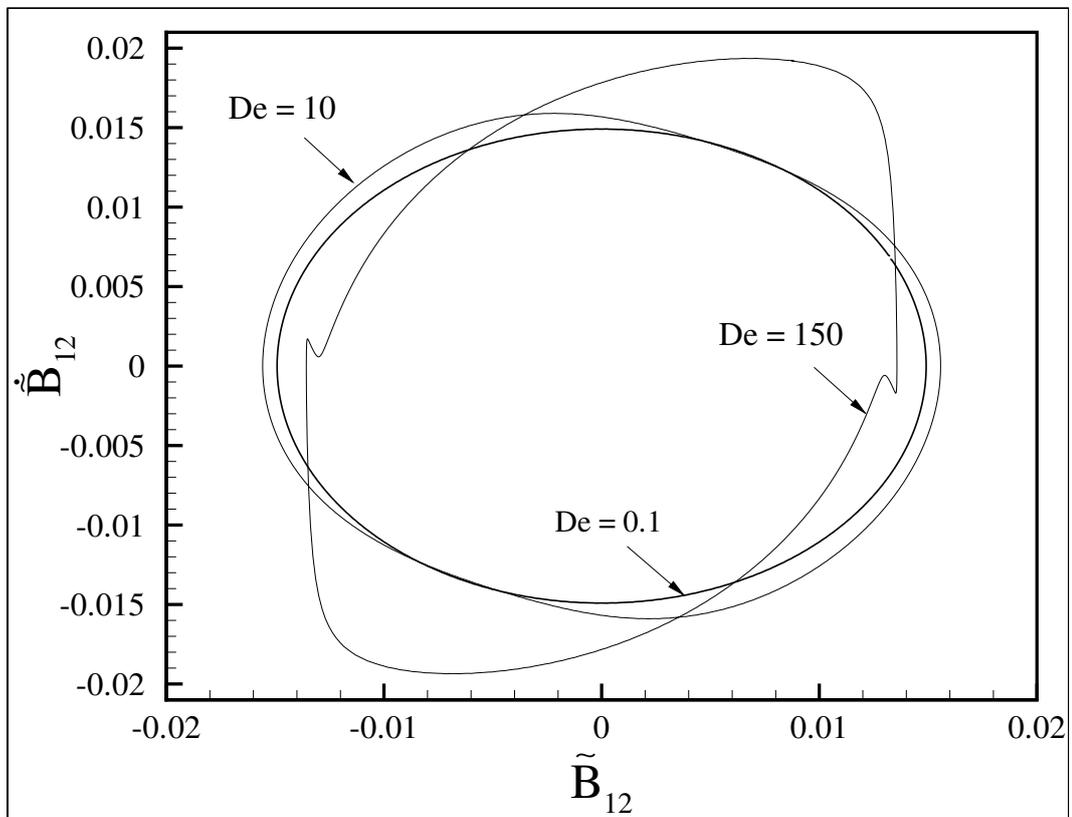


Figura 6.12: Diagramas de fase mostrando  $\tilde{B}_{12}$  versus  $d\tilde{B}_{12}/d\tilde{t}$ , numa mesma escala, para  $De = 0.1, 10, 150$ ,  $L = 80$ ,  $\tilde{\omega} = 1$ .

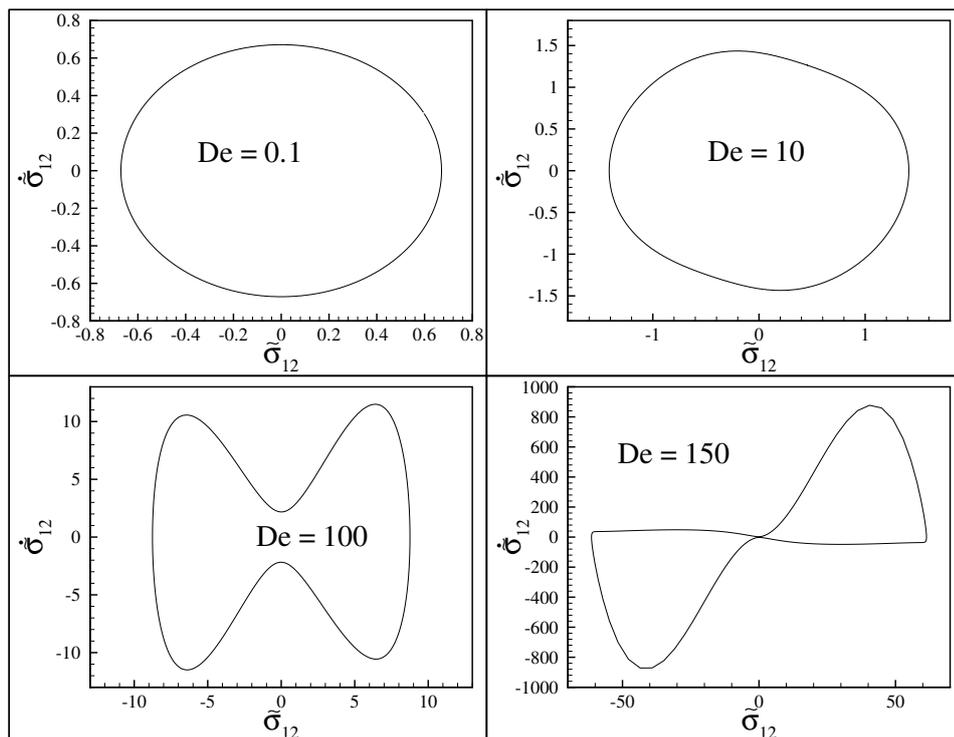


Figura 6.13: Diagramas de fase mostrando a tensão de cisalhamento adimensional  $\tilde{\sigma}_{12}$  versus sua derivada  $d\tilde{\sigma}_{12}/dt$ , para  $De = 0.1, 10, 100, 150$ ,  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 1$ .

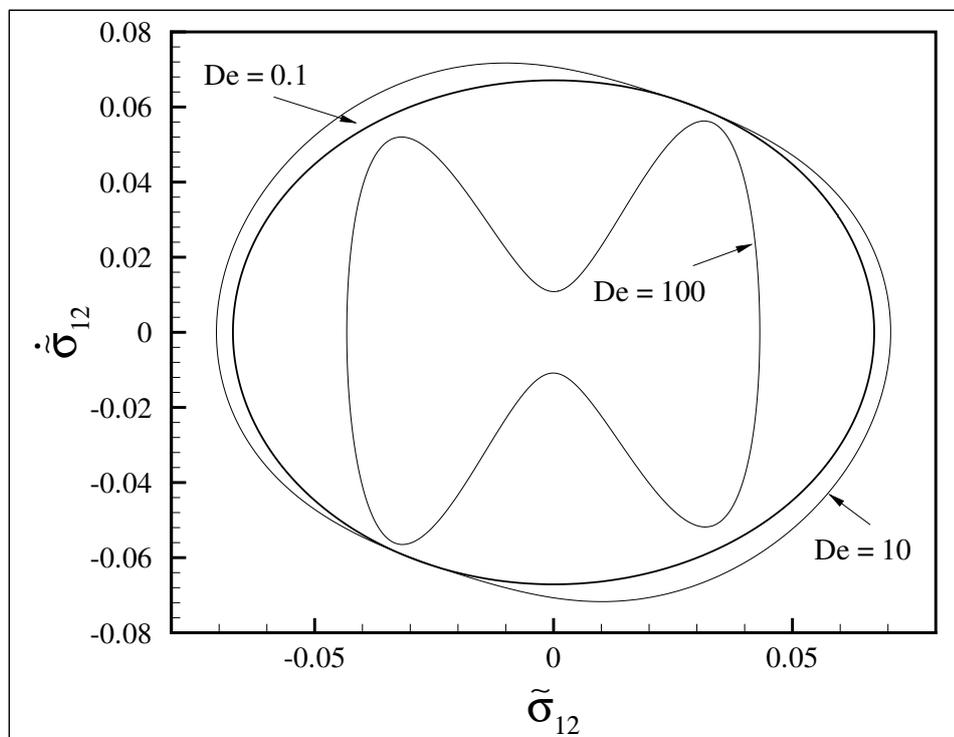


Figura 6.14: Diagramas de fase mostrando a tensão de cisalhamento adimensional  $\tilde{\sigma}_{12}$  versus sua derivada  $d\tilde{\sigma}_{12}/dt$ , numa mesma escala, para  $De = 0.1, 10, 100$ ,  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 1$ .

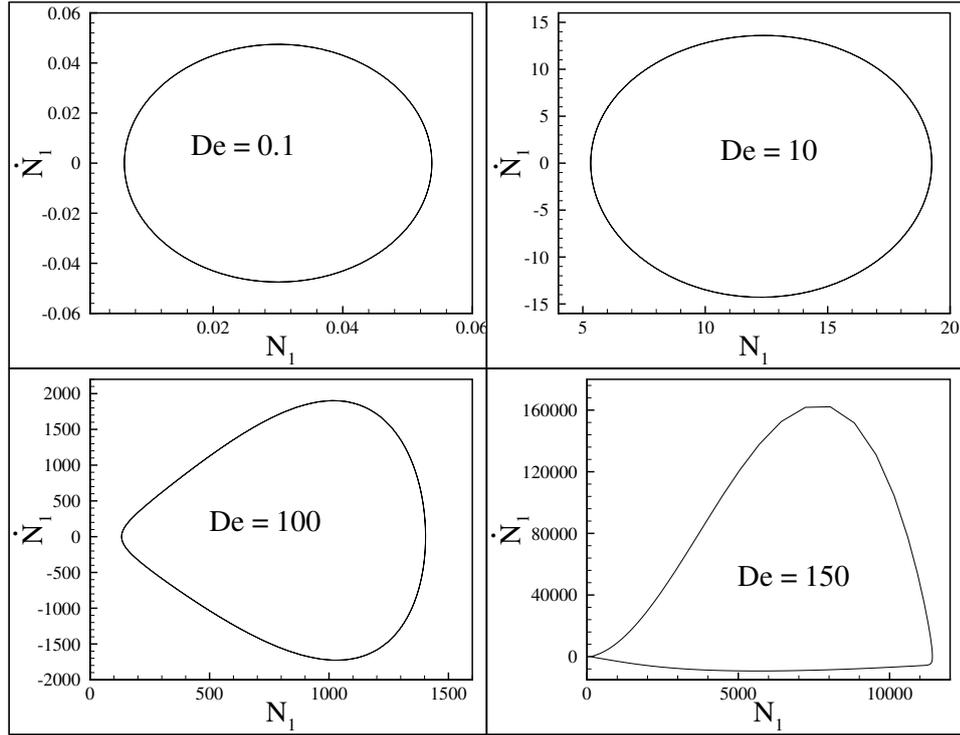


Figura 6.15: Diagramas de fase mostrando a primeira diferença de tensões normais adimensional  $N_1$ , versus sua derivada  $dN_1/d\tilde{t}$ , para  $De = 0.1, 10, 100, 150$ ,  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 1$ .

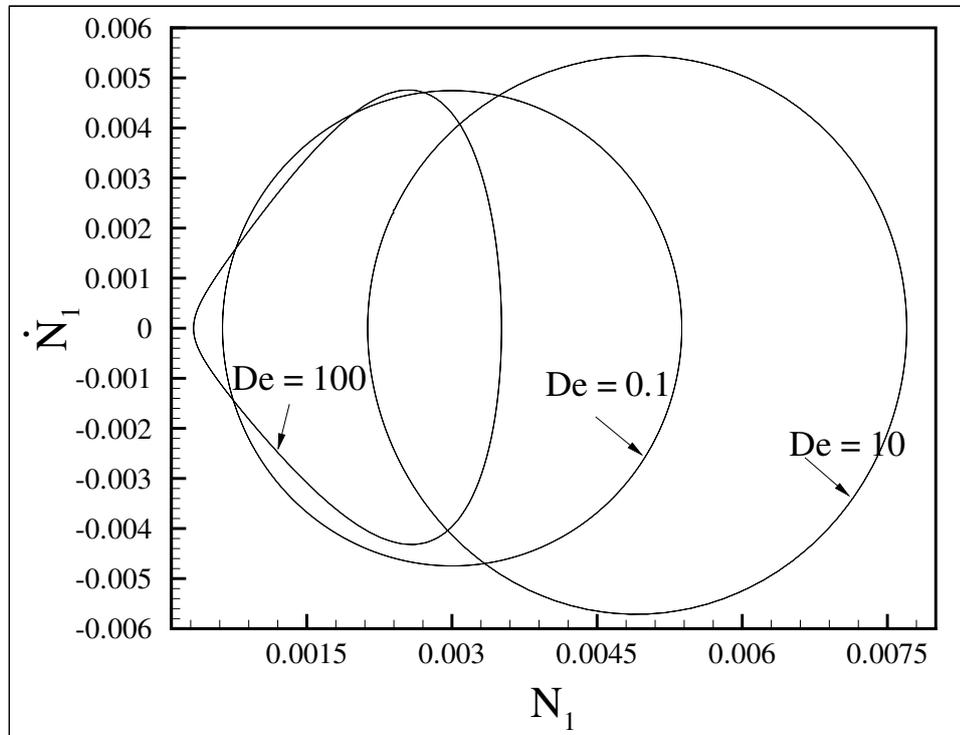


Figura 6.16: Diagramas de fase mostrando a primeira diferença de tensões normais adimensional  $N_1$  versus sua derivada  $dN_1/d\tilde{t}$ , numa mesma escala, para  $De = 0.1, 10, 100$ ,  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 1$

### 6.2.1 Resposta em frequência das quantidades reológicas

Até aqui, foram apresentados resultados no domínio do tempo para cada uma das grandezas reológicas examinadas. Por outro lado, resultados no domínio da frequência também podem ser obtidos com o objetivo de se examinar a resposta em frequência do fluido. Primeiramente examina-se como o fluido responde uma vez aplicada uma excitação em uma determinada frequência  $\tilde{\omega}$ . O fluido pode responder com oscilações não só na frequência de excitação imposta, mas também em outras frequências ou modos de oscilação caracterizando assim um comportamento não linear. Mostra-se que em regime viscoelástico linear as grandezas reológicas dependem somente da frequência, enquanto que para regimes não lineares esta dependência é também função da deformação. As respostas do sistema de equações examinado serão mostradas variando-se tanto o número de Deborah como a frequência de excitação  $\tilde{\omega}$ .

Tendo obtido a série temporal que caracteriza a resposta do fluido a uma excitação, aplica-se a FFT (“Fast Fourier Transform”). Conforme mencionado no capítulo 4, fazemos uso das funções disponíveis em biblioteca numérica com o objetivo de achar os coeficientes de Fourier, para representação da série temporal e determinar o espectro de frequência do sinal. Nesse sentido é possível mostrar que, dependendo da intensidade do escoamento (grau de não linearidade), o fluido pode responder em várias frequências além da frequência fundamental aplicada. Estas outras frequências são conhecidas como harmônicos de segunda, terceira e ordens superiores. Considerando, então, que a grandeza reológica de caracterização pode ser representada por meio de uma série infinita de senos e cossenos, definem-se os parâmetros  $a_n(\tilde{\omega})$  e  $b_n(\tilde{\omega})$  como sendo os coeficientes correspondentes aos termos em cossenos e senos, representando a resposta em fase e fora de fase com respeito à excitação respectivamente. Cabe informar que os espectros de potência das quantidades reológicas adimensionais  $\tilde{B}_{12}$ ,  $\tilde{\sigma}_{12}$  e  $N_1$ , foram examinados para uma frequência de excitação  $\tilde{\omega} = 2\pi$ , com  $L = 80$  e  $\phi = 300$  ppm.

Nas figuras (6.17), (6.18), (6.19) e (6.20), são mostrados os modos ou frequências de oscilação da macromolécula do polímero em resposta a uma excitação com  $\tilde{\omega} = 2\pi$ , em termos da componente tensor conformação  $\tilde{B}_{12}$ . Os resultados foram obtidos para diferentes intensidades de escoamento, variando-se o número de Deborah,  $De$ .

Na figura (6.17) são mostrados os coeficientes de Fourier  $a_n(\tilde{\omega})$  e  $b_n(\tilde{\omega})$  para  $De$  diferentes. Quando  $De = 0,1$  o escoamento é considerado fraco e, conseqüentemente, as deformações são pequenas. Neste limite a macromolécula, praticamente, permanece

no estado de equilíbrio randômico. Assim, espera-se uma resposta linear em um único módulo fundamental que oscila com a mesma frequência de excitação  $\tilde{\omega}/2\pi = 1$ .

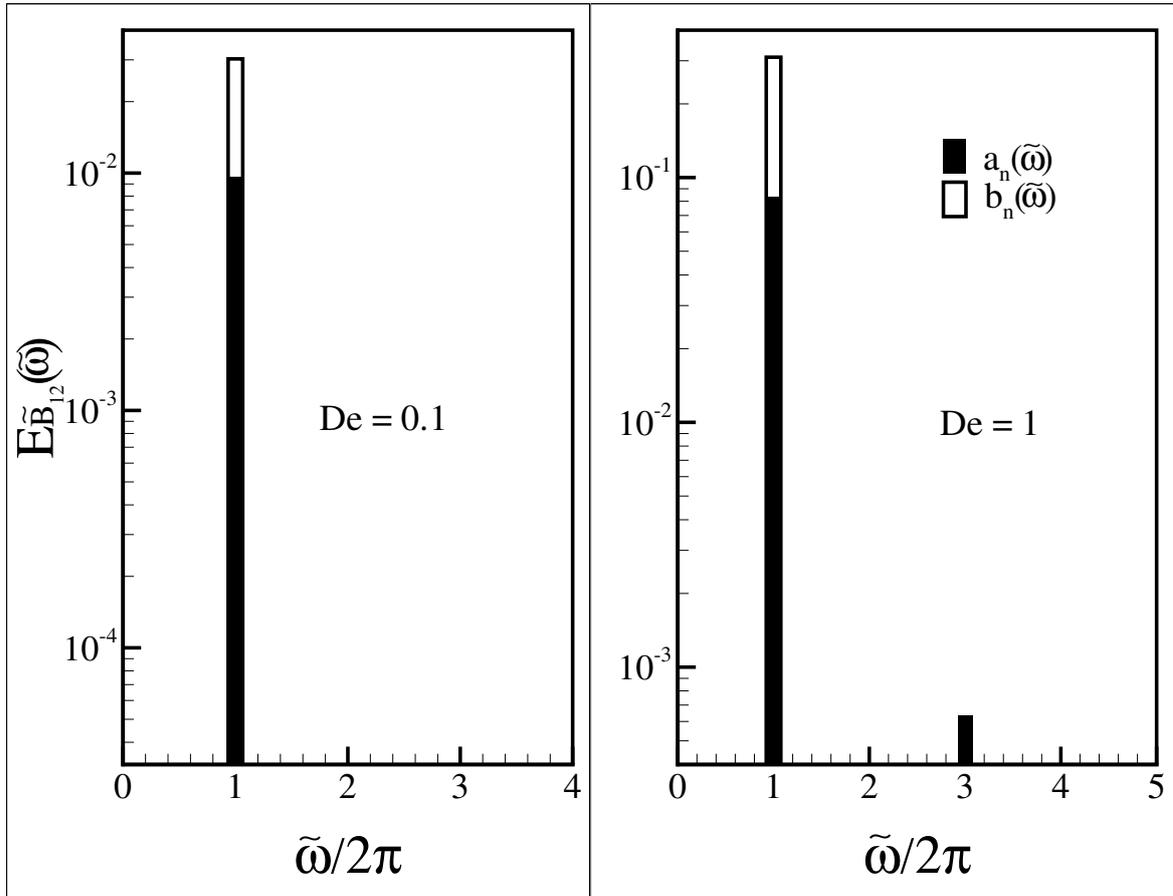


Figura 6.17: Espectro de potência de  $\tilde{B}_{12}$ , mostrando os coeficientes de Fourier  $a_n(\tilde{\omega})$  e  $b_n(\tilde{\omega})$ , para  $De = 0.1, 1$ ,  $L = 80$  e  $\tilde{\omega} = 2\pi$ .

No caso de  $De = 1$ , a macromolécula sofre uma deformação mais intensa e as características viscoelásticas não lineares do escoamento começam a dominar o comportamento reológico do fluido, portanto outros modos ou harmônicos nos quais as moléculas respondem começam a ser visíveis, como mostra a figura (6.17). Assim tendo um escoamento levemente mais pronunciado sobre as macromoléculas, como o caso de  $De = 1$ , outro harmônico em  $\tilde{\omega} = 6\pi$  surge. Este segundo harmônico apesar de ter uma amplitude muito pequena quando comparado ao harmônico principal ou fundamental, indica o início de uma resposta em frequência não linear das macromoléculas do polímero a uma excitação harmônica simples de deformação ou taxa de deformação.

Quando aumenta-se o número de Deborah,  $De$ , as macromoléculas apresentam uma configuração ainda mais estirada o que conseqüentemente produz uma anisotropia no escoamento. É visto que enquanto o escoamento aplicado oscila na frequência  $\tilde{\omega} = 2\pi$ , para  $De = 10$  (ver figura 6.18), a macromolécula sofre deformações elevadas,

armazenando energia elástica, como consequência da resistência à deformação inerente a sua constituição. Essa forma de energia armazenada é distribuída em outros modos do movimento de oscilação e relaxação da macromolécula.

Observa-se que para o escoamento com  $De = 10$  mostrado na figura (6.18) o movimento transiente de um líquido elástico começa a apresentar outros graus de liberdade vibracionais (em  $10\pi$  e  $14\pi$ ) caracterizando um espectro discreto e um aumento na complexidade na resposta do fluido. Conforme mencionado em condições de altos números de Deborah a macromolécula sai da configuração de equilíbrio randômico, respondendo de forma ainda mais complexa e uma série de harmônicos podem ser identificados. Vale notar que o harmônico fundamental é ainda dominante quando comparado com os outros harmônicos.

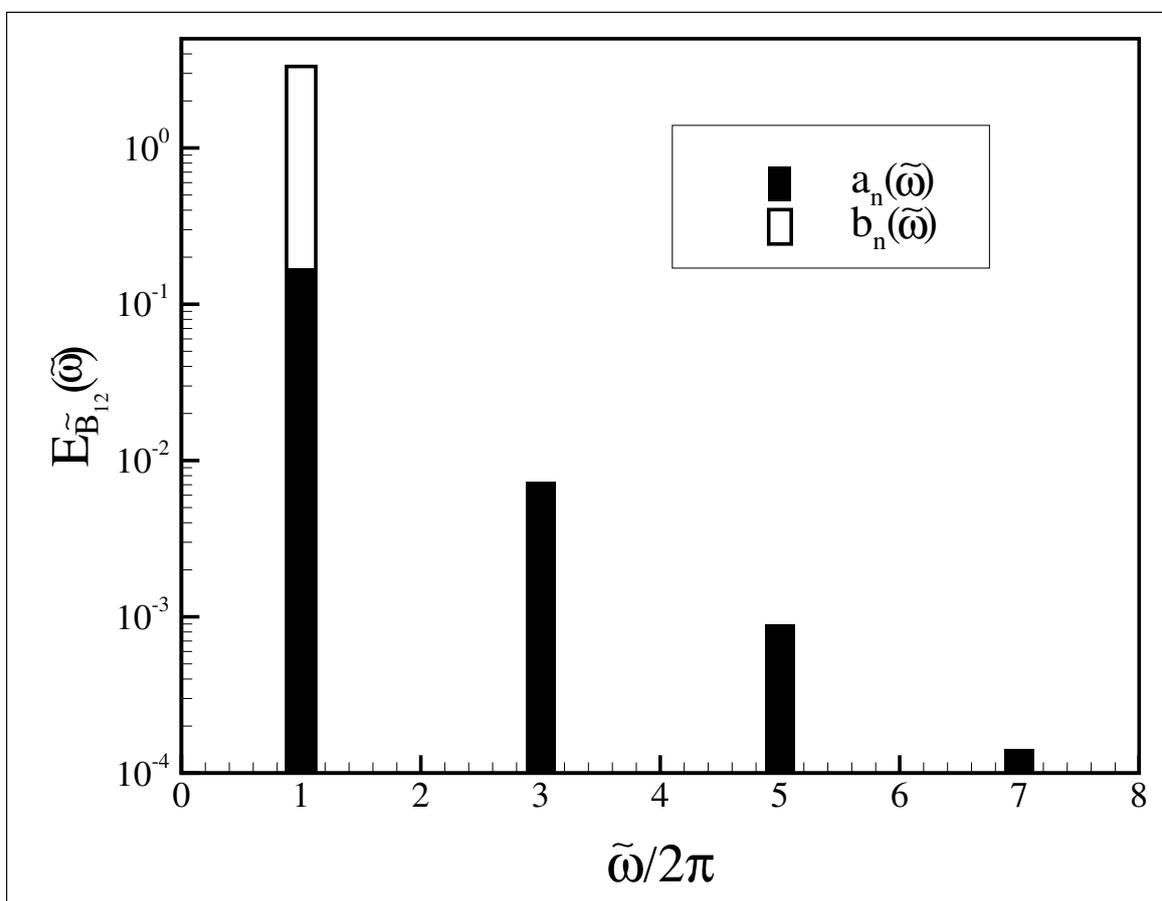


Figura 6.18: Espectro de potência da série temporal  $\tilde{B}_{12}$ , mostrando os coeficientes de Fourier  $a_n(\tilde{\omega})$  e  $b_n(\tilde{\omega})$ , para  $De = 10$ ,  $L = 80$  e  $\tilde{\omega} = 2\pi$ .

Aplicando-se agora um escoamento intenso o suficiente para produzir estiramento na macromolécula até seu limite máximo, como é o caso quando considera-se  $De = 150$ , respostas ainda muito mais complexas poderão ser vistas em termos dos muitos outros modos oscilatórios com os quais o polímero responde. As figuras (6.19) e (6.20)

mostram os coeficientes de Fourier  $a_n(\tilde{\omega})$  e  $b_n(\tilde{\omega})$  para essas condições de deformação extrema do polímero em cisalhamento oscilatório. Os resultados indicam que existe um aumento significativo no número de modos nos quais a macromolécula oscila, caracterizando assim um comportamento do fluido fortemente não linear e anisotrópico. Nota-se inclusive a possibilidade de harmônicos com valores negativos. Ressalta-se que os primeiros harmônicos são dominantes, contendo grande parte da energia de oscilação das macromoléculas.

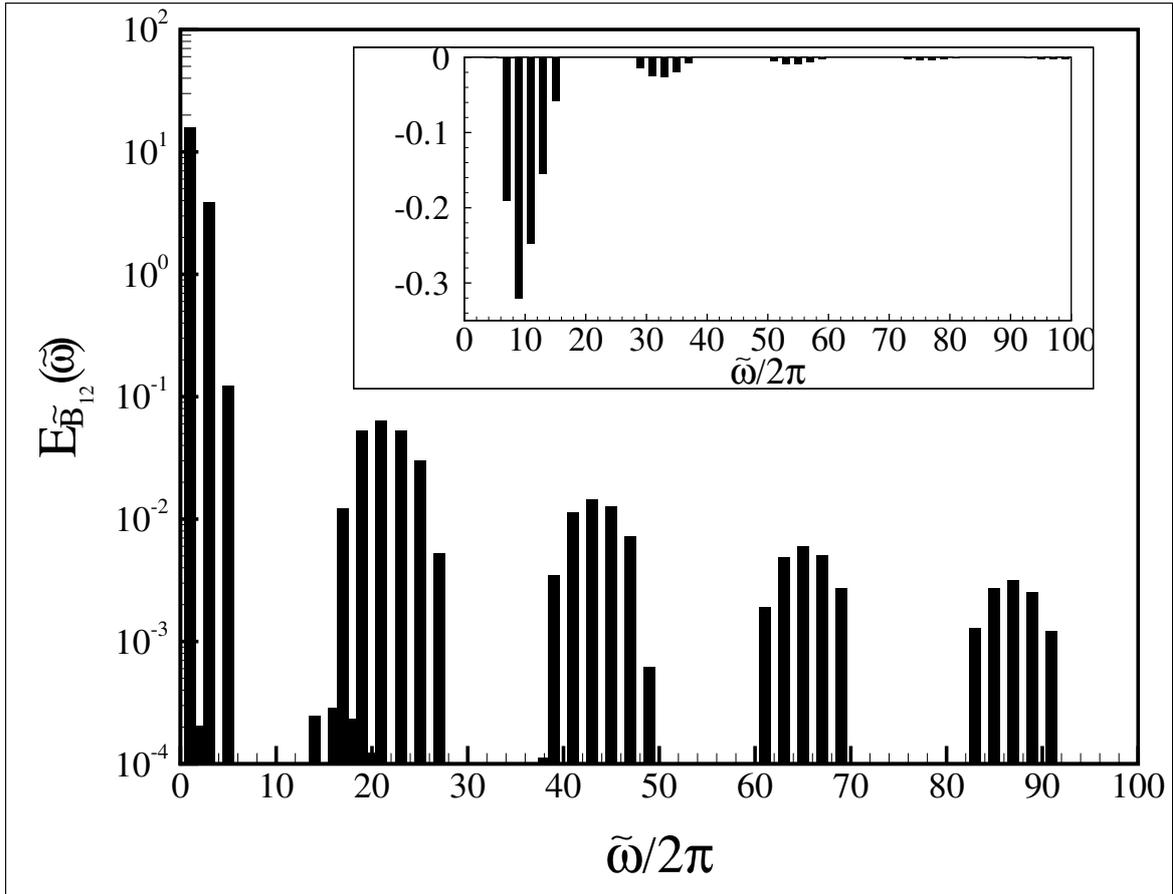


Figura 6.19: Espectro de potência de  $\tilde{B}_{12}$ , mostrando os coeficientes de Fourier  $a_n(\tilde{\omega})$ , para  $De = 150$ ,  $L = 80$  e  $\tilde{\omega} = 2\pi$ . O encarte da figura mostra modos vibracionais com amplitude negativa.

É importante notar que as distribuições de modos de oscilação mostradas nas figuras (6.19) e (6.20) tendem para um espectro de potência aproximadamente contínuo quando comparado aos resultados discutidos e mostrados na figura (6.18).

Como complemento aos resultados da análise espectral de  $\tilde{B}_{12}$ , mostram-se também nas figuras (6.21) e (6.22) os coeficientes de Fourier  $a_n(\tilde{\omega})$  e  $b_n(\tilde{\omega})$ , associados à série temporal do sinal da tensão de cisalhamento  $\tilde{\sigma}_{12}$  para  $De = 150$ . É visto que a tensão de cisalhamento, como a resposta de  $\tilde{B}_{12}$ , apresenta um espectro de potência com diversos modos de oscilação como consequência do armazenamento de energia enquanto

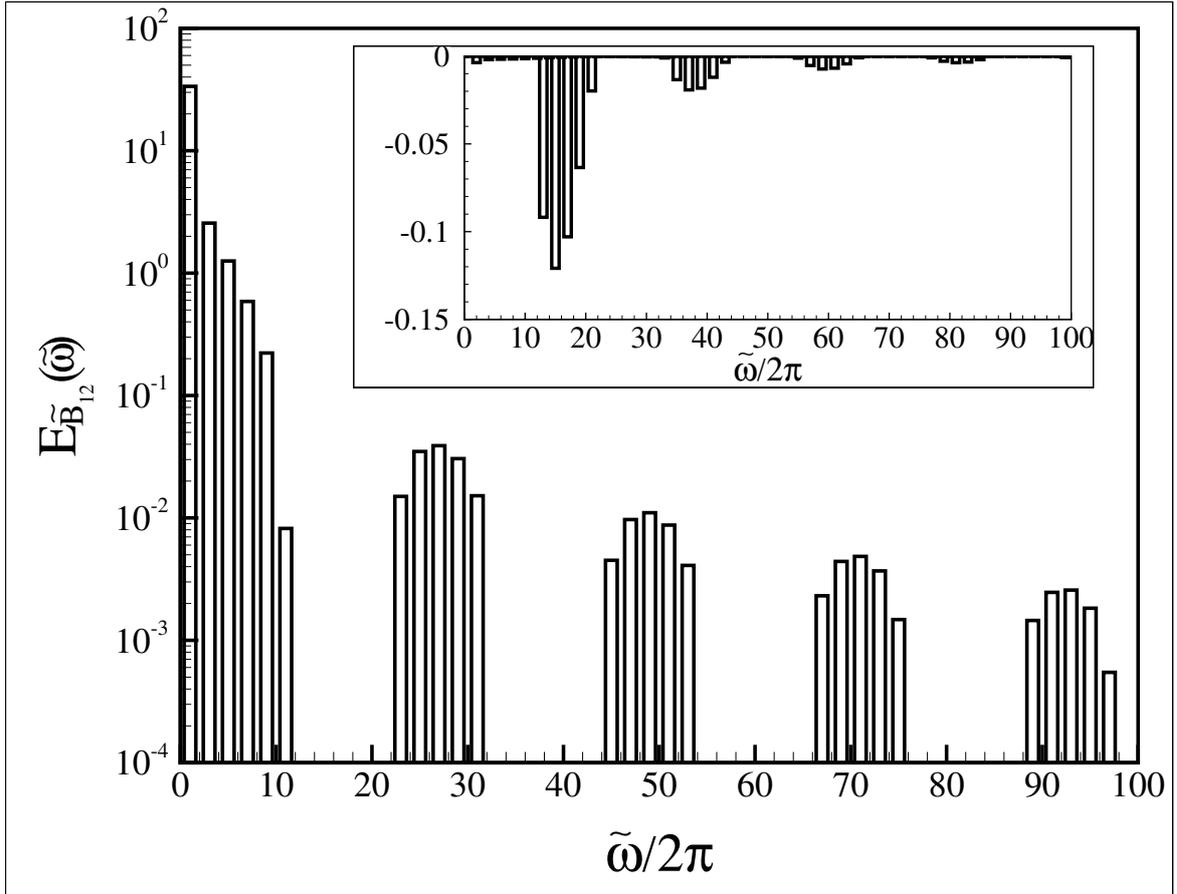


Figura 6.20: Espectro de potência de  $\tilde{B}_{12}$ , mostrando os coeficientes de Fourier  $b_n(\tilde{\omega})$ , para  $De = 150$ ,  $L = 80$  e  $\tilde{\omega} = 2\pi$ . O encarte da figura mostra modos vibracionais com amplitude negativa.

a macromolécula deforma e relaxa. Novamente os coeficientes têm valores tanto positivos como negativos, embora muitos dos negativos apresentando amplitudes muito pequenas. A energia do movimento está concentrada nos modos de frequências mais baixas. Nota-se também a tendência do espectro tornar-se contínuo à medida que o número de graus de liberdade vibracionais aumentam com o número de Deborah.

Em adição, as figuras (6.23) e (6.24), apresentam também os espectros de potência em termos dos coeficientes de Fourier para a primeira diferença de tensões normais  $N_1$  para  $De = 150$ . A primeira diferença de tensões normais  $N_1$  é de fato uma medida da anisotropia das tensões elásticas e sempre um efeito não linear na resposta de um líquido elástico. Para o regime viscoelástico linear, em que apenas pequenas deformações estão envolvidas, constata-se que  $N_1 \approx 0$ .

Para  $De = 150$ , os resultados nas figuras (6.23) e (6.24) mostram a resposta reológica do fluido em termos de  $N_1$ . Da mesma maneira que a tensão de cisalhamento  $\tilde{\sigma}_{12}$ , a diferença de tensões normal  $N_1$  também apresenta um espectro de potência em que a

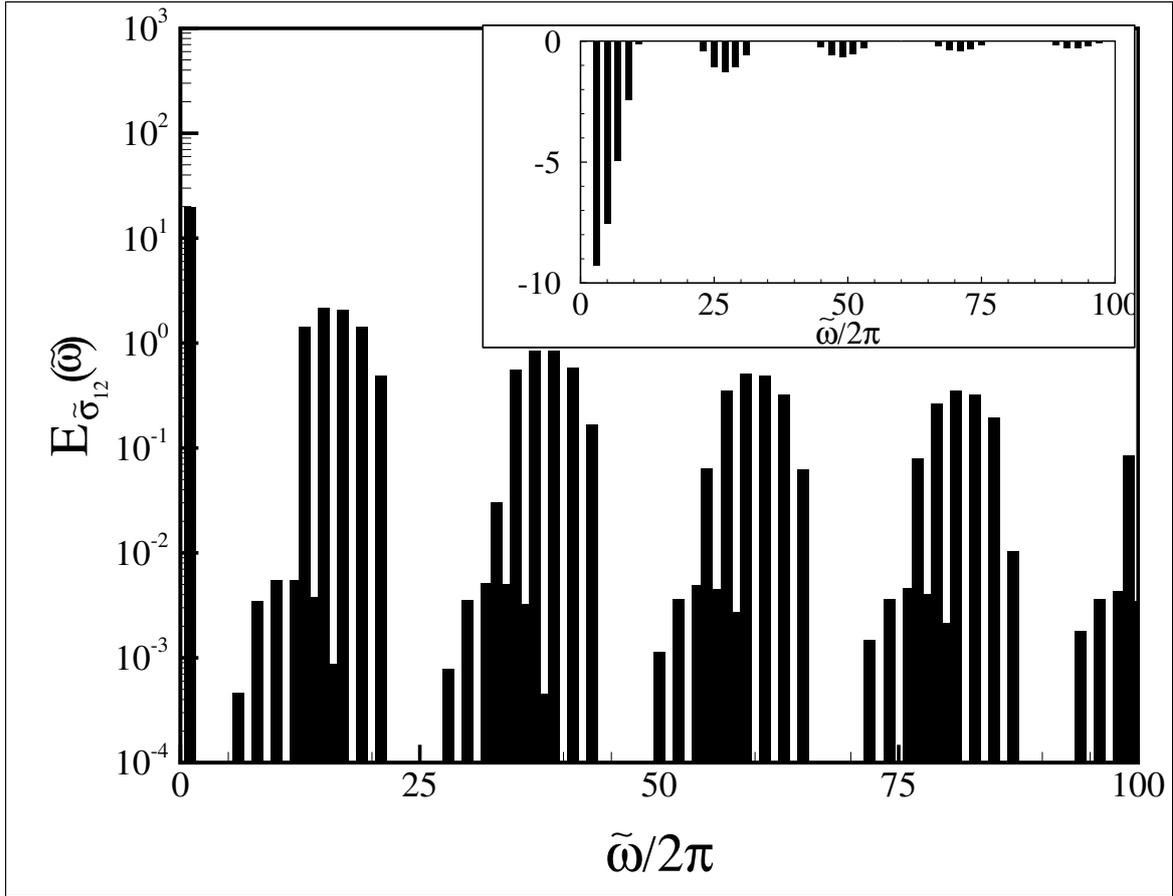


Figura 6.21: Espectro de potência de  $\tilde{\sigma}_{12}$ , mostrando os coeficientes de Fourier  $a_n(\tilde{\omega})$ , para um caso fortemente não linear correspondendo a  $De = 150$ ,  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 2\pi$ .

energia, associada a  $N_1$ , está distribuída por vários modos vibracionais do movimento. Vale observar que neste regime de altos Deborah os efeitos elásticos não lineares devidos a  $N_1$  apresentam uma distribuição de energia praticamente uniforme em todas as frequências, com amplitudes em média cerca de  $10^3$  maiores do que as associadas a  $\tilde{\sigma}_{12}$ . Este resultado indica que nesse regime de escoamento a anisotropia produzida pelo estiramento das macromoléculas, intimamente relacionadas com a diferença de tensões normais  $N_1$ , é o fator preponderante na resposta reológica de um líquido elástico.

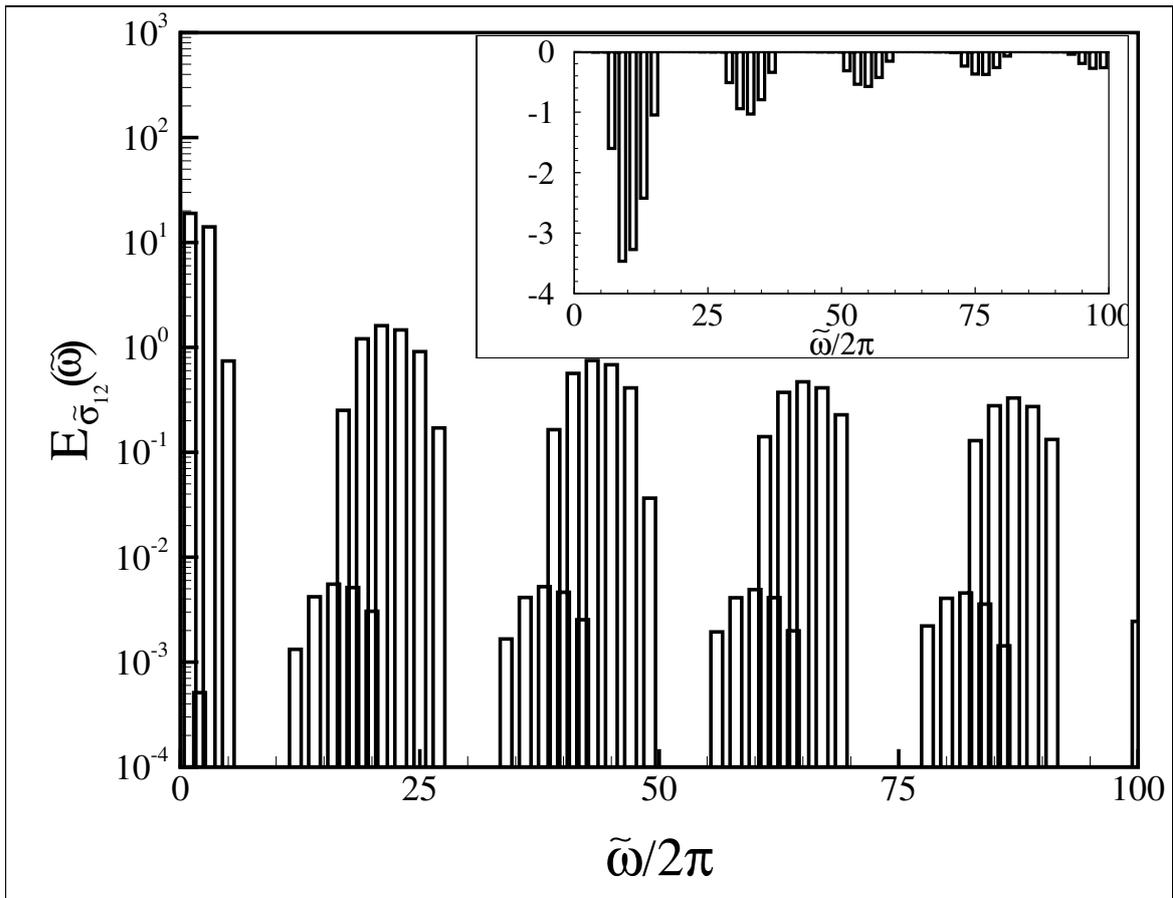


Figura 6.22: Espectro de potência de  $\tilde{\sigma}_{12}$ , mostrando os coeficientes de Fourier  $b_n(\tilde{\omega})$ , para um caso fortemente não linear correspondendo a  $De = 150$ ,  $L = 80$ ,  $\phi = 300$  ppm e  $\tilde{\omega} = 2\pi$ .

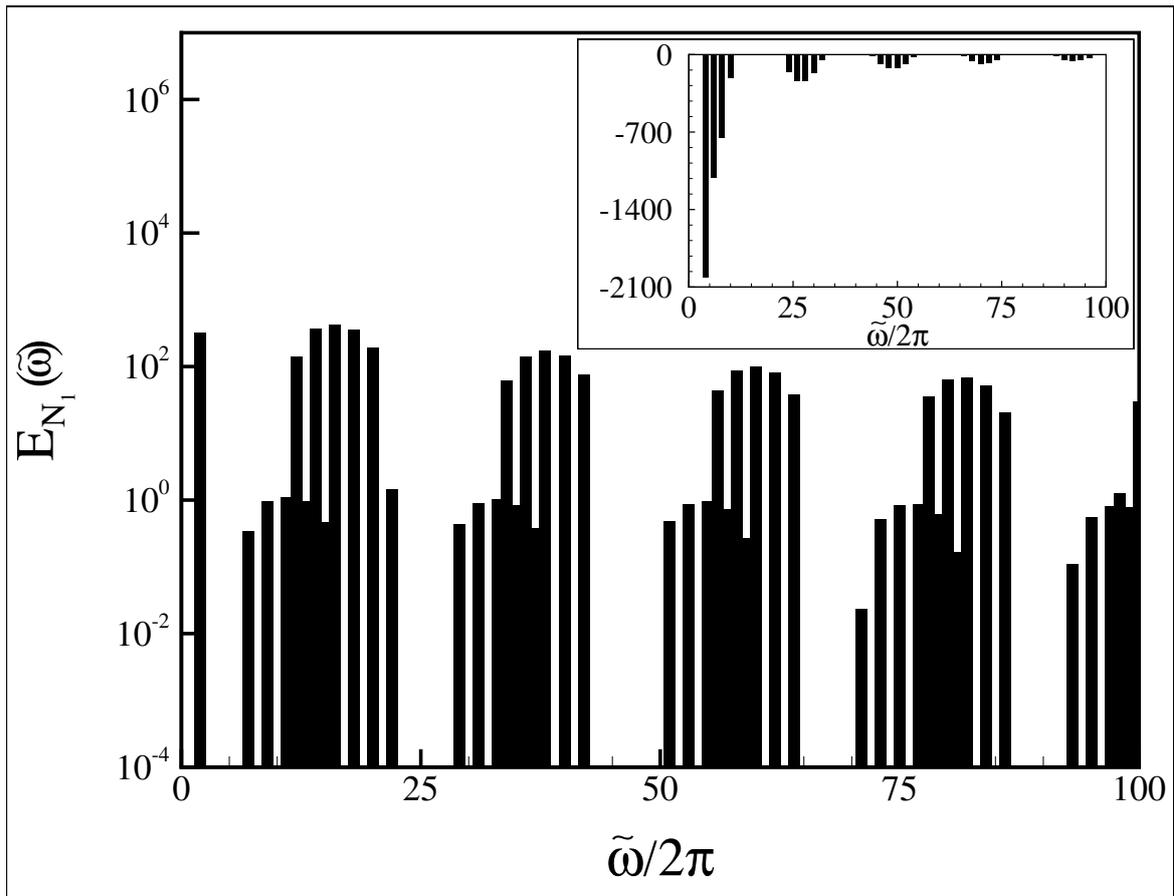


Figura 6.23: Espectro de potência de  $N_1$ , mostrando os coeficientes de Fourier  $a_n(\tilde{\omega})$ , para um caso fortemente não linear correspondendo a  $De = 150$ ,  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 2\pi$ . O encarte da figura representa modos vibracionais negativos.

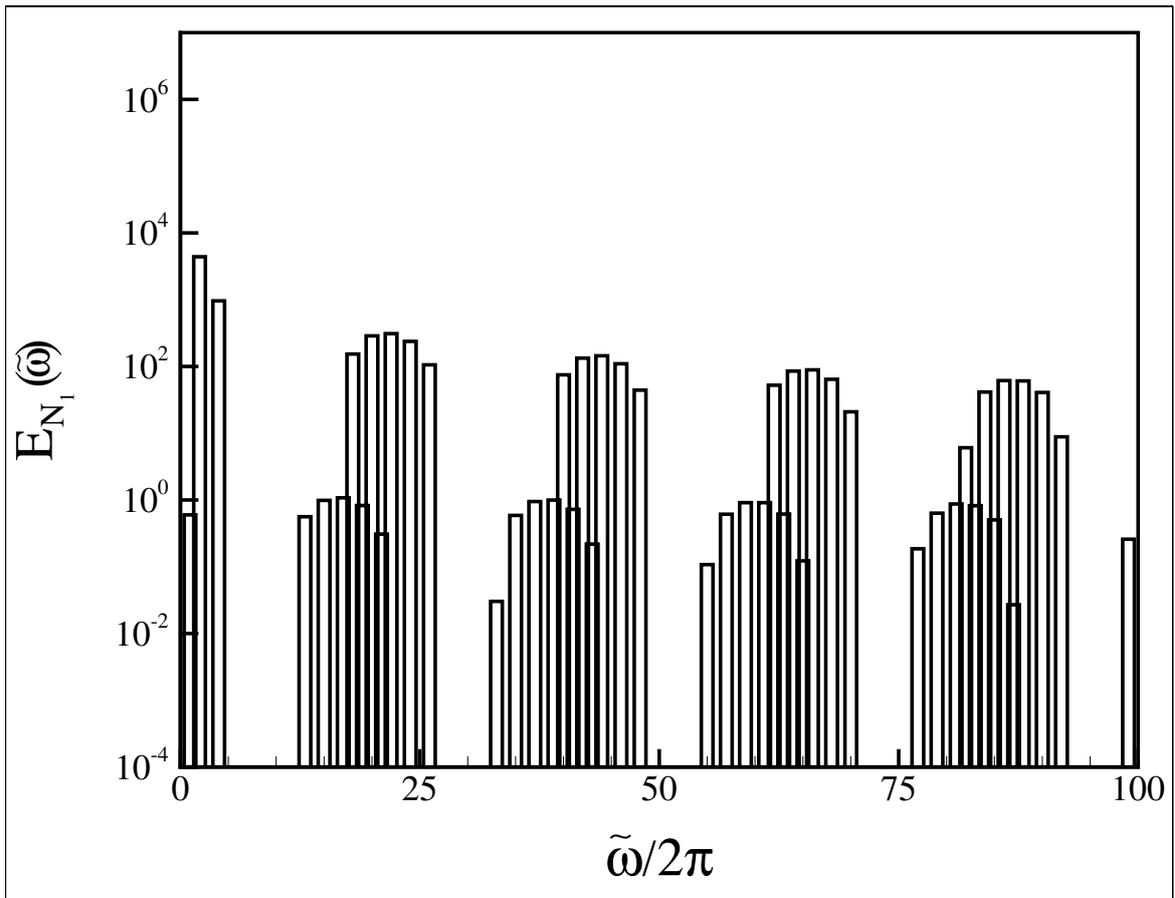


Figura 6.24: Espectro de potência de  $N_1$ , mostrando os coeficientes de Fourier  $b_n(\tilde{\omega})$ , para um caso fortemente não linear correspondendo a  $De = 150$ ,  $L = 80$ ,  $\phi = 300$  ppm e  $\tilde{\omega} = 2\pi$ .

### 6.2.2 Módulos viscoelásticos do fluido

Com o objetivo de se investigar as características viscoelásticas de um polímero, apresenta-se no início dessa seção um estudo dos coeficientes associados com a tensão de cisalhamento no domínio da frequência em fase e fora da fase com a excitação  $\tilde{\gamma}$ . Estes coeficientes são conhecidos como funções viscoelásticas do material, os quais no caso linear ou seja no regime de pequenas deformações, podem ser calculadas por meio de uma expressão analítica, mostrando uma dependência apenas da frequência  $\tilde{\omega}$ , conforme visto na seção §(4.4.1). Por outro lado, aumentando-se a intensidade do escoamento, envolvendo configurações de maiores deformações do polímero, as funções viscoelásticas passam a depender também da amplitude de deformação  $\tilde{\gamma}_0$ . Os referidos coeficientes  $\eta'$  e  $\eta''$  são denotados, respectivamente, como módulos de dissipação viscoso e armazenamento de energia.

As figuras (6.25) e (6.26), mostram as funções viscométricas  $\eta'$  e  $\eta''$  em função da frequência de excitação para diferentes amplitudes de deformação  $\tilde{\gamma}_0$ . Variando-se a frequência de excitação  $\tilde{\omega}$  numa faixa entre  $\tilde{\omega}/2\pi = 8.0 \times 10^{-3}$  e  $\tilde{\omega}/2\pi = 10^2$ . Dessa forma, aplica-se a FFT ao sinal temporal de tensão de cisalhamento em questão e obtém-se o espectro de potência do mesmo. Em seguida toma-se o valor do coeficiente de Fourier,  $a_n$  e  $b_n$ , para a frequência fundamental (frequência de excitação) e para cada um dos valores da faixa de frequência de excitação obtém-se um ponto da curva. Dessa maneira é possível examinar a resposta em frequência do fluido em termos dos coeficientes de Fourier da tensão de cisalhamento para uma ampla faixa de frequência. Na figura (6.25) apresenta-se a função viscoelástica  $\eta'$  (módulo viscoso) em fase com a taxa de deformação cisalhante. Esta função tem propriedades dissipativas, mostrando um comportamento equivalente ao “shear thinning” por diminuir com o aumento da frequência  $\tilde{\omega}$ , mesmo em regime viscoelástico linear. É visto também que o fluido tem um comportamento Newtoniano em baixas e altas frequências, com característica puramente viscosa. Nota-se, no entanto, que para grandes amplitudes de deformação e frequências moderadas tem-se um regime viscoelástico não linear em que efeitos viscosos e elásticos estão presentes no fluido com intensidade equivalente. Conclui-se portanto que num regime de viscoelasticidade não linear  $\eta'$  e  $\eta''$ , além de serem uma função da frequência, dependem também da amplitude de deformação  $\tilde{\gamma}_0$ .

A figura (6.26) mostra o comportamento do módulo elástico  $\eta''$  para diferentes amplitudes de deformação  $\tilde{\gamma}_0$ . Observa-se que em contraste com a curva simétrica correspondente ao regime viscoelástico linear, à medida que efeitos não lineares são incorporados ao fluido, pelo aumento de  $\tilde{\gamma}_0$ , o ponto de máximo é distorcido para a esquerda, que-

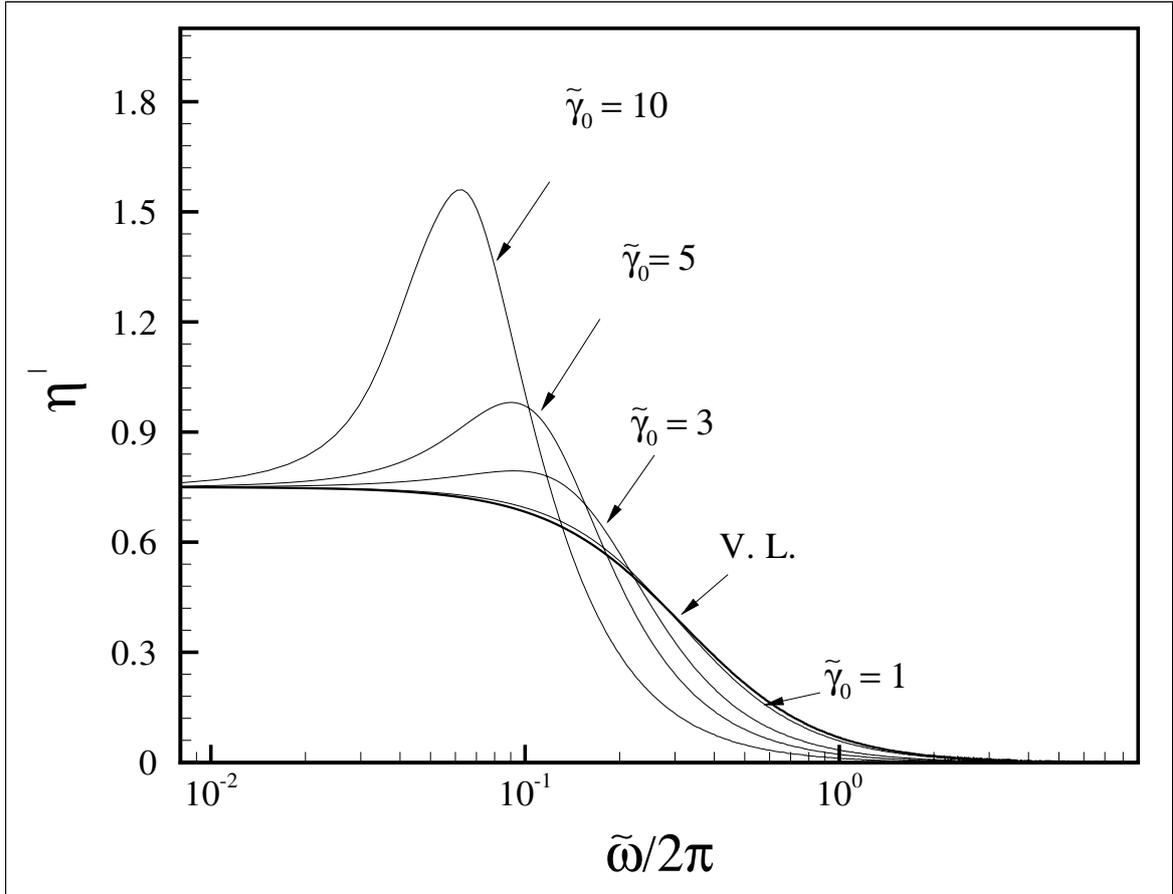


Figura 6.25: Resultados numéricos do módulo viscoso adimensional em função da frequência adimensional para diferentes  $\tilde{\gamma}_0$ . Com  $L = 80$ ,  $\phi = 300$  ppm

brando a simetria e linearidade da resposta elástica, e a amplitude máxima de  $\eta''$  chega a atingir um valor 6 vezes maior do que o valor associado ao regime viscoelástico linear. Verifica-se, no entanto, que em baixas e altas frequências o mecanismo de armazenamento de energia por efeitos elásticos é inexistente e o fluido possui apenas características viscosas.

As figuras (6.27) e (6.28) mostram a variação dos pontos máximos das curvas dos módulos viscoelásticos  $\eta'$  e  $\eta''$ , respectivamente, referentes aos gráficos (6.25) e (6.26), em função da amplitude de deformação imposta  $\tilde{\gamma}_0$ . Estes gráficos podem ser usados para se determinar a amplitude de deformação que deveria ser aplicada ao fluido para ocorrer uma transição de um regime viscoelástico linear para um regime não linear. Para pequenas deformações ( $\tilde{\gamma}_0 \rightarrow 0$ ) a dependência dos módulos viscoelásticos é função apenas da frequência  $\tilde{\omega}$ . Uma vez aplicados esforços de maiores amplitudes de deformação, quando  $\tilde{\gamma}_0 \sim 10$ , observa-se uma forte dependência de  $\eta'_{max}$  e  $\eta''_{max}$  com aumento da amplitude de deformação, caracterizando um regime fortemente não linear de viscoelasticidade. Cabe informar que a curva que passa sobre os pontos, obtidos

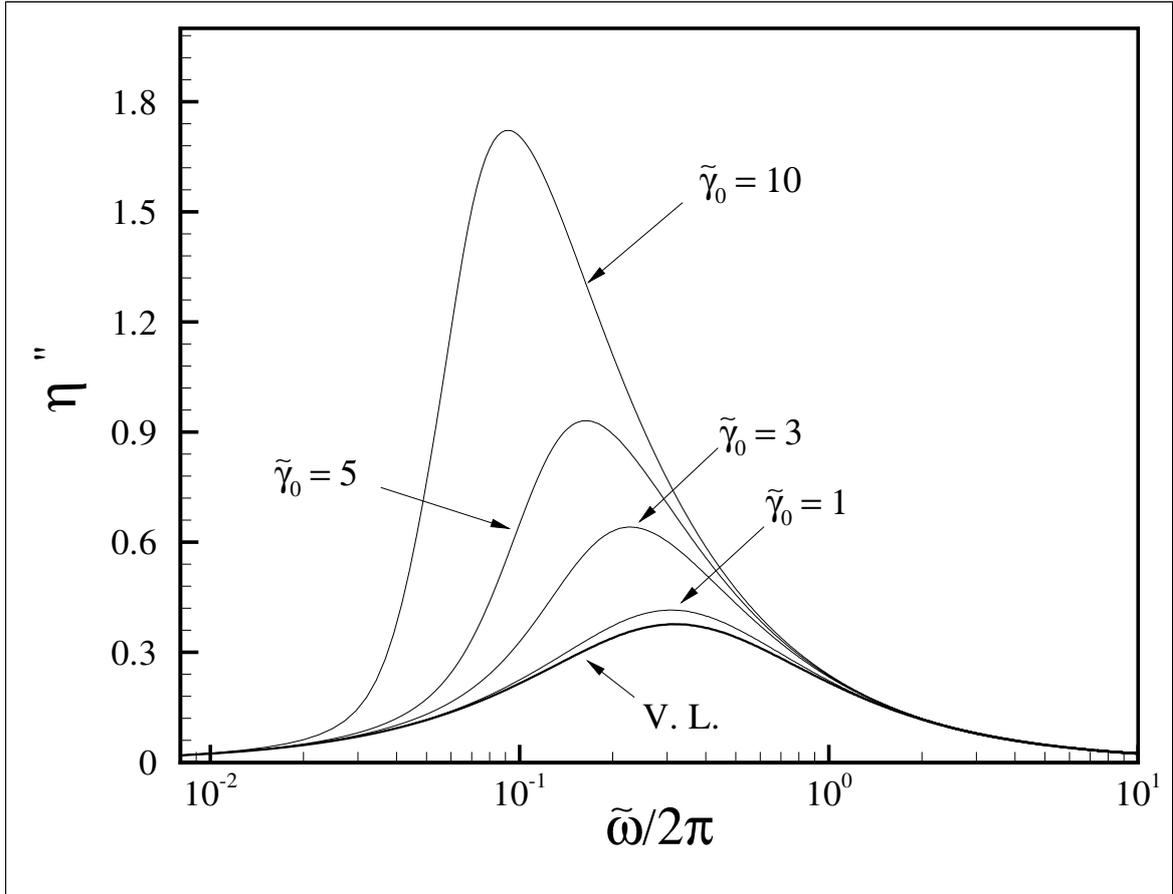


Figura 6.26: Módulo elástico  $\eta''$  em função da frequência para diferentes  $\tilde{\gamma}_0$ ; para  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$

numericamente, é resultado de um ajuste polinomial para descrever a tendência dos pontos máximos dos módulos viscoelásticos em função da amplitude de deformação imposta.

Da mesma forma que foi investigado para a tensão de cisalhamento, podem-se mostrar os módulos associados a primeira diferença de tensões normais  $N_1$  em fase e fora de fase com a excitação imposta. Os resultados são mostrados nas figuras (6.29) e (6.30), termos de  $\beta'$  e  $\beta''$  em função da frequência para diferentes  $\tilde{\gamma}_0$ .

A figura (6.30) mostra no encarte os pontos de máxima amplitude de  $\beta''$  em função da deformação imposta  $\tilde{\gamma}_0$ . Estes pontos indicam que para pequenas deformações, os valores máximos de  $\beta''$  são aproximadamente nulos com  $\tilde{\gamma}_0 \rightarrow 0$ , já que esse comportamento corresponderia a um regime viscoelástico linear em que não existe diferença de tensões normais. Com o aumento de  $\tilde{\gamma}_0$ , o módulo elástico  $\beta''$  associado a  $N_1$  aumenta consideravelmente, chegando a um valor máximo com ordem de magnitude igual a unidade. Em regimes viscoelásticos não lineares com  $\tilde{\gamma}_0 = 10$ ,  $\beta''$  também apresenta

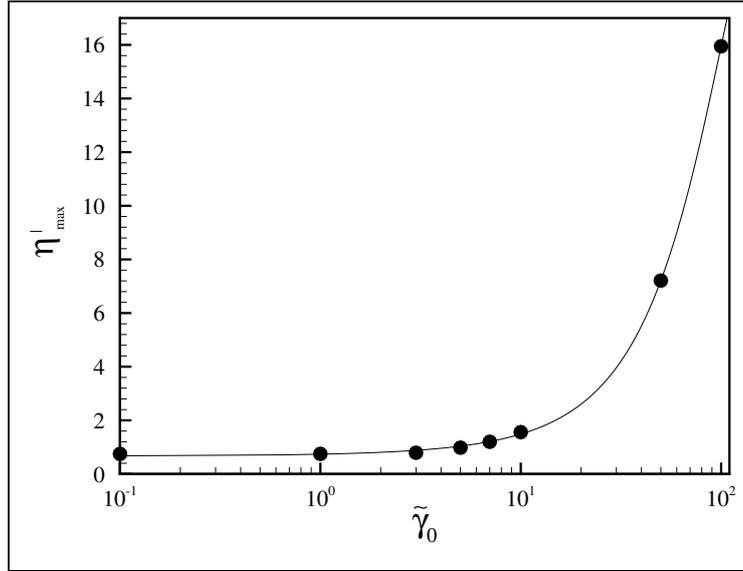


Figura 6.27: Amplitude máxima de  $\eta'$  em função da deformação adimensional  $\tilde{\gamma}_0$ , para  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$

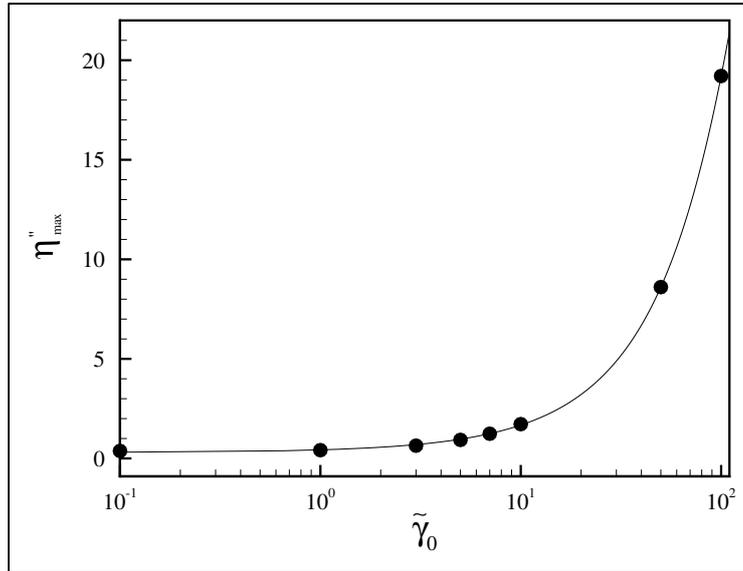


Figura 6.28: Amplitude máxima de  $\eta''$  em função da deformação adimensional  $\tilde{\gamma}_0$ , para  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$

uma rápida variação e uma forte dependência com  $\tilde{\gamma}_0 = 10$ .

Fica também evidente dos resultados das figuras (6.29) e (6.30) que em regimes de baixas e altas frequências os coeficientes tendem a se anular já que os mesmos estão associados com a primeira diferença de tensões  $N_1$ . Nota-se, no entanto, que para  $\tilde{\omega} \rightarrow 0$ , mas com valores  $\tilde{\gamma}_0 \sim 1$ , o modulo viscoso  $\beta'$  associado a  $N_1$  apresenta valores baixos, mas não nulos contribuindo para a dissipação viscosa do movimento. O modulo  $\beta''$ , por outro lado, é sempre nulo em baixas e altas frequências.

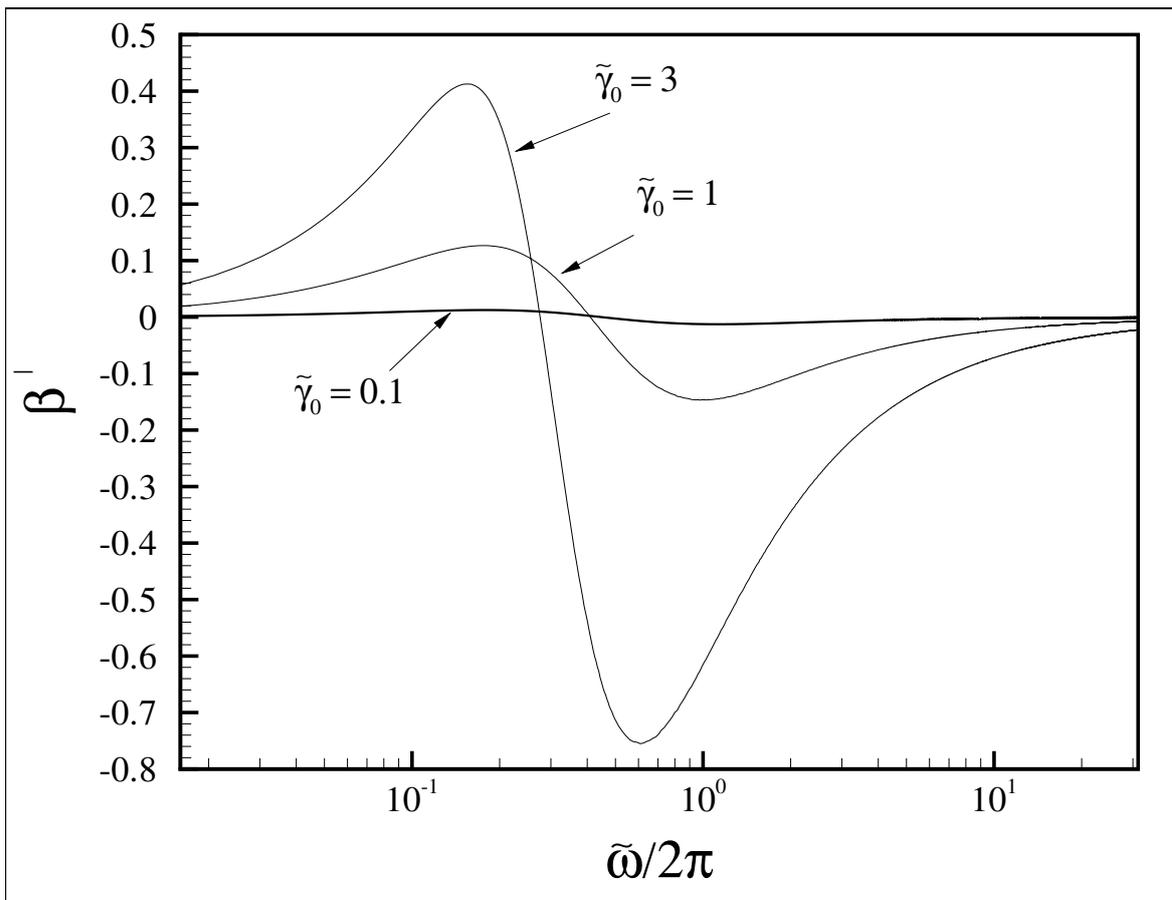


Figura 6.29: Módulo viscoso  $\beta'$  associado a  $N_1$  em função da frequência adimensional  $\tilde{\omega}/2\pi$  para diferentes  $\tilde{\gamma}_0$ ;  $L = 80$ ,  $\phi = 300$  ppm.

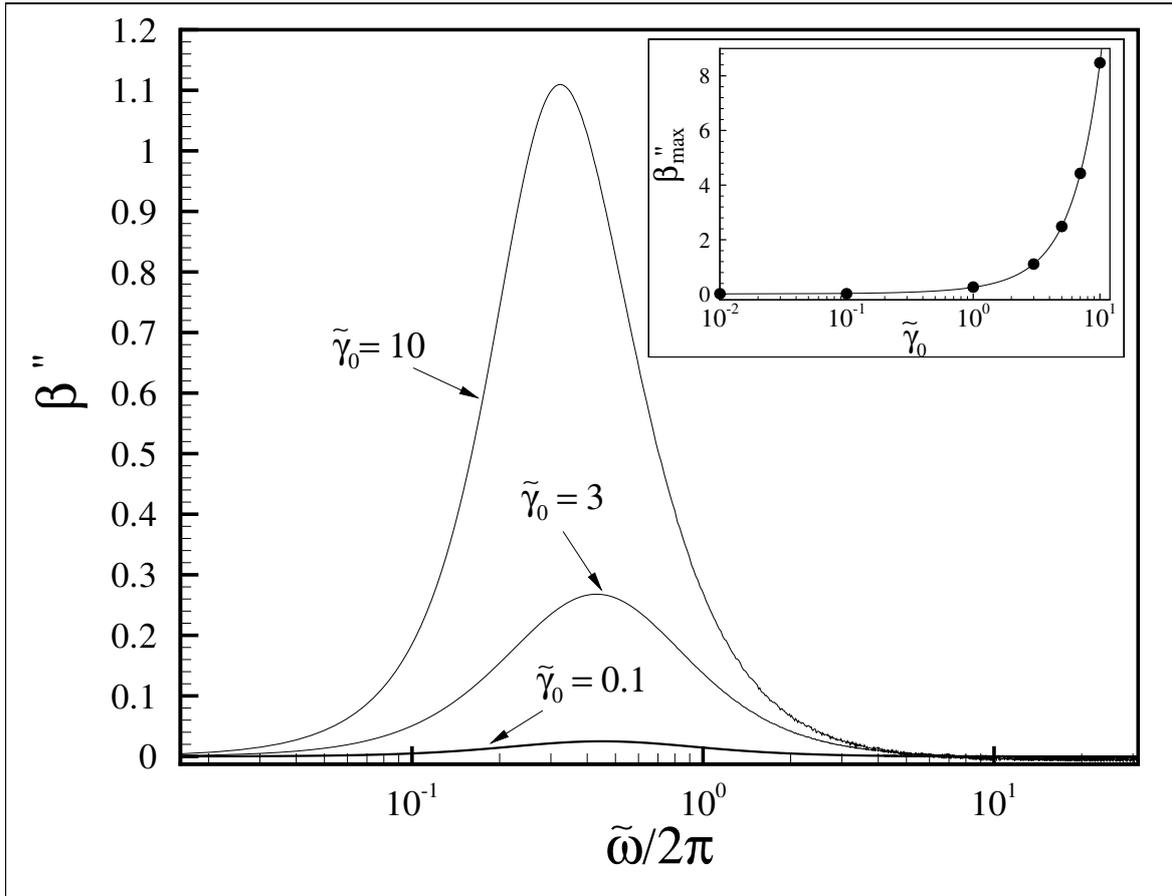


Figura 6.30: Módulo elástico  $\beta''$  associado a  $N_1$  em função da frequência adimensional  $\tilde{\omega}/2\pi$  para diferentes  $\tilde{\gamma}_0$ ;  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$ . O encarte mostra os valores de máxima amplitude em função de  $\tilde{\gamma}_0$ .

### 6.3 ESCOAMENTO EXTENSIONAL PERMANENTE

Nesta seção serão mostrados os resultados das simulações numéricas obtidos para o caso de um escoamento extensional uniaxial permanente, cujo perfil de velocidade é dado na sua forma dimensional, por:

$$\mathbf{u} = (\dot{\epsilon}x, -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}y - \frac{1}{2}\dot{\epsilon}z), \quad (6.9)$$

em que  $\dot{\epsilon}$  é a taxa de deformação extensional aplicada a solução polimérica. Devido ao fato de estar sempre explorando a resposta do fluido em termos adimensionais, a equação (6.9) é escrita na sua forma adimensional como segue:

$$\tilde{\mathbf{u}} = (\tilde{x}, -\frac{1}{2}\tilde{y} - \frac{1}{2}\tilde{z}), \quad (6.10)$$

É importante notar que a taxa extensional  $\dot{\epsilon}$  tendo dimensão  $1/T$  (inverso do tempo) a velocidade foi adimensionalizada usando a escala  $\dot{\epsilon}a$ . Com as abordagens anteriores a equação (6.10) combinada às equações (4.38) e (4.39) formam um sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares bem posto. Resolve-se esse sistema de equações e examinam-se resultados da resposta do fluido variando-se os parâmetros físicos adimensionais definidos na seção §(4.2).

#### 6.3.1 Configuração da macromolécula

Primeiramente apresentam-se resultados da configuração da macromolécula em função do tempo para uma excitação do fluido na forma do escoamento extensional permanente (6.10). A figura (6.31) mostra a evolução temporal da configuração da macromolécula em termos do quantidade  $R = tr(\tilde{\mathbf{B}})$ , que representa uma medida do estiramento da macromolécula. Os resultados são obtidos para diferentes  $De$ , com uma extensibilidade do polímero  $L = 80$  e a concentração volumétrica  $\phi = 200ppm$ . Para todos os valores de números de Deborah simulados, verifica-se que  $R$  atinge um patamar, correspondendo ao regime permanente da macromolécula associada àquela intensidade de escoamento extensional. No encarte da figura é mostrado o regime elástico no qual existe uma dependência evidente de  $R$  com  $De$ . Também nota-se que para  $De \geq 0.6$  um regime anisotrópico de configuração da macromolécula é alcançado e, conseqüentemente,  $R$  passa a ser independente do número de Deborah,  $De$ . Em adição, o encarte da

figura mostra que para valores pequenos de  $De$ , correspondentes a um regime elástico com baixa anisotropia, os valores de  $R$  são ainda pequenos ( $R \sim 1$ ) em consequência da baixa intensidade do escoamento aplicado. Em outras palavras pode-se dizer que a macromolécula não foi estirada o suficiente para produzir uma anisotropia no fluido ao longo da direção extensional. Num regime anisotrópico em que o escoamento deve ser mais intenso ( $De \sim 1$ ), nota-se um crescimento rápido de  $R$  a partir de um determinado tempo, caracterizando configurações altamente estiradas das macromoléculas.

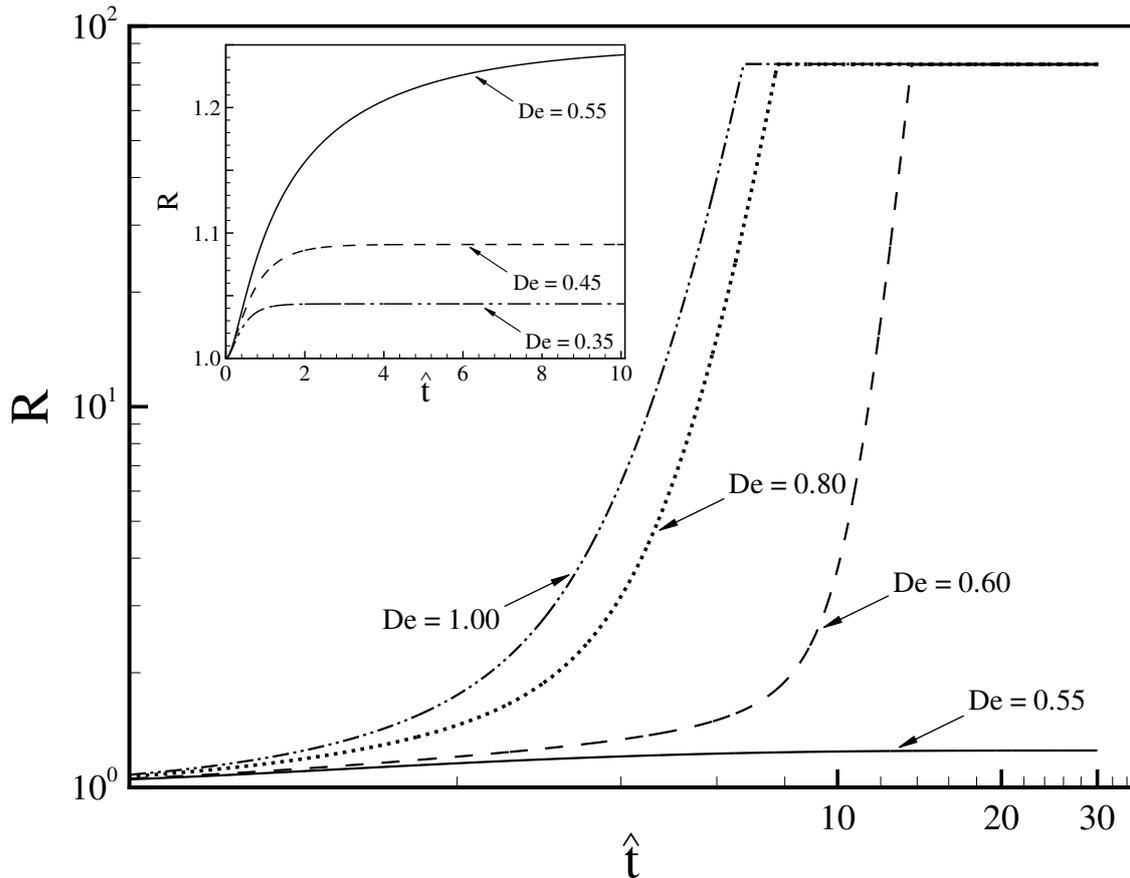


Figura 6.31: Comprimento da macromolécula,  $R = tr(\hat{\mathbf{B}})$  em função do tempo adimensional para  $De$  variando de 0.35 a 1; com  $L = 80$  e  $\phi = 200ppm$ . O encarte mostra o comportamento de  $R$  para o limite elástico aproximadamente isotrópico (escoamentos fracos).

Na figura (6.32) é mostrada a variação do comprimento de equilíbrio da macromolécula em função do número de Deborah,  $De$ . quando submetido a um escoamento extensional uniaxial permanente. Os valores neste caso da razão de aspecto ou extensionalidade da macromolécula e a concentração volumétrica, são respectivamente,  $L = 3.5$  e  $\phi = 200ppm$ . A curva mostrada na figura (6.32) indica uma transição entre o regime elástico isotrópico que é definido para  $De \leq 1$  e o regime anisotrópico da macromolécula que com  $De \sim 1$ , conforme discutido anteriormente. Para  $De < 1$ , o comprimento de equilíbrio  $R_\infty$  da macromolécula, apresenta valores  $R_\infty \approx 1$  em vista que, neste regime o efeito da mola elástica impede que o polímero sofra estiramentos consideráveis. Por

outro lado, para valores de Deborah acima da unidade, a taxa de extensão é grande o suficiente para que a macromolécula sofra maiores estiramentos sem que a mola elástica resista a essa deformação imposta pelo escoamento extensional aplicado. Assim, com o aumento do número de Deborah, o polímero sai de um regime aproximadamente elástico linear, em que  $f(R) \approx 1$ , para um regime anisotrópico. Conforme o escoamento vai tornando-se cada vez mais intenso, a extensão da macromolécula vai tornando-se limitada pela resistência incorporada no modelo de mola não linear dado pela equação (4.33). Conforme vai se atingindo o limite máximo de extensão das macromoléculas,  $R$  vai tendendo a valores cada vez mais próximos de  $L$ . Nesse sentido uma vez superado o limite elástico isotrópico, para  $De > 1$  argumenta-se que o mecanismo dominante no escoamento é a anisotropia produzida pelo estiramento das macromoléculas.

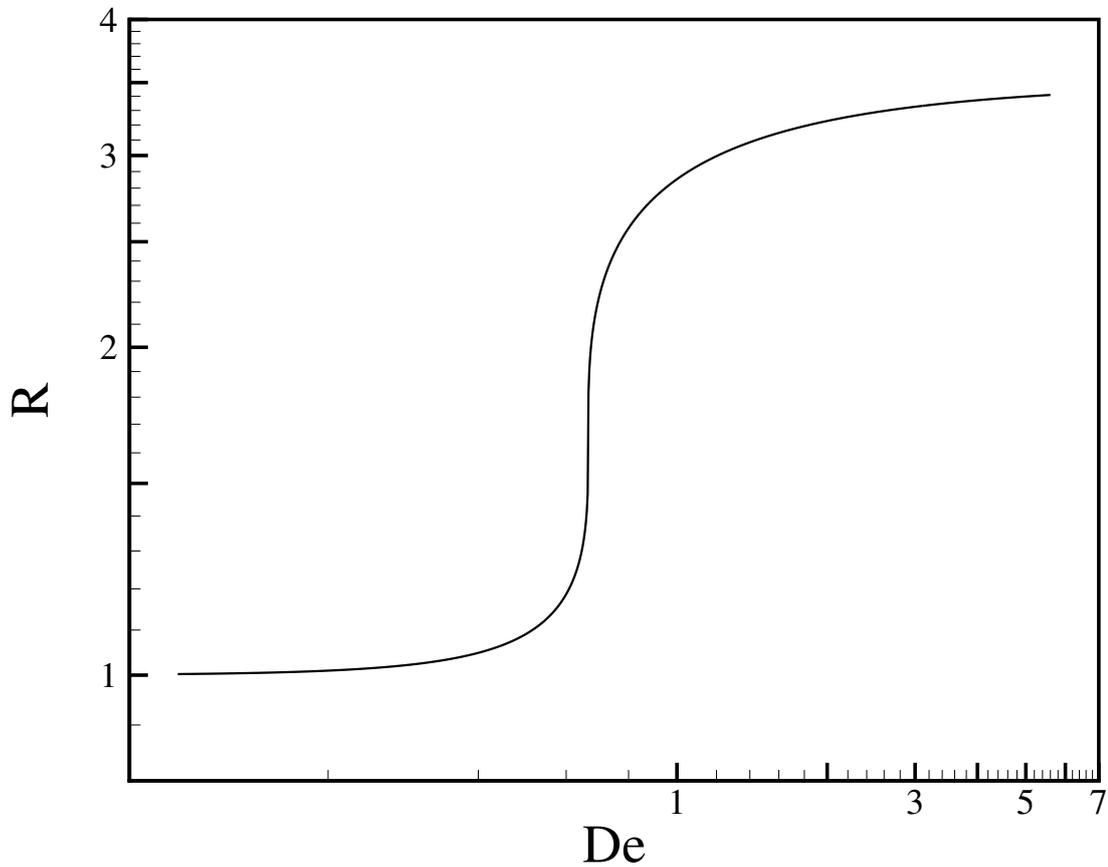


Figura 6.32: Solução permanente  $R_\infty$ , para o comprimento da macromolécula  $R = tr(\hat{\mathbf{B}})$  em função de  $De$  para  $L = 3.5$  e  $\phi = 200$  ppm.

### 6.3.2 Viscosidade extensional

A figura (6.33) apresenta a resposta reológica do fluido em termos da viscosidade extensional adimensional em função do tempo adimensional para um escoamento extensional permanente em questão, para diferentes valores de números de Deborah, com o parâmetro de extensionalidade do polímero  $L = 80$  e a concentração volumétrica

$\phi = 200ppm$ . É visto também que a viscosidade extensional atinge um patamar para todos os valores simulados de  $De$ , correspondendo ao regime permanente da reológica do fluido para as condições simuladas. No encarte da figura (6.33) o comportamento da viscosidade extensional para  $De$  correspondentes ao regime elástico isotrópico é destacado.

Os resultados indicam que para valores típicos da extensibilidade de um polímero de alto peso molecular  $L = 80$ , o valor máximo atingido no regime permanente da viscosidade extensional  $\hat{\mu}_e - \mu^*$ , é de aproximadamente  $10^6$  ordens de grandeza maiores do que no regime elástico isotrópico em que  $De \leq 0.55$ . Nota-se ainda que os valores obtidos para a viscosidade extensional para valores de  $De \leq 0.5$  são quase correspondentes ao valor newtoniano  $\mu^* \approx 1$ . Neste regime de  $De$  pequenos, o polímero não responde do ponto de vista reológico com uma tensão normal significativa porque as macromoléculas não apresentam deformações apreciáveis pelo escoamento. Vale destacar que o comportamento reológico do fluido neste regime é semelhante à predição analítica apresentada na seção §(4.4.2) do capítulo 4, em que a contribuição não Newtoniana para a viscosidade extensional foi estimada da ordem de  $O(\phi De)$  para  $R \sim 1 \ll L$  e  $\phi \ll 1$ . Isto comprova o fato que somente quando o polímero sofre maiores deformações e em condições de macromoléculas anisotrópicas os efeitos não-Newtonianos sobre a reológica do fluido são mais evidentes.

A figura (6.34) mostra o comportamento da viscosidade extensional em função de  $De$  para diferentes valores da extensibilidade do polímero  $L = 3.5, 15, 25, 35$  e uma concentração volumétrica,  $\phi = 200ppm$ . O resultado da integração numérica mostra que para  $De \leq 0.5$  a viscosidade extensional adimensional depende fortemente do número de Deborah  $De$ , sendo fracamente afetada por  $L$ . Na mesma figura o encarte mostra uma comparação entre resultado de viscosidade extensional obtidos na integração numérica e a solução assintótica dada pela equação (4.62). O intervalo de números de Deborah considerado no encarte foi  $[0, 0.15]$ . A linha tracejada é válida estritamente para  $De \rightarrow 0$ . Para  $De \sim 0.1$  a resposta reológica em regime elástico isotrópico da viscosidade extensional é descrito com boa acuracidade pela solução analítica dada pela equação (4.62). Cabe lembrar que de acordo com a solução analítica da viscosidade extensional no regime elástico, a ordem de dependência de  $\hat{\mu}_e$  é  $(3/8)\phi De$ . Entretanto, verifica-se que essa aproximação linear é estritamente válida para valores de  $De < 0.05$ . O desvio da aproximação elástica vista no encarte da figura (6.34) ao se incrementar os valores de  $De$  é uma consequência direta da transição para regimes no qual as macromoléculas já são significativamente estiradas pelo escoamento, o que

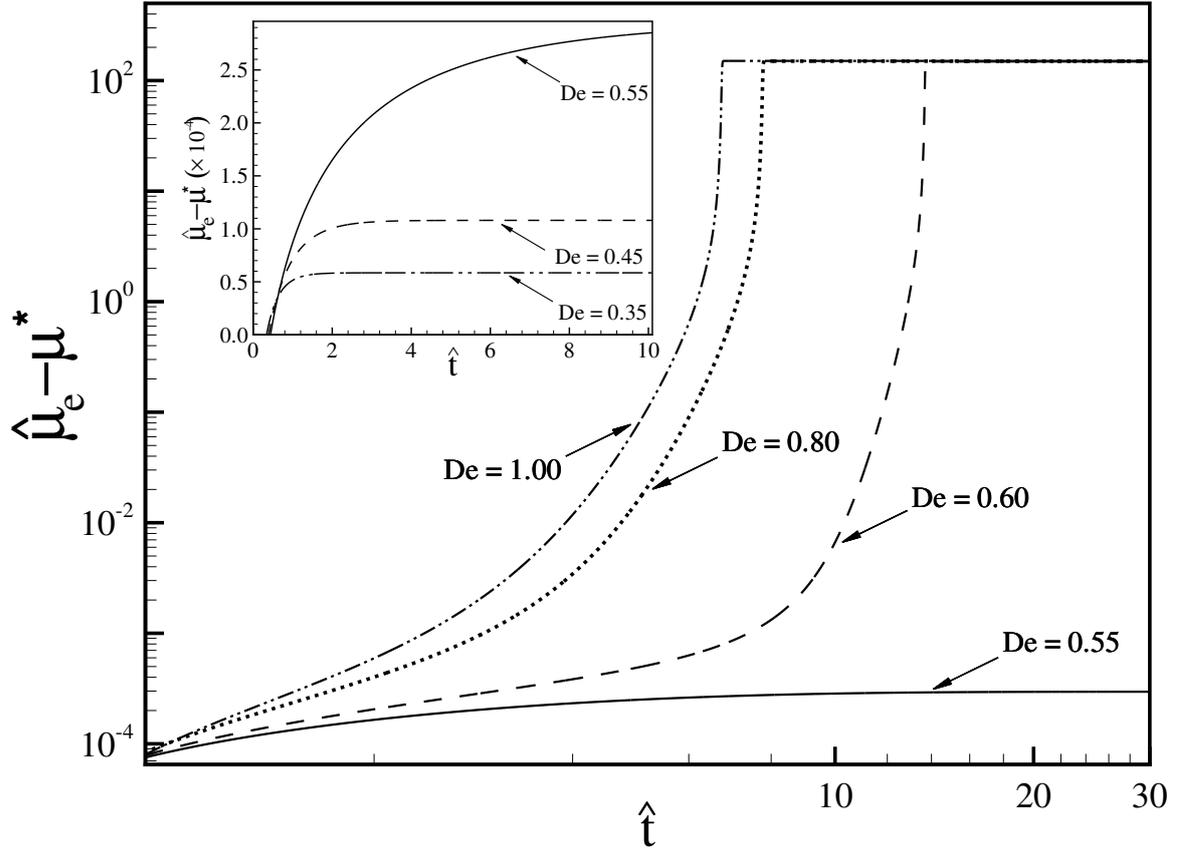


Figura 6.33: Viscosidade extensional adimensional relativa  $\hat{\mu}_e - \mu^*$  em função do tempo adimensional para Deborah variando de 0.35 a 1; com  $L = 80$  e  $\phi = 200ppm$ . O encarte mostra o comportamento da viscosidade extensional para o limite elástico isotrópico.

é visível quando  $D > 0.5$ . Uma vez que as macromoléculas do polímero sofrem estiramento capaz de produzir anisotropia no fluido, o comportamento do fluido muda completamente. Neste caso a anisotropia, que no regime elástico é uma contribuição praticamente inexistente, torna-se o mecanismo dominante do escoamento e as macromoléculas comportam-se como longas fibras rígidas que tendem a se alinhar com a direção de extensão do escoamento.

Na figura (6.34) também pode ser visto que para pequenos valores de  $L$ , o que corresponde a polímeros de baixo peso molecular, o regime anisotrópico é gradualmente alcançado, enquanto que para polímeros de alto peso molecular, a viscosidade extensional salta de valores  $O(1)$  para  $O(10^2)$ , isto para um valor típico de  $L = 50$ . A transição do escoamento para o regime anisotrópico é observado com  $De \approx 0.6$ , para todos os valores de  $L$  simulados. Neste regime a viscosidade extensional é independente do número de Deborah  $De$ , atingindo desta forma valores uniformes que dependem somente de  $L$  como foi mostrado anteriormente na equação assintótica (4.67). É importante ressaltar que o comportamento reológico do fluido em termos da viscosidade

extensional obtido pela simulação numérica apresenta uma boa concordância qualitativa com resultados experimentais feitos por Gupta, Nguyen e Sridhar (2000). Isto de certa forma vem validar que as correções de mola não linear e do arrasto viscoso no modelo microestrutural examinado o tornam bastante promissor para ser usado em outras aplicações de fluidos não Newtonianos.

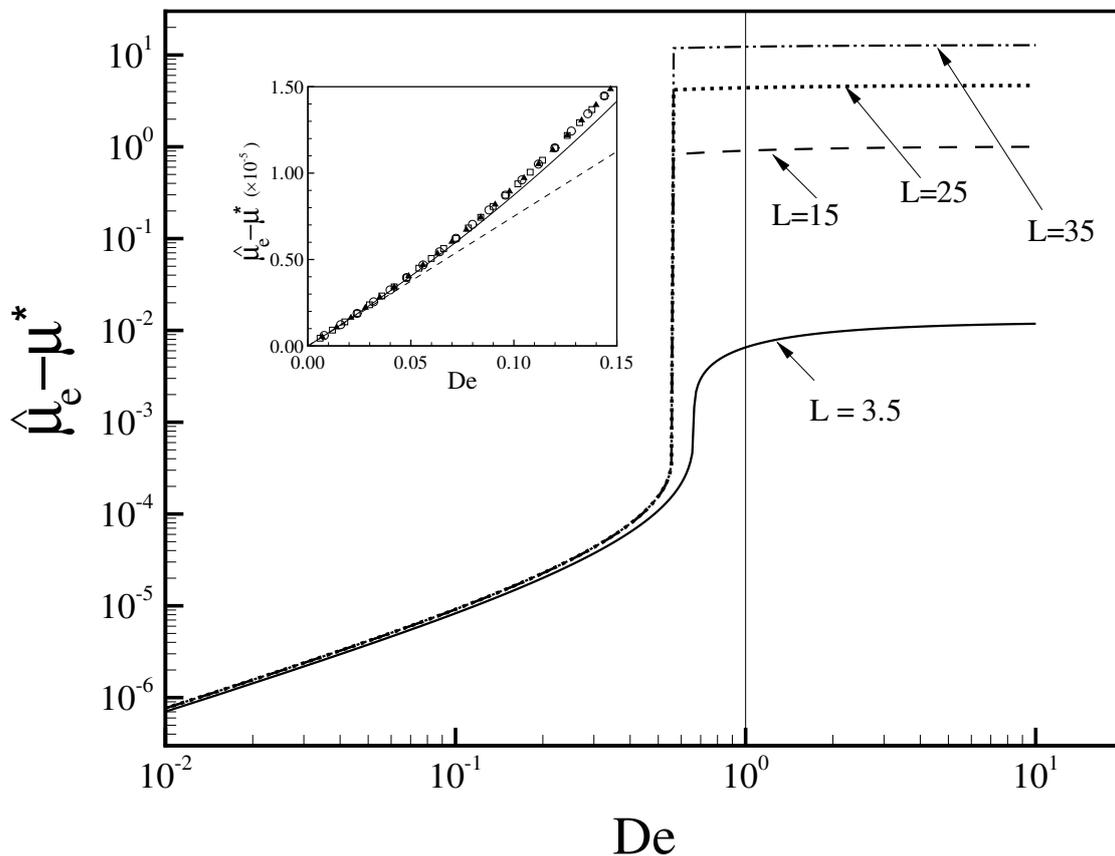


Figura 6.34: Viscosidade extensional adimensional relativa  $\hat{\mu}_e - \mu^*$  em função do número de Deborah para  $L = 3.5, 15, 25, 35$ . Uma comparação entre a solução analítica e o resultado da simulação numérica para o regime elástico também mostrado no encarte da figura. No encarte a linha sólida representa a solução (4.62) e a linhas tracejada a aproximação,  $(3/8)\phi De$ .

Em adição, a dependência da viscosidade extensional adimensional com o parâmetro anisotrópico  $\phi L^3$ , para valores de números de Deborah variando de  $De = 0.6$  a  $De = 2.0$ , é mostrada na figura (6.35). Foi usada uma ampla faixa de valores da extensibilidade do polímero  $L$  para diferentes concentrações volumétricas;  $\phi = 200ppm, 250ppm, 300ppm, 350ppm$  e  $400ppm$ . A dependência linear da viscosidade extensional com  $\phi L^3$  observada na figura foi, previamente, predita pela teoria de Batchelor (1970) sobre caracterização reológica de uma suspensão de fibras rígidas num solvente Newtoniano. O mesmo comportamento também foi mostrado nas nossas análises teóricas para o limite assintótico correspondendo à conformação macromolecular  $R \rightarrow L$ , para escoamentos com altos números de Deborah (escoamentos intensos). No caso de soluções muito

diluídas, consideradas neste trabalho, a dependência linear entre  $\mu_e$  e  $\phi L^3$  mostrada na figura (6.35) pode ser atribuída estritamente à anisotropia causada pelas macromoléculas estiradas pelo escoamento, comportando-se de forma análoga a fibras rígidas. No encarte pode ser visto um importante resultado, mostrando que para  $De \sim 1$ , as variações com relação a este parâmetro adimensional são praticamente desprezíveis e, conseqüentemente, todos os resultados se ajustam ao longo de uma reta  $(9/2)\phi L^3$ , que concorda com a análise teórica expressa pela equação (4.67). Sendo investigadas soluções muito diluídas, as reorientações devido às interações hidrodinâmicas entre as macromoléculas não são significativas neste regime de diluição. Desde que o efeito de relaxação do polímero para tempos característicos de um escoamento em altos  $De$  é um efeito praticamente desprezível (quando  $De \sim 1$ ), podemos concluir que a anisotropia é o mecanismo dominante. Desta maneira, mostra-se que para soluções poliméricas diluídas de alto peso molecular, como as que são usadas para redução do arrasto em escoamentos turbulentos, a contribuição do polímero associada com a anisotropia de tensões é o fator predominante num regime anisotrópico em que  $R \rightarrow L$ .

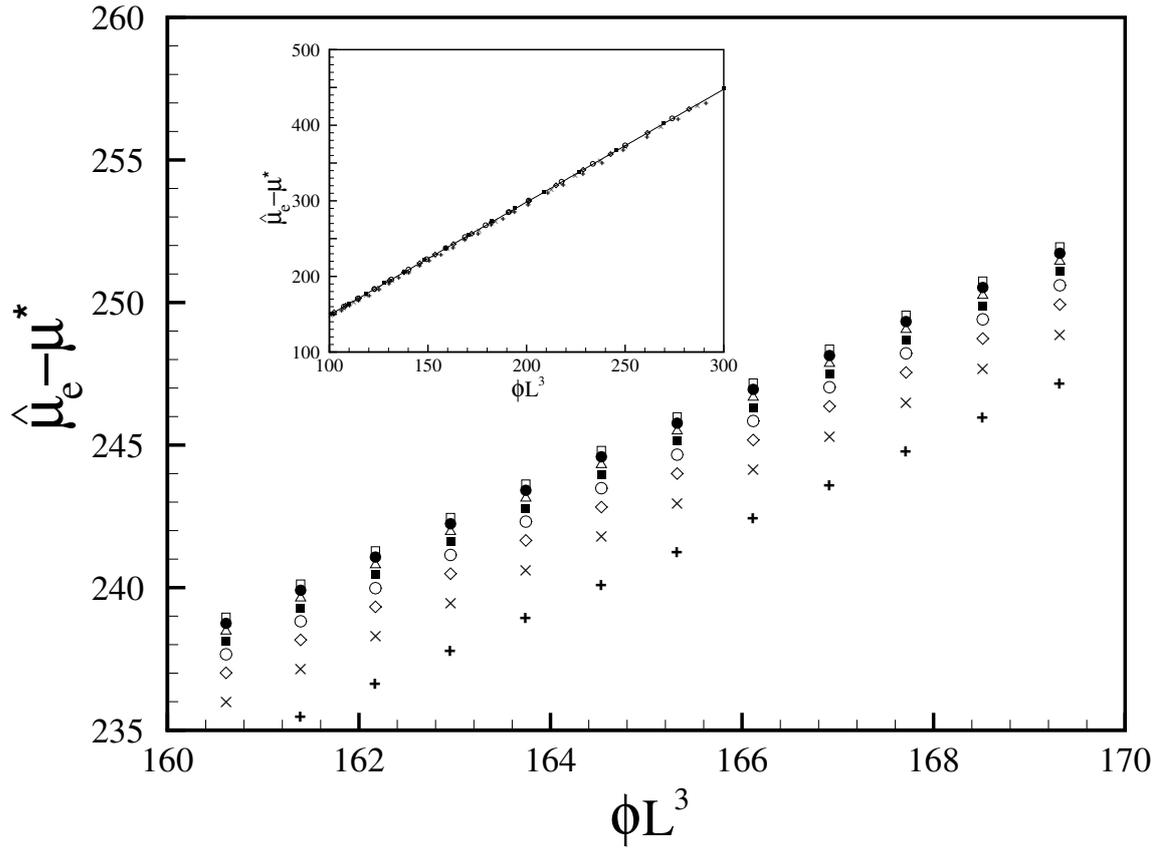


Figura 6.35: Viscosidade extensional adimensional relativa  $\hat{\mu}_e - \mu^*$  em função do parâmetro anisotrópico  $\phi L^3$ , para diferentes valores de  $De$ . Os valores da concentração são 200ppm, 250ppm, 300ppm, 350ppm e 400ppm; com  $L$  variando desde 70 a 80. Pontos +  $De = 0.6$ ;  $\times$   $De = 0.8$ ; losango aberto:  $De = 1.0$ ; círculo aberto  $De = 1.2$ ; quadrado cheio:  $De = 1.4$ ; triângulo aberto  $De = 1.6$ ; círculo sólido:  $De = 1.8$ ; quadrado aberto:  $De = 2.0$ . O completo regime anisotrópico para 5 valores de  $De > 1$  é mostrado no encarte da figura.

## 6.4 ESCOAMENTO EXTENSIONAL OSCILATÓRIO

Nesta seção serão apresentados resultados das simulações numéricas obtidos para o caso de escoamento imposto sendo extensional e oscilatório. O perfil de velocidade dimensional para o referido escoamento é dado por

$$\mathbf{u} = (\dot{\epsilon}x, -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}y - \frac{1}{2}\dot{\epsilon}z), \quad (6.11)$$

em que  $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \cos(\omega t)$  é a taxa de deformação extensional aplicada ao polímero, com  $\dot{\epsilon}_0$  sendo a amplitude de oscilação. Continuando num contexto de quantidades adimensionais, a equação (6.11) pode ser reescrita na forma adimensional como segue:

$$\tilde{\mathbf{u}} = \cos(\tilde{\omega}t)(\tilde{x}, -\frac{1}{2}\tilde{y} - \frac{1}{2}\tilde{z}), \quad (6.12)$$

Novamente a equação (6.12) combinada com as equações (4.38) e (4.42), resulta em um sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares que pode ser integrado numericamente pelo método descrito na seção §(5.3) do capítulo 5. Resolve-se esse sistema de equações para diferentes excitações, variando-se a intensidade do escoamento, ou seja o número de Deborah,  $De$ . Os resultados para as grandezas reológicas de interesse, tais como as componentes principais do tensor conformação  $\tilde{\mathbf{B}}$  e a viscosidade extensional definida em termos das componentes normais do tensor de tensões  $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$  serão integradas. Os resultados serão tratados tanto no domínio do tempo, bem como no domínio da frequência. Analogamente, como feito no escoamento cisalhante oscilatório, definimos o número de Deborah como  $De = \tilde{\omega} \tilde{\epsilon}_0$ , em que  $\tilde{\epsilon}_0$  é a amplitude de deformação extensional. Também examina-se o comportamento dos módulos viscoelásticos para este escoamento, avaliando-se os coeficientes da viscosidade extensional em fase e fora de fase com respeito à excitação. Todas as simulações foram realizadas para a razão de aspecto  $L = 80$  e uma concentração volumétrica de  $\phi = 300 \text{ ppm}$ . A frequência de oscilação da excitação nos resultados no domínio do tempo é fixado em  $\tilde{\omega} = 1$ .

### 6.4.1 Configuração da macromolécula

Com o intuito de examinar a variação da configuração da macromolécula em escoamento extensional oscilatório, para diferentes intensidades do escoamento, mostram-se

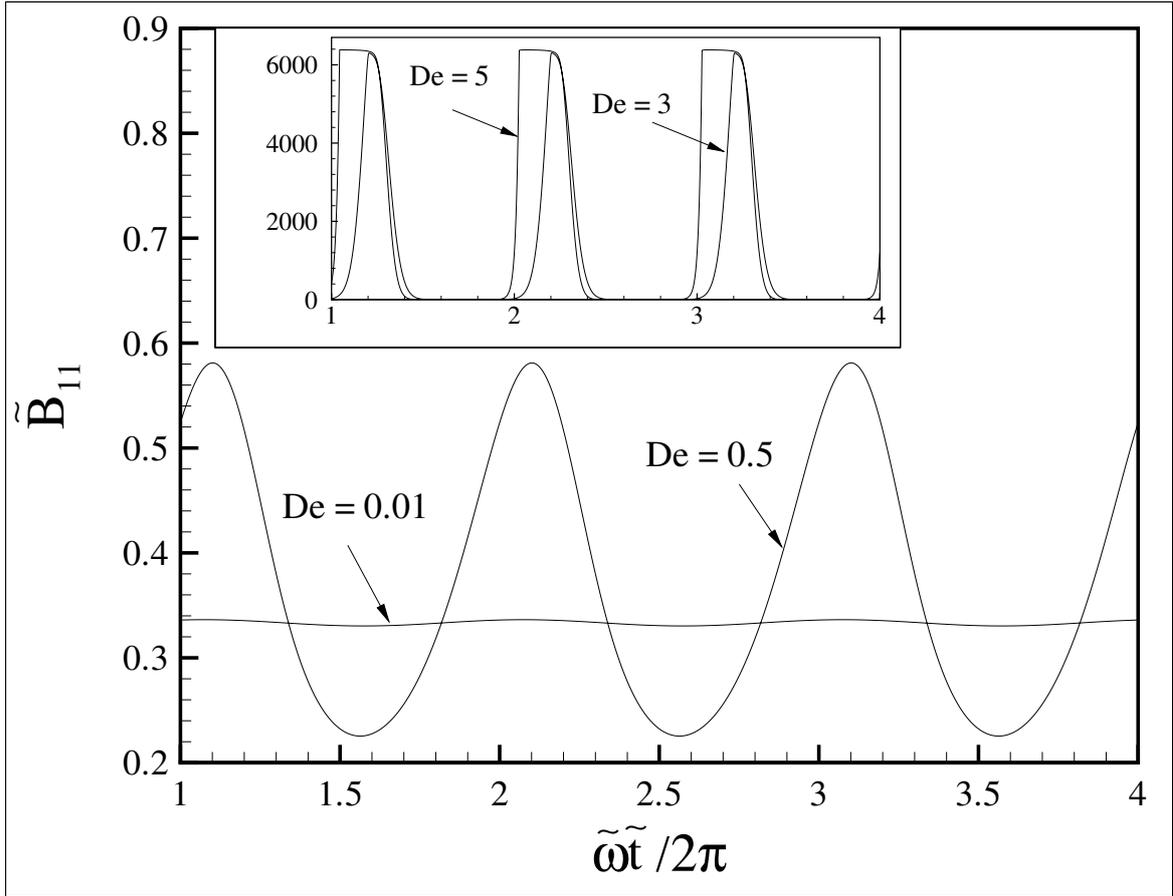


Figura 6.36: Componente do tensor conformação adimensional  $\tilde{B}_{11}$  em função do tempo adimensional, para  $De = 0.01, 0.5, 3, 5$ .  $L = 80$ ,  $\phi = 300$  ppm e  $\tilde{\omega} = 1$

nas figuras (6.36) e (6.37) as componentes do tensor conformação,  $\tilde{B}_{11}$  e  $\tilde{B}_{22}$  em função do tempo, para diversos  $De$ .

Na figura (6.36) mostra-se  $\tilde{B}_{11}$  para diferentes intensidades de escoamento. Para o caso elástico linear isotrópico em que  $De = 10^{-2}$  as oscilações de  $\tilde{B}_{11}$  são de pequena amplitude persistindo a macromolécula praticamente em equilíbrio randômico. Com aumento do  $De$ , observa-se que a amplitude das oscilações de  $\tilde{B}_{11}$  chega a um limite máximo 6000 vezes maior do valor da amplitude para  $De = 0.5$ . Isto implica que a macromolécula chegou ao seu limite máximo extensional. Nota-se também que a extensibilidade máxima de uma macromolécula ocorre em  $De$  muito maiores quando a mesma é sujeita a cisalhamento simples oscilatório. Isto justifica porque parte de um escoamento cisalhante simples está associado com taxa de rotação da macromolécula. No caso de um escoamento puramente extensional não existindo essa parcela de rotação a configuração atinge o limite máximo para  $De$  menores quando comparado ao cisalhamento simples.

Como mencionado na análise dos resultados para cisalhamento simples, é visto que a resposta temporal de  $\tilde{B}_{11}$  sofre seguidas bifurcações à medida que se intensifica o escoamento aumentando-se  $De$ . A solução pode apresentar um comportamento harmônico simples em baixos  $De$  até funções de ordem superior, ainda que periódicas, com estrutura bem mais complexa do que uma onda harmônica simples. Isso caracteriza efeitos não lineares no escoamento que é refletido diretamente na reologia do fluido em termos de uma viscosidade extensional resultante da anisotropia das macromoléculas que produzem anisotropia de funções normais no fluido

Na sequência, a figura (6.37) mostra o comportamento da componente  $\tilde{B}_{22}$  para diferentes intensidades do escoamento extensional em questão. Esta componente encontra-se em fase oposta com  $\tilde{B}_{11}$ , indicando que quando a macromolécula é estirada a componente  $\tilde{B}_{22}$  torna-se muito pequena. Uma vez que a macromolécula estira, a mesma pode relaxar devido ao próprio movimento oscilatório bem como pela elasticidade do modelo de mola não linear. Durante configurações de relaxação a componente  $\tilde{B}_{22}$  aumenta e pode chegar a valores de amplitudes da ordem de 3000 para  $De = 5$ . O resultado da figura (6.37) indica que para  $De = 5$ ,  $\tilde{B}_{22}$  sofre um súbito aumento na amplitude de oscilação, mantendo-se constante a partir deste valor. Observa-se também que as figuras mostram que estas componentes oscilam em amplitudes positivas, sendo que o crescimento de  $\tilde{B}_{11}$  é cerca de 2 vezes maior causando assim uma anisotropia na configuração da macromolécula do polímero e, conseqüentemente, uma diferença de tensões normais que será discutida em seguida.

#### 6.4.2 Resposta temporal da viscosidade extensional

As figuras (6.38), (6.39) e (6.40) mostram dependência temporal da viscosidade extensional para diferentes  $De$ . A figura (6.38) apresenta o resultado para o caso elástico linear em que  $De = 0.01$ . É visto que a amplitude das oscilações e o patamar permanente para o caso  $\tilde{\omega} = 0$  chegam a valores próximos, indicando pequenas deformações da macromolécula, mantendo-se na configuração de equilíbrio randômico.

Para  $De = 1$ , a figura (6.39) mostra um comportamento diferente em relação ao modo de oscilação em que a curva mostra uma leve distorção do caso harmônico simples da figura (6.38). Para esse grau de intensidade do escoamento, a resposta reológica do fluido já manifesta os efeitos não lineares.

Na figura (6.40) mostra-se o caso de um escoamento em que  $De = 5$ . Nota-se que a amplitude de oscilação da resposta da viscosidade extensional relativa, nesse alto

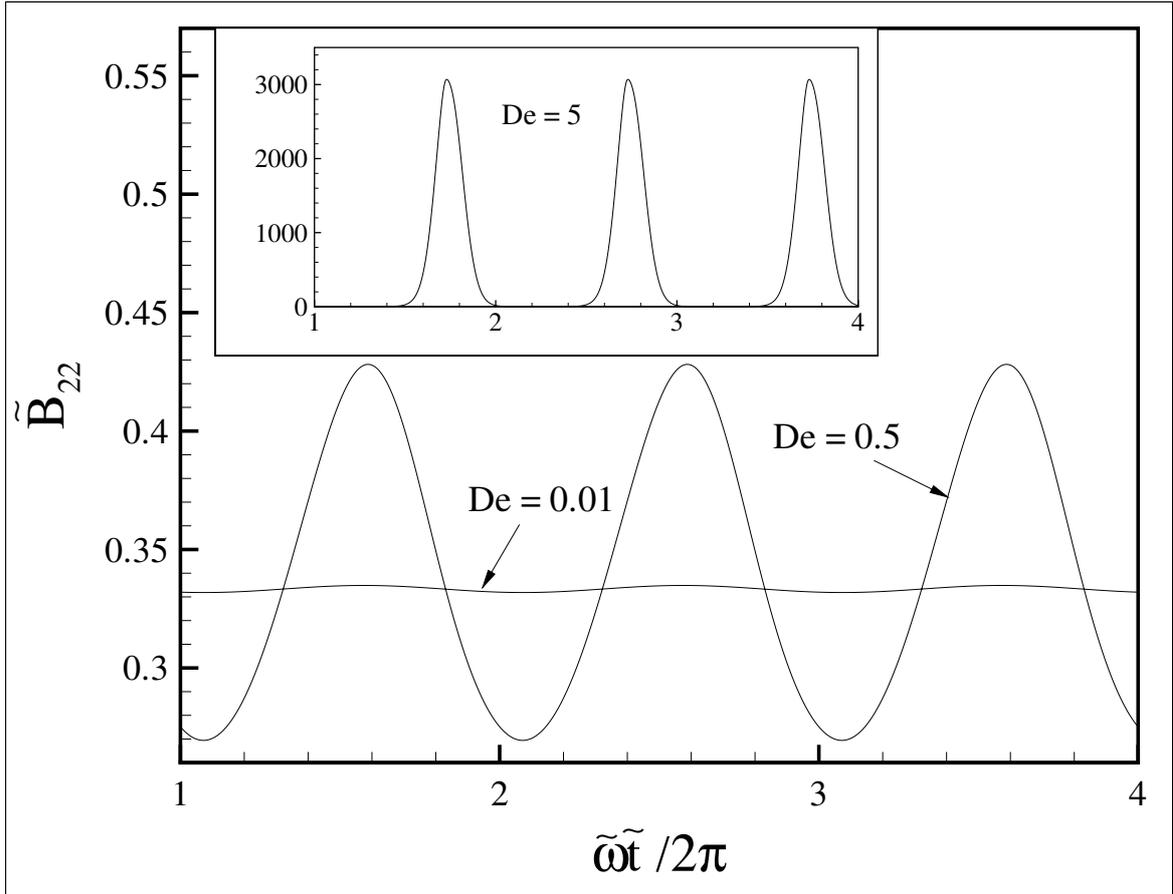


Figura 6.37: Componente do tensor conformação adimensional  $\tilde{B}_{22}$  em função do tempo adimensional para  $De = 0.01, 0.3, 5$ .  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 1$

valor de  $De$ , chega muito próxima ao patamar horizontal de regime permanente  $\tilde{\omega} = 0$ . Cabe ressaltar que na verdade a configuração de regime permanente já é alcançado a partir de  $De = 3$ . Nessa configuração, a macromolécula sofre o maior estiramento possível, tal que o aumento do número de Deborah não influencia mais no pico de amplitude máxima. A figura também mostra ainda uma resposta periódica mas com comportamento fortemente não linear pelo surgimento de outros graus de liberdade vibracionais ou modos de oscilação de amplitudes significativas.

Completando o estudo anterior, a figura (6.41) apresenta os diagramas de fase da viscosidade extensional relativa,  $\dot{\mu}_e^*$  versus  $\mu_e^*$ , em que  $\mu_e^* = (\hat{\mu}_e - \tilde{\mu}_s)/\phi$  e  $\dot{\mu}_e^* = d\mu_e^*/d\tilde{t}$ , para diferentes  $De$ . As curvas da figura (6.41) mostram bifurcações na resposta reológica do fluido desde um regime aproximadamente harmônico simples linear para  $De = 0.01$ , em que pequenas deformações são consideradas, até o regime não linear em que as macromoléculas estão sujeitas a grandes deformações. É visto que as curvas são distorcidas de uma geometria aproximadamente circular que representa o diagrama de fase de respostas periódicas harmônicas simples até configurações mais complexas como é

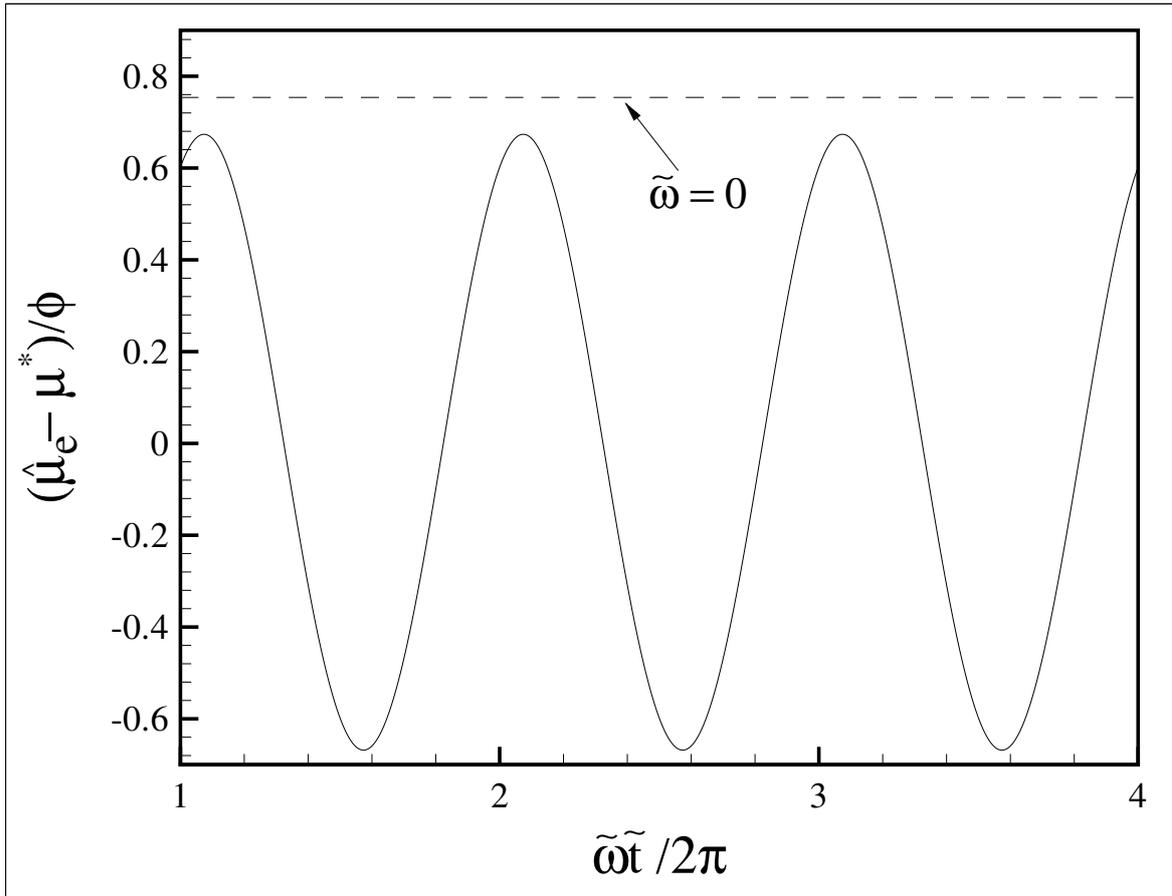


Figura 6.38: Viscosidade extensional relativa adimensional  $(\hat{\mu}_e - \mu^*)/\phi$  em função do tempo adimensional em que  $De = 0.01$ ;  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 1$ . Também é mostrado pela linha horizontal tracejada o caso permanente  $\tilde{\omega} = 0$ .

o caso de  $De = 2$ , cuja geometria já está bem distorcida do padrão harmônico simples.

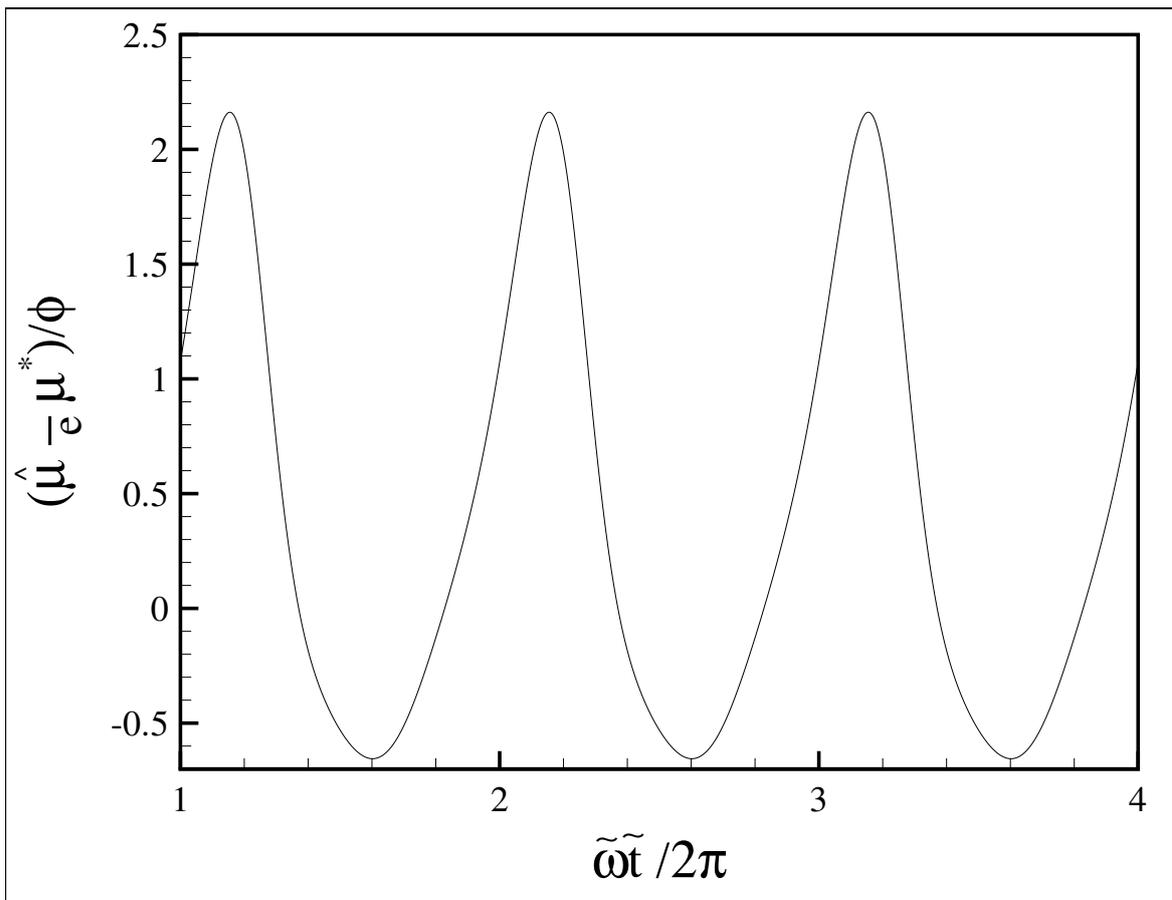


Figura 6.39: Viscosidade extensiva equivalente adimensional  $(\hat{\mu}_e - \mu^*)/\phi$  em função do tempo adimensional em que  $De = 1$ ;  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 1$ .

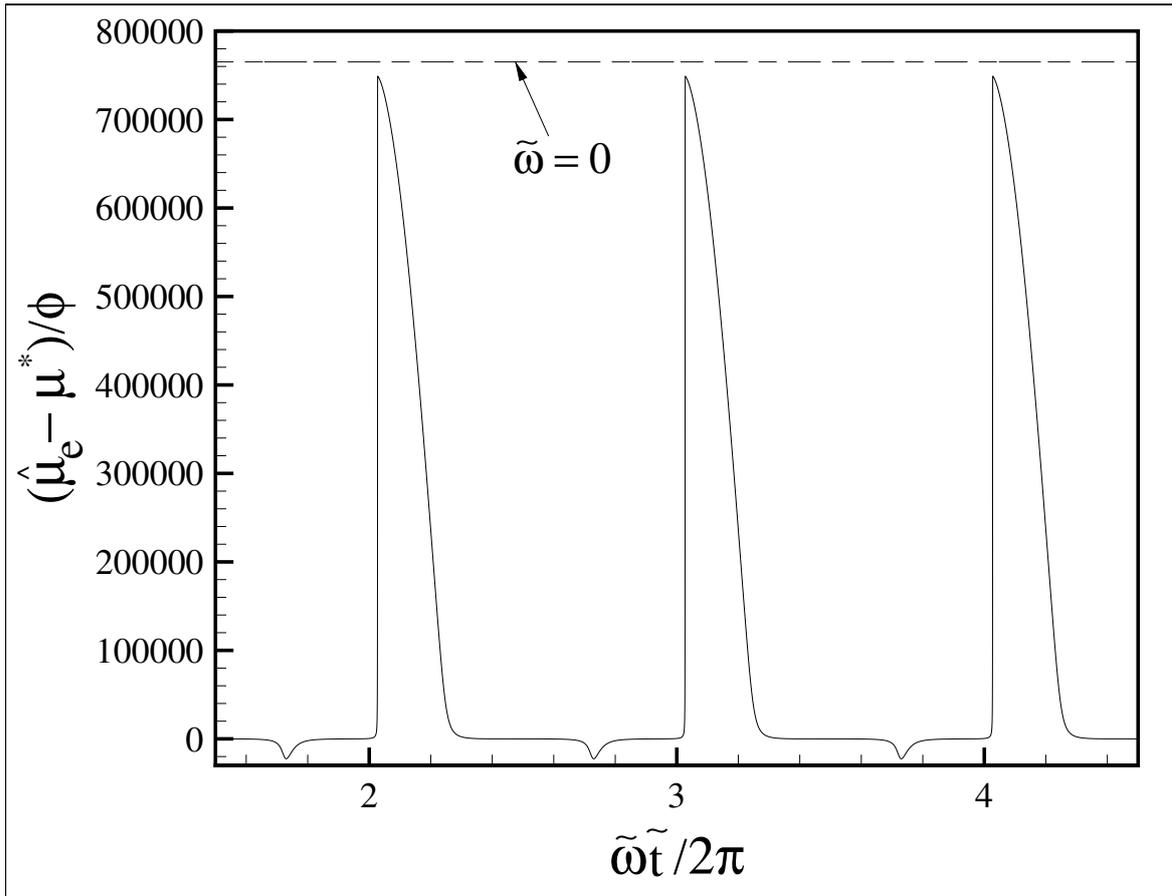


Figura 6.40: Viscosidade extensiva relativa adimensional  $(\hat{\mu}_e - \mu^*)/\phi$  em função do tempo adimensional para  $De = 5$ ; com  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 1$ . No mesmo gráfico é mostrado o valor correspondente ao escoamento extensivo permanente (linha horizontal tracejada) caso permanente tal que  $\tilde{\omega} = 0$ .

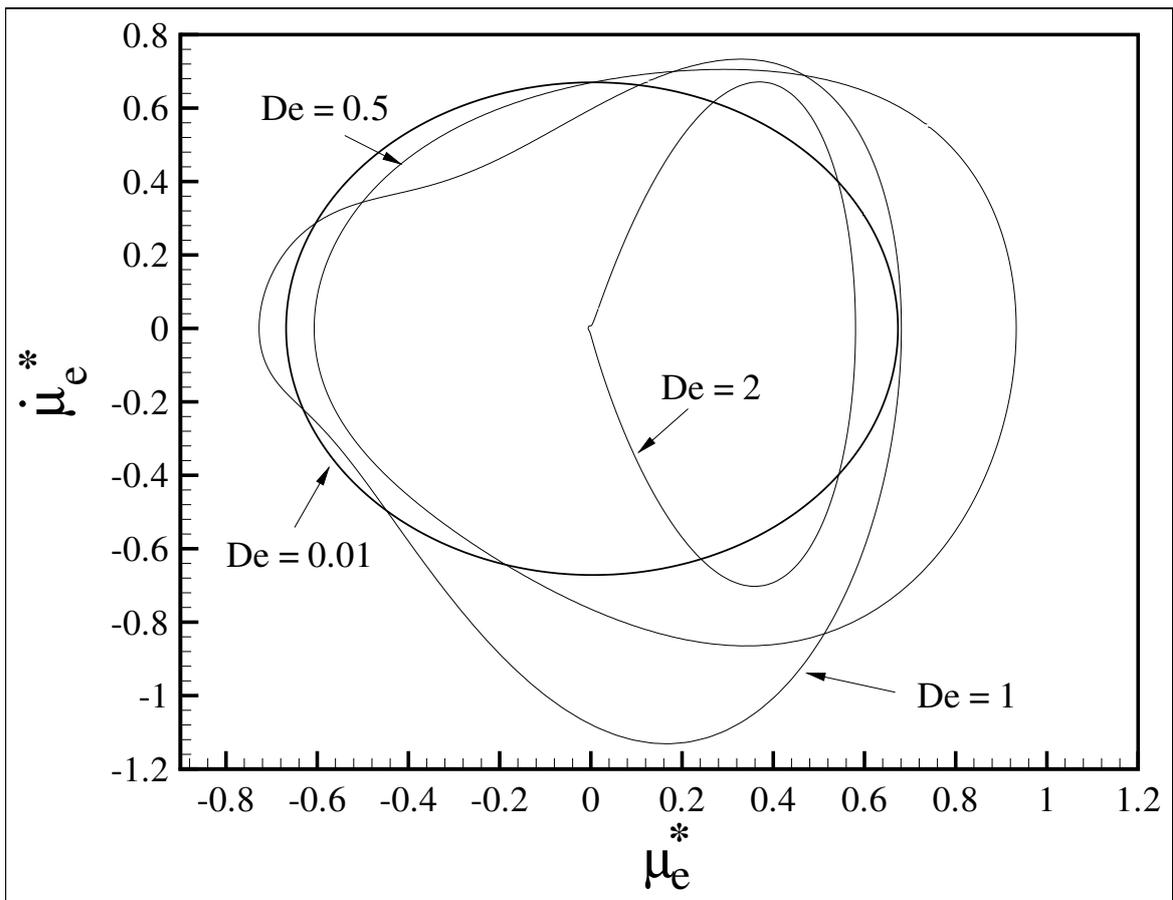


Figura 6.41: Diagramas de fase da viscosidade extensional  $d\mu_e^*/dt$  em função de  $\mu_e^*$  para  $De = 0.01, 0.5, 1, 2$ ;  $L = 80$ ,  $\phi = 300$  ppm,  $\tilde{\omega} = 1$ .

### 6.4.3 Resposta em frequência para escoamento extensional oscilatório

Nesta seção apresentam-se resultados no domínio da frequência para as mesmas quantidades examinadas nas seções anteriores para domínio do tempo. Examinam-se os espectros de potência das quantidades (conformação e reologia) em análise com o objetivo de determinar os diferentes modos de oscilação que a macromolécula pode responder num movimento vibratório não linear. Seguidamente, destaca-se, em particular, a resposta em frequência dos módulos viscoelásticos para uma larga faixa de frequências de excitação.

As figuras (6.42) e (6.43) mostram os espectros de potência de  $\tilde{B}_{11}$  para diferentes  $De$ . Para  $De = 0.01$  um regime linear é considerado. Nesse regime pequenas deformações são consideradas, caracterizando um caso periódico harmônico simples tendo uma resposta linear em frequência. Para  $De = 1$ , no entanto, maiores deformações do polímero estão presentes, levando o fluido elástico a uma resposta em frequência não linear. Os espectros mostram os coeficientes de Fourier  $a_n(\omega)$  e  $b_n(\omega)$  da componente do tensor conformação  $B_{11}$ , a qual pode ser descrita em termos de uma série de Fourier. Para capturar a resposta em frequência aplica-se a FFT (Fast Fourier Transform) à série temporal da quantidade  $\tilde{B}_{11}$  para uma excitação com frequência de oscilação  $\tilde{\omega} = 2\pi$ . Para o caso harmônico simples ( $De \ll 1$ ) o espectro de potência da figura (6.42)(a) é constituído apenas do harmônico fundamental. Isto implica que toda a energia do movimento do líquido elástico é concentrada na frequência fundamental  $\tilde{\omega} = 2\pi$ . Para  $De = 1$  (figura (6.42)(b)) o escoamento torna-se mais intenso e a macromolécula será mais deformada. Nesse caso a energia armazenada como consequência da resistência à deformação, será distribuída em outros modos de oscilação e, conseqüentemente, uma resposta em frequência não linear é estabelecida.

Na figura (6.43), mostra-se a resposta em frequência do fluido quando aplicado um escoamento ainda mais intenso quando  $De = 3$ . Nesse regime no qual a amplitude de oscilação torna-se independente do número de Deborah e a extensibilidade máxima da macromolécula é alcançada, conclui-se que a resposta é altamente não linear devido ao aparecimento de muitos outros harmônicos vibracionais do movimento oscilatório da macromolécula. Do ponto de vista de sistemas dinâmicos, num regime de altos números de  $De$  o movimento possa apresentar vários graus de liberdade e o espectro de potência vai se tornando cada vez mais contínuo

Da mesma forma como que foi investigado para  $\tilde{B}_{11}$ , mostram-se nas figuras (6.44)(a,b) e (6.45) os espectros de potência da viscosidade extensional relativa  $\tilde{\mu}_e^*$ . Uma vez

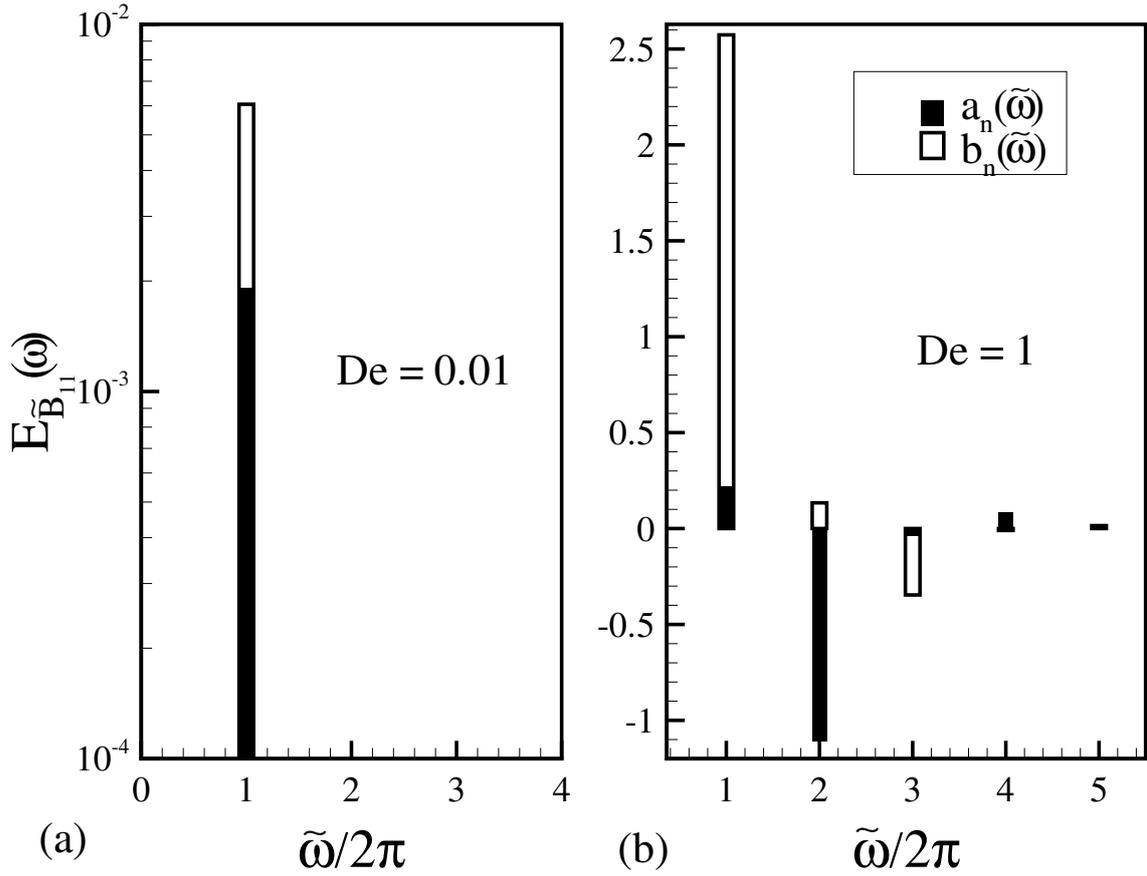


Figura 6.42: Espectro de potência de  $\tilde{B}_{11}$ , mostrando os coeficientes de Fourier  $a_n(\tilde{\omega})$  e  $b_n(\tilde{\omega})$ , para o caso linear em que  $De = 0.01$  e um caso não linear com  $De = 1$ . Para  $L = 80$  e  $\tilde{\omega} = 2\pi$ .

aplicada uma excitação com frequência de oscilação  $\tilde{\omega} = 2\pi$ , conforme esperado, para o caso harmônico simples ( $De = 0.01$ ) a resposta reológica extensional ocorre na mesma frequência da excitação e apenas esse harmônico fundamental é visto no espectro de potência mostrado na figura 6.42(a). Diferentemente de um caso em  $De = 1$  (ver figura 6.42(b)) outros harmônicos estão envolvidos com a energia total do movimento oscilatório.

Finalmente na figura (6.45) plota-se o espectro de potência de  $\tilde{\mu}_e^*$  para um escoamento de maior intensidade de deformação em que  $De = 3$ . Novamente, observa-se uma resposta da reologia do fluido elástico fortemente não linear, refletindo-se no aparecimento vários harmônicos de oscilação com amplitudes da ordem de  $10^4$ .

#### 6.4.4 Módulos viscoelásticos para escoamento extensional

Num escoamento oscilatório extensional também pode-se examinar os módulos viscoelásticos em termos dos coeficientes de Fourier. Definem-se os módulos viscoelásticos como grandezas que representam a dissipação e armazenamento de energia do fluido

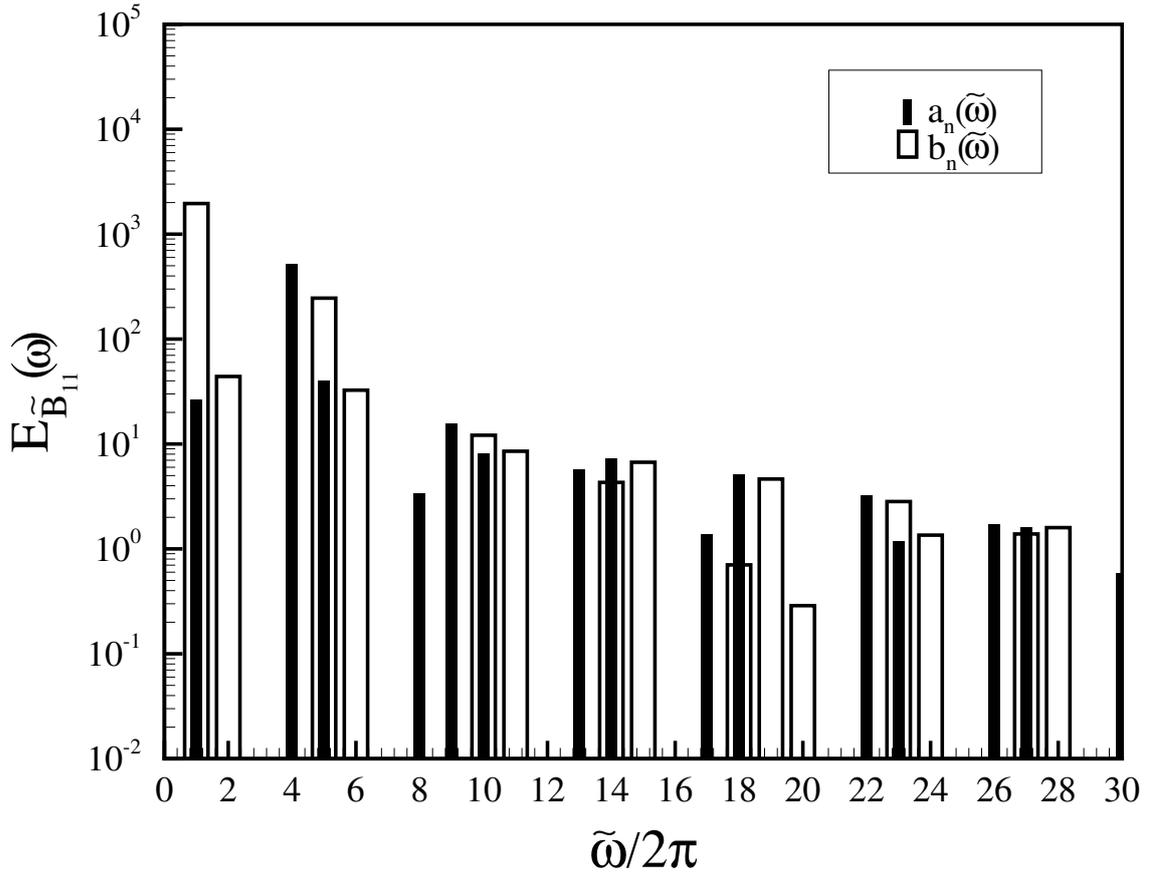


Figura 6.43: Espectro de potência de  $\tilde{B}_{11}$ , mostrando os coeficientes de Fourier  $a_n(\tilde{\omega})$  e  $b_n(\tilde{\omega})$ , para o caso não linear em que  $De = 3$ ;  $L = 80$  e  $\tilde{\omega} = 2\pi$ .

em um escoamento oscilatório. Estes módulos serão denotados por  $\eta^*$ , que representa a dissipação estando em fase com a taxa de deformação  $\tilde{\dot{\epsilon}}$ , e  $\eta^{**}$ , representando o armazenamento de energia estando fora de fase em relação a  $\tilde{\dot{\epsilon}}$ . As figuras (6.46) e (6.47) mostram respectivamente os módulos viscoelásticos  $\eta^*$  e  $\eta^{**}$  como função da frequência  $\tilde{\omega}/2\pi$ , para diferentes amplitudes de deformação extensional  $\tilde{\epsilon}_0$ . Na figura (6.46) para uma faixa de frequência entre  $10^{-2}$  e 1 verifica-se um comportamento não Newtoniano, equivalente a um fluido pseudo-plástico, para o módulo viscoso  $\eta^*$ . Em baixas e altas frequências o fluido comporta-se do ponto de vista reológico como Newtoniano. Nestas condições extremas de frequências, independente da intensidade de  $\tilde{\epsilon}_0$ ,  $\eta^*$  é constante e  $\eta^{**}$  se anula. Vale também destacar que sendo para escoamentos com  $\tilde{\epsilon}_0 \geq 0.7$  é visível o aparecimento de um ponto de máximo na figura (6.46), sendo sua amplitude maior quanto maior for  $\tilde{\epsilon}_0$ . No caso de  $\tilde{\epsilon}_0 = 3$  observa-se dois máximos consecutivos, caracterizando uma resposta com alto grau e valores de não linearidade, como mostra-se no encarte da figura (6.46).

Como um resultado final mostra-se na figura (6.47) a variação do módulo elástico  $\eta^{**}$

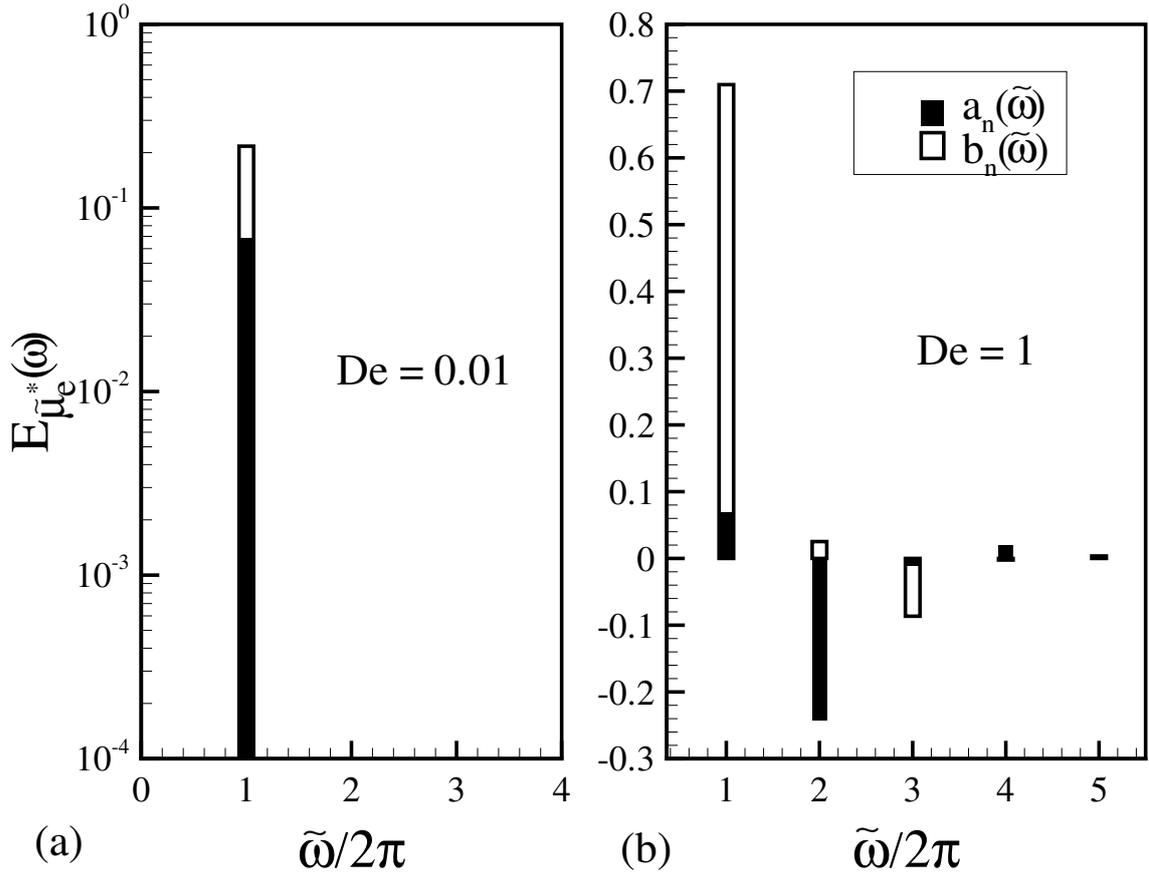


Figura 6.44: Espectro de potência da viscosidade extensional equivalente  $\tilde{\mu}_e^*$ , mostrando os coeficientes de Fourier  $a(\tilde{\omega})$  e  $b(\tilde{\omega})$ , para o caso linear onde  $De = 0.01$  e um caso não linear com  $De = 1$ . Para  $L = 80$ ,  $\phi = 300$  ppm e  $\tilde{\omega} = 2\pi$

em função da frequência  $\tilde{\omega}/2\pi$  para diferentes amplitudes de deformação extensional,  $\tilde{\epsilon}_0$ . Esta função sempre exibe um máximo mesmo para o caso “linear” em que  $\tilde{\epsilon}_0 = 0.01$ . Nota-se que a medida que  $\tilde{\epsilon}_0$  aumenta a amplitude máxima aumenta e a mesma passa a ocorrer em frequências um pouco mais baixas. Isto indica que os módulos de baixa frequência que geralmente têm características viscosas passam a ter efeitos elásticos não lineares. O módulo  $\eta^{**}$  está relacionado com a resposta elástica do fluido, portanto a medida que a macromolécula é estirada pelo escoamento a área sob o gráfico aumenta, o que pode ser interpretado como um aumento da energia armazenada como consequência direta do aumento da contribuição elástica do polímero. A medida que aumenta-se  $\tilde{\epsilon}_0$  a amplitude de  $\eta^{**}$  torna-se maior do que a de  $\eta^*$ . Isto indica que em regimes fortemente não lineares as contribuições viscosas são dominadas pelos efeitos elásticos, característicos exclusivamente de regiões não lineares. No encarte da figura (6.47) mostra-se a dependência do valor de máximo de  $\eta_{max}^{**}$  em função da amplitude de deformação  $\tilde{\epsilon}_0$ . Nota-se no encarte, que quando a amplitude de deformação é pequena, denotando casos tipicamente lineares, a dependência do módulo elástico com a amplitude de deformação é desprezível e a resposta do fluido em termos desse módulo

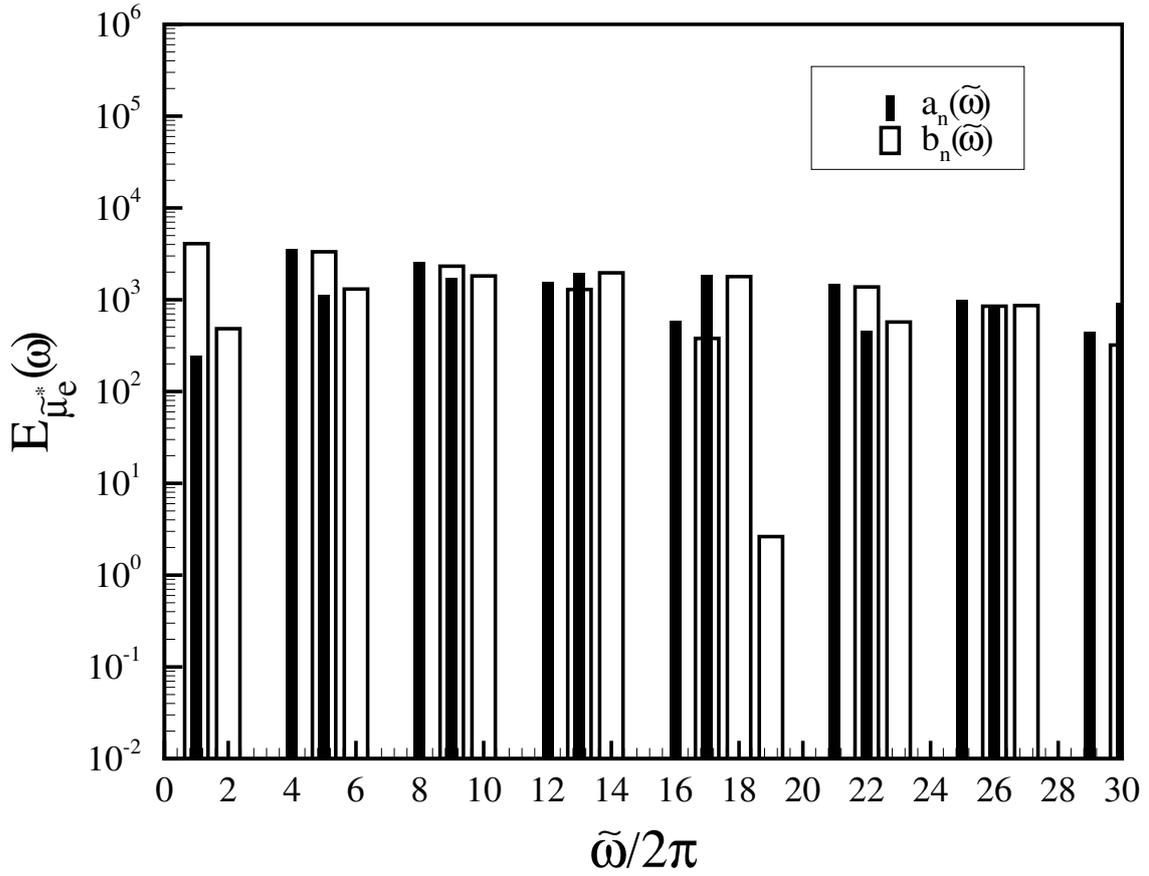


Figura 6.45: Espectro de potência da viscosidade extensional equivalente  $\tilde{\mu}_e^*$ , mostrando os coeficientes de Fourier  $a_n(\tilde{\omega})$  e  $b_n(\tilde{\omega})$ , para um caso não linear com  $De = 3$ ;  $L = 80$ ,  $\phi = 300 \text{ ppm}$  e  $\tilde{\omega} = 2\pi$ .

é função apenas da frequência de excitação. Entretanto, aumentando-se a amplitude de deformação as condições de linearidade são perdidas e nota-se um súbito aumento de  $\eta_{max}^{**}$  enquanto a deformação em termos de  $\tilde{\epsilon}_0$  aumenta, implicando na dependência dos módulos  $\eta^*$  e  $\eta^{**}$  com  $\tilde{\epsilon}_0$  e denotando regimes não lineares do fluido.

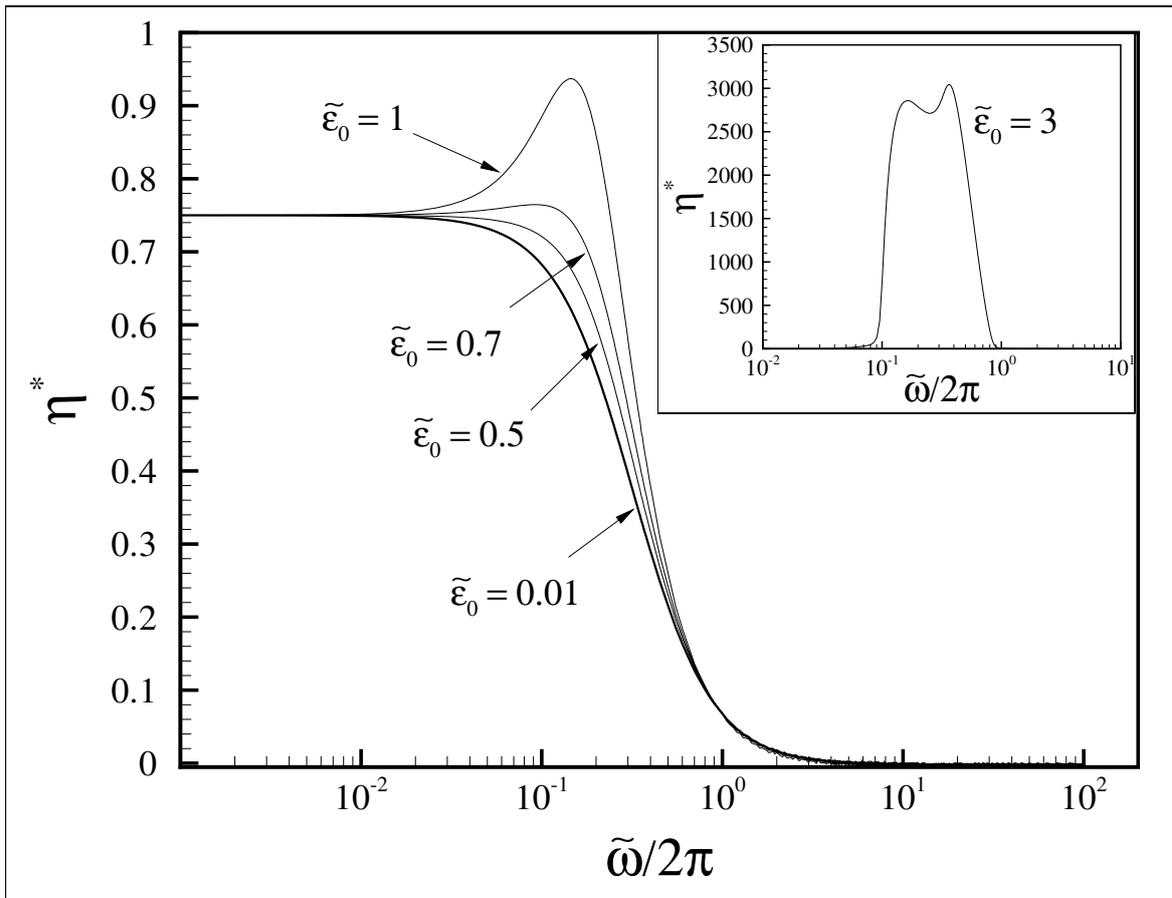


Figura 6.46: Espectro de frequência da função viscoelástica  $\eta^*$  representando a dissipação de energia, para  $\tilde{\epsilon}_0 = 0.01, 0.5, 0.7, 1, 2, 3$ . Com  $L = 80$  e  $\phi = 300$  ppm

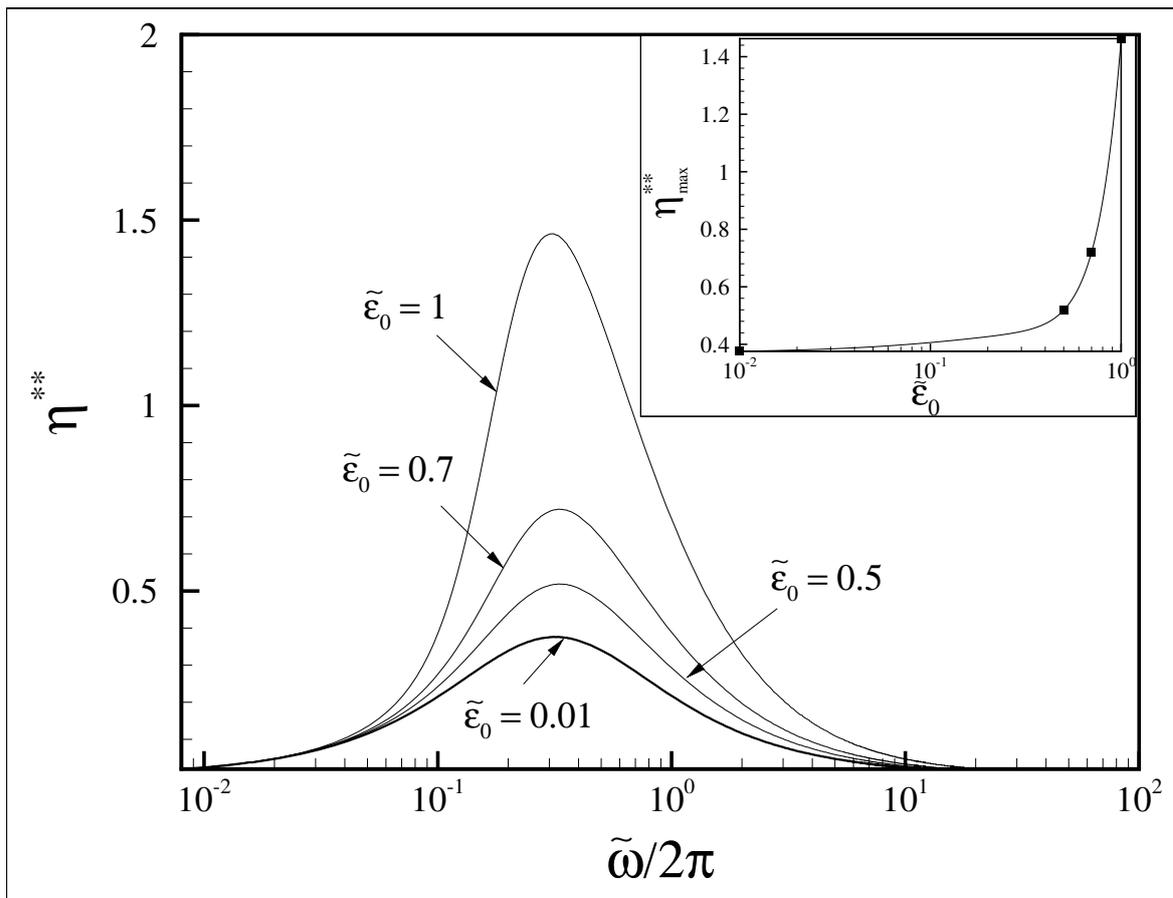


Figura 6.47: Espectro de frequência da função viscoelástica  $\eta^{**}$  representando o armazenamento de energia, para  $\tilde{\epsilon}_0 = 0.01, 0.5, 0.7, 1, 2, 3$ . Com  $L = 80$  e  $\phi = 300 \text{ ppm}$

## 7 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi apresentada uma análise das propriedades reológicas de soluções poliméricas em regime diluído submetidas a escoamentos cisalhantes simples e extensionais tanto permanentes como oscilatórios. Uma revisão da teoria de fluidos não Newtonianos foi apresentada, mostrando o desenvolvimento de alguns modelos constitutivos que descrevem fluidos viscoelásticos. Foi visto como, a partir da teoria da viscoelasticidade linear, modelos constitutivos não lineares podem ser construídos.

Obtivemos medidas experimentais da viscosidade de cisalhamento de uma solução de poliácridamida com ajuda de um viscosímetro padrão de cilindros rotativos tipo Couette. Constatou-se o comportamento não linear da viscosidade, a qual decresce a medida que aumentamos a taxa de cisalhamento, caracterizando um comportamento pseudo-plástico da solução polimérica ensaiada. Também foram obtidos dados experimentais do efeito da concentração volumétrica das macromoléculas na viscosidade de cisalhamento, para uma determinada taxa de cisalhamento.

Um par de equações constitutivas foi apresentado a partir de uma análise de escala e condições de equilíbrio termodinâmico no qual o balanço entre as forças viscosas e forças Brownianas restauradoras foi considerado. O modelo constitutivo explorado foi baseado no modelo esfera-mola ou Dumbbell e descreve o comportamento microscópico da macromolécula por meio da evolução temporal do tensor conformação  $\mathbf{B}$ . Tensor este que quando incorporado na equação constitutiva do tensor de tensões, a caracterização macroscópica da reologia do fluido é obtida. Duas correções referentes ao modelo foram incorporadas. A primeira refere-se a correção de mola não linear no qual uma restrição da deformação máxima da macromolécula,  $L$ , é imposta. A segunda foi associada a uma correção do arrasto viscoso para levar em consideração a configuração de macromolécula deformada. O modelo constitutivo foi adimensionalizado de forma apropriada e foram identificados três parâmetros adimensionais relevantes para descrição do comportamento do fluido: o número de Deborah  $De$ , a extensibilidade do polímero  $L$  e a concentração volumétrica  $\phi$ . Todos os resultados examinados na dissertação foram obtidos para diferentes valores destes parâmetros físicos.

Na sequência foram examinados diferentes tipos de escoamentos cisalhantes com o ob-

jetivo de se obter uma caracterização reológica de uma solução polimérica. Resultados analíticos e soluções numéricas foram apresentados para cisalhamento simples, cisalhamento oscilatório, para escoamento extensional uniaxial e escoamento extensional oscilatório, considerando uma longa faixa de variação dos parâmetros adimensionais que governam o modelo constitutivo não linear examinado (isto é,  $De$ ,  $L$ ,  $\phi$  e  $\tilde{\omega}$ ). Foi visto que para escoamentos cisalhantes oscilatórios o modelo constitutivo capturou o comportamento linear e não linear dos módulos viscoelásticos  $\eta'$  e  $\eta''$  em função da frequência de excitação e da deformação imposta. Para escoamentos extensionais permanentes, determinaram-se dois limites assintóticos, assumindo regimes de pequenas e altas deformações sofridas pela macromolécula. Mostrou-se que no primeiro caso a solução polimérica diluída comporta-se aproximadamente como um fluido newtoniano. Para grandes deformações ou regime anisotrópico da macromolécula foi obtida uma expressão analítica para a viscosidade extensional a qual mostrou uma dependência funcional do tipo  $\phi L^3$  concordando com a mesma escala proposta por Batchelor na sua teoria de fibras rígidas.

As simulações computacionais foram realizadas mediante dois métodos numéricos. O primeiro, usado para escoamentos em regime permanente e baixos  $De$ , foi o método de Newton-Raphson. O segundo método de integração mais explorado foi o método de Runge-Kutta de quarta ordem. Este método foi usado para solução dos problemas em regimes permanente e transiente e de grandes deformações sofridas pelo polímero. Os métodos foram validados e testados com soluções assintóticas para um escoamento cisalhante simples. O modelo constitutivo usado mostrou a dependência quadrática da primeira diferença de tensões normais  $N_1$  com a taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) para pequenos valores de  $\dot{\gamma}$ . Uma vez validada a integração numérica, o comportamento reológico do fluido em escoamentos complexos foram examinados. Para escoamentos cisalhantes oscilatórios foram determinadas as propriedades reológicas do fluido em função do número de Deborah e da frequência de oscilação  $\omega$ . Constatou-se que para regimes não lineares, outros harmônicos de oscilação aparecem e os diagramas de fase mostram curvas distorcidas em relação à resposta harmônica simples representada por um círculo no referido diagrama. Os módulos viscoelásticos foram examinados além do regime de viscoelasticidade linear ( $De \ll 1$ ). Para regimes viscoelásticos não lineares mostrou-se uma dependência de  $\eta'$  e  $\eta''$  não só da frequência de oscilação como também da amplitude de deformação. Também foi investigado o comportamento da primeira diferença de tensões  $N_1$ , como principal indicadora de efeitos não lineares e anisotrópicos na resposta não linear de um fluido elástico em movimento.

Para o caso de escoamentos extensionais, identificaram-se dois regimes nos quais a elasticidade e a anisotropia das macromoléculas, independentemente uma da outra são relevantes. Para pequenas deformações da macromolécula o parâmetro físico relevante é o número de Deborah  $De$  caracterizando um regime praticamente isotrópico. No regime anisotrópico ( $De \sim 1$ ), maiores taxas de deformações estão presentes no escoamento e a configuração da macromolécula encontra-se com alto grau de estiramento. Neste último regime, portanto foi mostrado que a viscosidade extensional depende, principalmente, da extensibilidade do polímero  $L$  sendo diretamente proporcional a  $\phi L^3$ . O comportamento do polímero pode ser caracterizado de maneira aproximada por um modelo de fibras rígidas postulado por Batchelor, na qual a viscosidade extensional é independente do número de Deborah. A anisotropia causada pelo estiramento das macromoléculas e o alinhamento das mesmas na direção do escoamento é o principal mecanismo que influencia na reologia do fluido. Resultado este que poderia explicar porque a adição de poucos ppm de um polímero de alto peso molecular produz mudanças tão drásticas na queda de pressão em escoamentos turbulentos em canais de tubos. Nosso trabalho sugere com base nos resultados obtidos que a anisotropia de tensões produzida pelo estiramento das macromoléculas, resultando num aumento significativo da viscosidade extensional, pode ser o fator preponderante para a estabilização de escoamentos laminares e a redução do fator de atrito em escoamentos turbulentos.

No estudo de escoamentos extensionais oscilatórios de um líquido elástico, procedemos novamente com uma análise dinâmica do comportamento do fluido por meio de diagramas de fase e espectros de potência das séries temporais componentes do tensor conformação e da viscosidade extensional. Mostrou-se que aumentando-se a intensidade do escoamento, representado pelo parâmetro  $De$ , as soluções bifurcam para curvas mais complexas, indicando uma conformação não linear das macromoléculas. Outros modos de oscilação foram evidentes em regimes não lineares. Definiram-se os módulos viscoelásticos extensionais relacionados à dissipação e armazenamento de energia  $\eta^*$  e  $\eta^{**}$ , respectivamente. Foi visto também que além da dependência padrão da frequência, existiu uma dependência da amplitude de deformação extensional, em consequência das maiores deformações do polímero presentes no escoamento, caracterizando assim regimes fortemente não lineares.

## 7.1 TRABALHOS FUTUROS

Os principais resultados apresentados nesse trabalho estão sendo utilizados em pesquisas desenvolvidas pelo Grupo de Mecânica dos Fluidos de Escoamentos Complexos - UnB

no t3pico de redu3a3o de atrito de escoamentos turbulentos. A controv3rsia que ainda persiste na literatura refere-se 3 quest3o de se saber qual o principal mecanismo de redu3a3o de arrasto em escoamentos turbulentos. Seriam efeitos el3sticos representados pelo par3metro n3mero de Deborah no modelo aqui explorado ou anisotropia de tens3es produzida pelo estiramento das macromol3culas pelo escoamento, representado pelo par3metro  $L$  ? Simula33es num3ricas diretas (DNS) deveriam ser desenvolvidas usando modelos de fluidos viscoel3sticos n3o lineares para investigar a principal causa desse mecanismo.

Um estudo com expectativa promissora, vinculado ao presente trabalho, seria incorporar o modelo de fluido viscoel3stico discutido na presente disserta33o para investigar o problema de colapso de bolhas ou gotas em meios n3o Newtonianos el3sticos. Problema este de alta relev3ncia para caracteriza33o de escoamentos multif3sicos particulados comumente usado na ind3stria petroqu3mica como emuls3es 3gua-3leo na presen3a de um g3s. Pesquisas na 3rea de microhidrodin3mica de emuls3es formada por gotas el3sticas dispersas em fluido viscoso ou o problema inverso (gota viscosa em fluido el3stico) vem sendo recentemente explorado por alguns grupos de pesquisa trabalhando na 3rea de fluidos complexos ou microfluidos. A caracteriza33o de emuls3es desta natureza por meio do estudo num3rico usando m3todos de integral de contorno na escala da orienta33o e deforma33o de gotas em l3quidos el3sticos 3 um problema de alto interesse cient3fico e tecnol3gico que vem sendo estudado apenas recentemente pelo alto grau de complexidade envolvida.

Do ponto de vista fenomenol3gico 3 necess3rio investir em modelos constitutivos mais representativos do comportamento el3stico de um fluido n3o Newtoniano de forma a capturar tamb3m a segunda diferen3a de tens3es normais  $N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33}$ . Aparatos experimentais para medidas de viscosidade extensional e diferen3a de tens3es normais s3o sempre promissoras em caracteriza33o viscom3trica de fluidos al3m da depend3ncia da viscosidade de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ .

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Absi F.S., Oliveira T.F., Cunha F.R., 2006. A note on the extensional viscosity of elastic liquids under strong flows, *Mechanical Research Communications* 33, 401-414.

Andreotti M., Cunha, F.R. and Sousa, A.J., 2003. Investigation of friction affected by additives in turbulent in pipelines. *Bol. Tec. Petrobras*, 46, 56. Paper Petrobras PRODUT - Technological Pipeline Award 2002.

Andreotti M., 2004. Estudo Teórico Experimental da Redução de arrasto em escoamentos Turbulentos por adição de polímeros. Dissertação de Mestrador - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasil.

Aris 1962: *Vector, Tensor and Basic Equation of Fluids Mechanics* - Rutherford Aris, Dover, New York.

Barnes Von H. A., Hutton J. F., Walters K., 1989. *An Introduction to Rheology*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam - New York.

Batchelor G. K., 1967. *An Introduction to Fluid Dynamics*, Cambridge University Press; London.

Batchelor G.K., 1970. Slender-Body theory for particle of arbitrary cross section in stokes flow, *J. Fluid Mechanics*, 44, 419.

Batchelor G.K., 1971. The stress generated in a non-dilute suspension of elongational particles by pure straining motion, *J. Fluid Mechanics*, 46, 813.

Batchelor G.K., Green J. T., 1972. The hydrodynamic interaction of two small freely-moving spheres in a linear flow field, *J. Fluid Mech.*, 56, pp. 375-400.

Biller P., Ottinger H.C., Petruccione F., 1986. Consistently averaged hydrodynamic interaction for dumbbell models in elongational flow, *J. Chem. Phys.*, vol. 85, 1672-1675.

Bird R.B., Dotson P.J., Johnson N.L., 1980. Polymer solution rheology based on A finitely extensible Bead-Spring chain model; J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 7, 218-286.

Bird R. B., Armstrong R. C., Hassager O., 1987. Dynamics of polymeric liquids, Vol 1, Ed. John Willey and Sons, Inc., New York.

Bird R. B. and J. M. Wiest, 1995. Constitutive equations for polymeric liquids, Annu. Rev. Fluid Mech. Vol. 27, 169-193.

Cheryl A. Cathey and Gerald G. Fuller, 1988. Uniaxial and Biaxial Extensional Viscosity Measurements of Dilute and Semi-Dilute Solutions of Rigid Rod Polymers, J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 30 303-316.

Chilcott M. D., Rallison J. M., 1988; enquote Creeping flow of dilute polymer solutions past cylinders and spheres, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 29, 381-432.

Cruz D. O. A., Pinho F. T., Resende, P. R., 2004. Modelling the new stress for improved drag reduction predictions of viscoelastic pipe flow. J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics, EUA, vol. 121, p. 127-141.

Cunha F. R. 2003. Notas do Curso de Mecânica dos Meios Contínuos. Departamento Engenharia Mecânica - Universidade de Brasilia.

Cunha F. R. 2006. Apostila do Curso de Dinâmica dos Fluidos não Newtonianos. Departamento Engenharia Mecânica - Universidade de Brasilia.

Cunha F. R., Andreotti M., 2007; A Study of the Effect of Polymer Solution in Promoting Friction Reduction in Turbulent Channel Flow; J. of Fluids Engineering, vol. 129.

Den Toonder J.M.J., Hulsen M.A., Kuiken G.D.C., Nieuwstadt F.T.M., 1997. Drag reduction by polymer additives in a turbulent pipe flow: numerical and laboratory experiments, J. Fluid Mech., vol. 337, pp. 193-231.

Doyle Patrick S., Shaqfeh Eric S.G., Gareth H. McKinley, Stephen H. Spiegelberg, 1998.

Relaxation of dilute polymer solutions following extensional flow. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, vol. 76 79-110

Durst F., Haas R. and Interthal W., 1982. Laminar and turbulent flows of dilute polymer solutions: a physical model, *Rheol. Acta*, 21, 572.

Einstein, A. 1956. *Investigations on the theory of the Brownian movement*, Dover, New York.

Flory P.J., 1969. *Statistical mechanics of chain molecules*, Wiley, New York.

Giesekus H., 1982; A simple constitutive equation for polymer fluids based on the concept of deformation-dependent tensorial mobility, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, vol. 11, 69.

Grmela M., Carreau P.J., 1986. Conformation tensor rheological models; *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 23, 271-294.

Guénette R. , Zine A. , Fortin , Carreau P., Grmela M., 1992. Simulation of viscoelastic flows using a conformation tensor model; *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 45 187-208.

Gupta R. K., Nguyen D. A. and Sridhar T. 2000, Extensional viscosity of dilute polystyrene solutions: effect of concentration and molecular weight, *Physics of Fluids*, vol. 12, 6.

Gyr A., Bewersdorff H. W., 1995. *Drag Reduction of Turbulent flow by additives*, Ed Kluwer Academic Publisher, Dordrecht.

Herrchen M., Ottinger H. C., 1997. A detailed comparison of various FENE dumbbell models. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 68, 17-42.

Hinch E.J., 1977. Mechanical models of dilute polymer solutions in strong flows. *Phys. Fluids*, 20, 22.

Hinch E.J. & Rallison J.M. 1988 Do we understand the physics in the constitutive equation?, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, vol. 29, 37-55.

Hinch E.J, 1994. Uncoiling a polymer molecule in a strong extensional flow, *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 54, 209.

James F. D., Sridhar T., 1995. Molecular conformation during steady-state measurements of extensional viscosity. *J. Rheol.* 39(4).

Keunings R., 1997. On the Peterlin approximation for finitely extensible dumbbells, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, vol 68, 85.

Kramers H. A., 1944. The viscosity of macromolecules in a streaming fluid. *Physic A*, 11, 1.

Kuhn W., Kuhn H., 1945. Bedeutung beschränkt freier drehbarkeit für die viskosität und stromungsdoppelbrechung von fadenmodellosungen, *J. Helv. Chim. Acta* 28, 1533.

Larson R. G., 1988. *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*, Butterworths, Boston, 364 pp.

Li L., Larson R. G., Sridhar T., 2000. Brownian dynamics simulation in dilute polystyrene solutions, *J. of Rheology. Acta* 44, 291.

Mackay M. E. and C. J. S. Petrie., 1989. Estimates of apparent elongational viscosity using the fibre spinning and pure methods. Calculations for FENE-P dumbbell model and comparison with published data, *Rheol. Acta* 28, 281-293.

Meissner, J., 1985. Rheometry of polymer melts, *Annu. Rev. Fluid Mech.* Vol. 17, 45-64.

Min T., Yoo J.Y., Choi H., Joseph D.D., 2003. Drag reduction by polymer additives in a turbulent channel flow, *J. Fluid Mech.*, 486, 213.

Mochimaru Y., 1981. Further comments on the FENE-P dumbbell model, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, vol. 9, 179-184.

Oldroyd J. G., 1950. On the formulation of equations of state, *Proc. Roy. Soc. A*200, 523-541.

Oldroyd J. G., 1964. Nonlinear stress, rate of strain relations at finite rates of shear in so-called linear elastico-viscous liquids, in “ Second-order effects in Elasticity, Plasticity and Fluid Dynamics”, Ed. Abir, Pergamon, 520-529.

Papoulis A., 1965. Probability, random variable and stochastic processes. McGraw-Hill.

Peterlin A., 1966. Hidrodinamyc of linear macromolecules; Pure Appl. Chem. Vol 12, 563-586.

Prilutski G., Gupta R. K., Sridhar T., Ryan M.E., 1983. Model viscoelastic liquids, J. Non-Newtonian Fluid Mech. Vol 12, 233.

Rallison, J.M, Hinch, E.J, 1988. Do we understand the physics in the constitutive equation?, J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 29, 37.

Rivlin R. S., Ericksen J. L., 1955. Stress-deformation relation for isotropic materials, J. Rational. Mech. Analysis 4, 323-425.

Rouse P. E., 1953. A theory of the linear viscoelastic properties for dilute solutions of coiling polymers, J. Chem. Phys vol 21, 1272.

Ryskin G., Rallison J. M., 1980. On the applicability of the approximation of material frame-indifference in suspension mechanics. Appendix to G. Ryskin, J. of Fluid Mechanics, vol. 99, p.513-513.

Scrivener O., Berner C., Cressely R., Hocquart R., Sellin R., Vlachos N., 1979. Dynamical behaviour of drag-reducing polymer solutions Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 5, pp. 475-495.

Smith D. E., Chu S., 1998. Response of flexible polymers to a sudden elongational flow, Science 281, 1335.

Tanner R. I., 2000. Engineering Rheology, Pergamon, Oxford.

Tirtaatmadja V. and Sridhar T., 1993. A Filament stretching device for measurement of extensional viscosity, J. Rheol., 37, 1081.

Tirtaatmadja V., Sridharb T., 1995. Comparison of constitutive equations for polymer solutions in uniaxial extension. *J. Rheol.* 39(6).

Tritton D.J., 1988. *Physical fluid dynamics*, 2a edition, Oxford Science Publications.

Truesdell C., Noll W., 1965. *The Non-Linear Field Theories of Mechanics*, Encyclopedia of Physics, Vol. III/3, 602 pages. Springer-Verlag.

van den Brule B. H. A. A., 1993. Brownian dynamics simulation of finitely extensible bead-spring chains, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, vol. 47, 357-378.

Virk P.S. 1975. Drag reduction fundamentals, *AIChE J.*, 21, pp. 625-656.

Warner Harold R. Jr., 1972. Kinetic Theory and Rheology of Dilute Suspensions of Finitely Extendible Dumbbells; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 11, No. 3.

Wedgwood, L. E., Ostrov D. N., Bird R. B., 1991. A finitely extensible bead-spring chain model for dilute polymer solutions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, vol. 40, 119-139.

Wiest J. M., 1989. A differential constitutive equation for polymer melts, *J. Rheol. Acta* 28, 4-12.

Wiest J. M. and Tanner R. I. , 1989. Rheology of bead-nonlinear spring chain macromolecule, *J. Rheol. Acta* 33, 281-316.

William H. Press et al, 1992, *Numerical Recipes* 963 páginas, Cambridge University Press ISBN 052143064X London.

Zimm M. , 1956. Dynamics of polymer molecules in dilute solution: Viscoelasticity flow birefringence and dielectric loss, *J. Chem. Phys.* vol. 24, 269.

## APÊNDICES

## A DISCUSSÕES MATEMÁTICAS

### A.1 Objetividade das Derivadas de Oldroyd

Nesta seção, apresenta-se a prova da objetividade das derivadas Oldroyd.

De uma maneira geral as derivadas Oldroyd-Maxwell podem ser representadas parametricamente, da forma:

$$\frac{\delta_\alpha \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} = \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} + (2\alpha - 1) [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\sigma}] + [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{W} - \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\sigma}], \quad (\text{A.1})$$

com  $0 \leq \alpha \leq 1$ , tal que  $\alpha = 0$  corresponde à derivada Oldroyd alta,  $\alpha = 1$  derivada de Oldroyd baixa e para  $\alpha = 1/2$  a equação se reduz a derivada co-rotacional ou Jaumann.

Dessa maneira queremos provar que estas equações diferenciais são objetivas com respeito a mudança de referencial. Assumindo que o tensor  $\boldsymbol{\sigma}$  seja objetivo, isto é  $\boldsymbol{\sigma}' = \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T$ , com respeito a dois referenciais  $xyz$  e  $x'y'z'$  respectivamente, em que  $\mathbf{Q}$  é um tensor ortogonal. Definindo-se os tensores taxa de deformação,  $\mathbf{D}$  e tensor taxa de rotação  $\mathbf{W}$ , respectivamente, como:

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) \quad e \quad \mathbf{W} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} - \nabla \mathbf{u}^T) \quad (\text{A.2})$$

com  $\mathbf{u}$  sendo o campo de velocidade. Pode-se provar que:

$$\mathbf{D}' = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{Q}^T \quad ( \text{Objetivo} ), \quad (\text{A.3})$$

$$\mathbf{W}' = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{Q}^T + \dot{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{Q}^T \quad ( \text{Nao Objetivo} ). \quad (\text{A.4})$$

Da mesma forma, pode-se provar que a derivada material não é objetiva, uma vez que:

$$\frac{D'\boldsymbol{\sigma}'}{Dt} = \mathbf{Q} \cdot \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} \cdot \mathbf{Q} + \dot{\mathbf{Q}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T + \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\mathbf{Q}}^T, \quad (\text{A.5})$$

Segue que se  $\alpha = 1/2$ , a equação (A.1) se reduz a:

$$\frac{\delta_{1/2}\boldsymbol{\sigma}}{\delta t} = \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} + [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{W} - \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\sigma}], \quad (\text{A.6})$$

em qualquer sistema de coordenadas. Considerando-se uma transformação homogênea de referencial, com o intuito de verificar a Lei de Transformação, tem-se:

$$\frac{\delta'_{1/2}\boldsymbol{\sigma}'}{\delta t} = \frac{D'\boldsymbol{\sigma}'}{Dt} + [\boldsymbol{\sigma}' \cdot \mathbf{W}' - \mathbf{W}' \cdot \boldsymbol{\sigma}'], \quad (\text{A.7})$$

Considerando as equações (A.4) e (A.5), a equação (A.7) resulta:

$$\begin{aligned} \frac{\delta'_{1/2}\boldsymbol{\sigma}'}{\delta t} = \mathbf{Q} \cdot \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} \cdot \mathbf{Q}^T + \dot{\mathbf{Q}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T + \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\mathbf{Q}}^T - [(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{Q}^T) + \dot{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{Q}^T] \cdot \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T \\ + \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T \cdot [(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{Q}^T) + \dot{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{Q}^T], \quad (\text{A.8}) \end{aligned}$$

efetuando os produtos, obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{\delta'_{1/2}\boldsymbol{\sigma}'}{\delta t} = \mathbf{Q} \cdot \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} \cdot \mathbf{Q}^T + \dot{\mathbf{Q}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T + \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\mathbf{Q}}^T - \\ \mathbf{Q} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T - \dot{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T \\ + \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{Q}^T + \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T \cdot \dot{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{Q}^T, \quad (\text{A.9}) \end{aligned}$$

Nota-se que pelas propriedades do tensor ortogonal  $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q}^T = \mathbf{I}$  e verificando que  $\dot{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{Q}^T = \mathbf{Q} \cdot \dot{\mathbf{Q}}^T$ , a equação (A.9) fica

$$\begin{aligned} \frac{\delta'_{1/2}\boldsymbol{\sigma}'}{\delta t} = & \mathbf{Q} \cdot \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} \cdot \mathbf{Q}^T + \dot{\mathbf{Q}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T + \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\mathbf{Q}}^T - \\ & \mathbf{Q} \cdot \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T - \dot{\mathbf{Q}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T \\ & + \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{Q}^T - \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{Q} \cdot \dot{\mathbf{Q}}^T, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

ou

$$\begin{aligned} \frac{\delta'_{1/2}\boldsymbol{\sigma}'}{\delta t} = & \mathbf{Q} \cdot \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} \cdot \mathbf{Q}^T + \dot{\mathbf{Q}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T + \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\mathbf{Q}}^T - \\ & \mathbf{Q} \cdot \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T - \dot{\mathbf{Q}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T \\ & + \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{Q}^T - \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\mathbf{Q}}^T. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

A equação (A.11) mostra termos que se anulam, simplificando-se

$$\frac{\delta'_{1/2}\boldsymbol{\sigma}'}{\delta t} = \mathbf{Q} \cdot \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} \cdot \mathbf{Q}^T - \mathbf{Q} \cdot \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T + \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{Q}^T. \quad (\text{A.12})$$

A equação (A.13) pode ser re-escrita da forma:

$$\frac{\delta'_{1/2}\boldsymbol{\sigma}'}{\delta t} = \mathbf{Q} \cdot \left( \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} - \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{W} \right) \cdot \mathbf{Q}^T. \quad (\text{A.13})$$

Como

$$\frac{\delta_{1/2}\boldsymbol{\sigma}}{\delta t} = \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} + [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{W} - \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\sigma}], \quad (\text{A.14})$$

obtém-se:

$$\frac{\delta'_{1/2}\boldsymbol{\sigma}'}{\delta t} = \mathbf{Q} \cdot \frac{\delta_{1/2}\boldsymbol{\sigma}}{\delta t} \cdot \mathbf{Q}^T. \quad (\text{A.15})$$

A equação (A.15) é a prova mostrando que a derivada co-rotacional ou derivada de Jaumann é objetiva, uma vez que obedece a lei de transformação.

Voltando para a equação (A.1) resta mostrar que o termo  $(2\alpha-1)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\sigma})$  obedece a Lei de transformação, para mostrar que a equação paramétrica das derivadas de Oldroyd-Maxwell (A.1) são objetivas. Para isso, note que o tensor taxa de deformação  $\mathbf{D}$ , definido na equação (A.2), obedece a Lei de Transformação e é objetivo. Dessa forma, pode-se mostrar facilmente que:

$$(2\alpha-1)(\boldsymbol{\sigma}' \cdot \mathbf{D}' + \mathbf{D}' \cdot \boldsymbol{\sigma}') = (2\alpha-1)(\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{Q}^T + \mathbf{Q} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T) \quad (\text{A.16})$$

Novamente, fazendo uso da propriedade de ortogonalidade  $\mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{Q}$ , a equação (A.16) se reduz:

$$(2\alpha-1)(\boldsymbol{\sigma}' \cdot \mathbf{D}' + \mathbf{D}' \cdot \boldsymbol{\sigma}') = (2\alpha-1)(\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{Q}^T + \mathbf{Q} \cdot \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}^T), \quad (\text{A.17})$$

ou, o que é equivalente

$$(2\alpha-1)(\boldsymbol{\sigma}' \cdot \mathbf{D}' + \mathbf{D}' \cdot \boldsymbol{\sigma}') = \mathbf{Q} \cdot (2\alpha-1)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \cdot \mathbf{Q}^T. \quad (\text{A.18})$$

Verificando-se a Lei de Transformação, podendo concluir que a equação (A.1) é objetiva.

## A.2 Demonstração da equação para Oldroyd B a partir do modelo microestrutural de duas equações

Nesta seção, apresenta-se em detalhes como é obtida a equação constitutiva de um fluido Oldroyd-B, da forma:

$$\boldsymbol{\sigma} + \lambda_1 \frac{\delta \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} = 2\mu(\phi) \left( \mathbf{D} + \lambda_2 \frac{\delta \mathbf{D}}{\delta t} \right), \quad (\text{A.19})$$

a partir do par de equações constitutivas dados em termos do tensor conformação  $\mathbf{B}$  e do tensor de tensões  $\boldsymbol{\sigma}$ , da forma:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu_s(\phi)\mathbf{D} + nG\mathbf{B}(t). \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{D\mathbf{B}}{Dt} = \nabla \mathbf{u} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{B} \cdot \nabla \mathbf{u}^T - \frac{KT}{\pi\mu a N \delta^2} \mathbf{B} + \frac{KT}{3\pi\mu a} \mathbf{I}, \quad (\text{A.21})$$

Deriva-se a equação (A.20) em relação o tempo com o observador transladando com a partícula, isto é:

$$\frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} = 2\mu_s(\phi) \frac{D\mathbf{D}}{Dt} + nG \frac{D\mathbf{B}}{Dt} \quad (\text{A.22})$$

Isolando  $D\mathbf{B}/Dt$  e  $\mathbf{B}$  a partir das equações (A.20) e (A.22), tem-se:

$$\frac{D\mathbf{B}}{Dt} = \left( \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} - 2\mu_s(\phi) \frac{D\mathbf{D}}{Dt} \right) \frac{1}{nG}, \quad (\text{A.23})$$

$$\mathbf{B} = (\boldsymbol{\sigma} - 2\mu_s(\phi)\mathbf{D}) \frac{1}{nG}. \quad (\text{A.24})$$

Substituindo (A.23) e (A.24) na equação (A.21), obtém-se

$$\begin{aligned} \left( \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} - 2\mu_s(\phi) \frac{D\mathbf{D}}{Dt} \right) \frac{1}{nG} &= \nabla \mathbf{u} \cdot (\boldsymbol{\sigma} - 2\mu_s(\phi)\mathbf{D}) \frac{1}{nG} \\ &+ (\boldsymbol{\sigma} - 2\mu_s(\phi)\mathbf{D}) \frac{1}{nG} \cdot \nabla \mathbf{u}^T - \frac{KT}{\pi\mu a N \delta^2} (\boldsymbol{\sigma} - 2\mu_s(\phi)\mathbf{D}) \frac{1}{nG} + \frac{KT}{3\pi\mu a} \mathbf{I}, \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

realizando as operações de produto, obtém-se:

$$\begin{aligned} \left( \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} - 2\mu_s(\phi) \frac{D\mathbf{D}}{Dt} \right) \frac{1}{nG} &= (\nabla \mathbf{u} \cdot \boldsymbol{\sigma} - 2\mu_s(\phi) \nabla \mathbf{u} \cdot \mathbf{D}) \frac{1}{nG} + \\ &(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{u}^T - 2\mu_s(\phi) \mathbf{D} \cdot \nabla \mathbf{u}^T) \frac{1}{nG} - \frac{KT}{\pi\mu a N \delta^2} (\boldsymbol{\sigma} - 2\mu_s(\phi)\mathbf{D}) \frac{1}{nG} + \frac{KT}{3\pi\mu a} \mathbf{I}, \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

re-arranjando alguns termos da equação (A.26, obtém-se):

$$\begin{aligned} \left( \frac{D\boldsymbol{\sigma}}{Dt} - \nabla \mathbf{u} \cdot \boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{u}^T \right) \frac{1}{nG} &= \left( \frac{D\mathbf{D}}{Dt} - \nabla \mathbf{u} \cdot \mathbf{D} - \mathbf{D} \cdot \nabla \mathbf{u}^T \right) \frac{2\mu_s(\phi)}{nG} \\ &- \frac{KT}{\pi\mu a N \delta^2} (\boldsymbol{\sigma} - 2\mu_s(\phi)\mathbf{D}) \frac{1}{nG} + \frac{KT}{3\pi\mu a} \mathbf{I}. \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Multiplicando a equação (A.27) por  $nG$ , e notando que os termos entre parêntese são as derivadas objetivas de Oldroyd, obtém-se:

$$\frac{\delta \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} = 2\mu_s(\phi) \frac{\delta \mathbf{D}}{\delta t} - \frac{KT}{\pi\mu a N \delta^2} (\boldsymbol{\sigma} - 2\mu_s(\phi)\mathbf{D}) + nG \frac{KT}{3\pi\mu a} \mathbf{I}. \quad (\text{A.28})$$

Como visto no Capítulo 2, temos que  $N\delta^2 = a^2$ , dessa forma a equação (A.28), fica:

$$\frac{\delta \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} = 2\mu_s(\phi) \frac{\delta \mathbf{D}}{\delta t} + \frac{KT}{\pi\mu a^3} \left( -\boldsymbol{\sigma} - 2\mu_s(\phi)\mathbf{D} + \frac{nGa^2}{3} \mathbf{I} \right). \quad (\text{A.29})$$

Como definido no Capítulo 2,  $\tau = 2\pi\mu a^3/KT$  e  $G = 3KT/a^2$ . Com essas considerações a equação (A.29), resulta:

$$\frac{\tau}{2} \frac{\delta \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} = \frac{\tau}{2} 2\mu_s(\phi) \frac{\delta \mathbf{D}}{\delta t} + (-\boldsymbol{\sigma} - 2\mu_s(\phi) \mathbf{D} + nK T \mathbf{I}), \quad (\text{A.30})$$

definindo  $\lambda = \tau/2$  e  $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \boldsymbol{\sigma} - nK T \mathbf{I}$ , re-arranjando a equação( A.30), obtém-se a equação constitutiva para um fluido Oldroyd-B, da forma:

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} + \lambda \frac{\delta \hat{\boldsymbol{\sigma}}}{\delta t} = 2\mu(\phi) \left( \mathbf{D} + \lambda \frac{\delta \mathbf{D}}{\delta t} \right). \quad (\text{A.31})$$

## B PRINCIPAIS SUBROTINAS NUMÉRICAS

A seguir são apresentadas as subrotinas mais importantes implementadas para casos permanentes e baixos  $De$ . Da mesma forma, são apresentadas as subrotinas mais importantes implementadas para casos transientes e escoamentos intensos ( $De$  altos).

```
*****Newton-Raphson*****
```

```
program main
```

```
call load_data
```

```
call eval_stress
```

```
call print_results
```

```
end program main
```

```

subroutine eval_stress
use all_modules
implicit none

integer :: iphi,iL,ide
real :: R,mu,de,L,phi
real ::

start_time,stop_time

call cpu_time(start_time)

open(unit=1,file='f.plt')

write(unit=1,fmt=300)

de=de_o do ide=1,nde
  L=L_o
  Bo=B
  write(unit=1,fmt=301)de
  do iL=1,nL
    phi=phi_o
    call eval_conformation(L,de,Bo)
    R=sqrt(tr(B))
    write(unit=1,fmt=*)L,R,f(L,R)
    do iphi=1,nphi
      mu=(1.0+0.0128*phi)
      sigma=2*mu*D+((9.0*phi)/(2*de))*f(L,R)*B
      vis_e(iphi,iL,ide)=(2*sigma(1,1)-sigma(2,2)-sigma(3,3))/6.0-(mu+3.0*phi/4.0)
      vis_a(iphi,iL,ide)=vis_ana(phi,de)
      if(verb_flag.eq.1) write(unit=*,fmt=100)de,L,phi,vis_e(iphi,iL,ide)
      phi=phi+delta_phi
    end do
    L=L+delta_L
  end do
  de=de+delta_de
end do

close(unit=3)

call cpu_time(stop_time)

if(verb_flag.eq.1)write(unit=*,fmt=200)stop_time-start_time

100 format('de=',e11.4,' L=',e11.4,' phi=',e11.4,' vis_e=',e11.4)
200 format(/,'Time expended in stress evaluation=',e11.4,/)
300 format('variables="L" "R" "f"')
301 format('zone t="de=',f5.1,"')

return
end subroutine eval_stress

```

```

subroutine eval_conformation(L,de,M)
use all_modules
implicit none

real, intent(in) :: L,de,M(3,3)

real :: err,x(3),delta_x(3)

x(1)=M(1,1) x(2)=M(2,2) x(3)=M(3,3)

do
  call eval_Jac(L,de,x)
  call eval_Res(L,de,x)
  call solve_ls(delta_x)
  x=x+delta_x
  call eval_err(err)
  if(err.lt.tol) exit
end do

B(1,1)=x(1) B(2,2)=x(2) B(3,3)=x(3)

return
end subroutine eval_conformation

```

```

subroutine solve_ls(delta_x)
use numerical_parameters use imslf90
implicit none
real, intent(out) :: delta_x(3)

call dlsarg(3,Jac,3,-Res,1,delta_x)

return
end subroutine solve_ls

```

```
*****Runge-Kutta*****
```

```
program main
```

```
call load data  
call rheology
```

```
end program main
```

```
subroutine rheology
```

```
use all_modules  
implicit none
```

```
real :: phi,w,gama,L,de, R, w2,w3 integer :: igama, iw, n, cont
```

```
open(unit=50,file='B_vs_t.dat',status='unknown')
```

```
L=L_o cont = 0
```

```
do igama= 1,ngama
```

```
do iw=1,nw  
de=gama*w
```

```
call eval_conformation(de,L,w)
```

```
do n=1,nstep-1
```

```
R=sqrt(B(1,1,n)+B(2,2,n)+B(3,3,n))
```

```
sigma(1:3,1:3,n)=4.5*(f(L,R)/de)*B(1:3,1:3,n)
```

```
N1(n) = sigma(1,1,n) - sigma(2,2,n)
```

```
write(unit=50,fmt=102)t(n), N1(n)
```

```
end do
```

```
call load_fourier(w)
```

```
call loadfourierN1(2*w)
```

```
call loadfourierB(w)
```

```
cont = cont + 1
```

```
call print_results(cont)
```

```
call deall_fourier
```

```
end do
```

```
end do
```

```
close(unit=50,status='keep') !close(unit=5,status='keep')
```

```
return
```

```
end subroutine rheology
```

```

subroutine eval_conformation(de,L,w)
use all_modules
implicit none
real, intent(in) :: de,L,w

integer :: n

call initial_vectors

do n=1,nstep-1
  k1=FUNC(B(1:3,1:3,n),L,de,t(n),w)
  k2=FUNC(B(1:3,1:3,n)+0.5*dt*k1,L,de,t(n)+0.5*dt,w)
  k3=FUNC(B(1:3,1:3,n)+0.5*dt*k2,L,de,t(n)+0.5*dt,w)
  k4=FUNC(B(1:3,1:3,n)+dt*k3,L,de,t(n)+dt,w)
  B(1:3,1:3,n+1)=B(1:3,1:3,n)+dt*(k1+2*k2+2*k3+k4)/6
  t(n+1)=t(n)+dt
end do

return
end subroutine eval_conformation

```

```

subroutine load_fourier(w)
use all_modules
use imslf90
implicit none

real, intent(in) :: w integer :: i, nperiod, nmin, nmax, npoint, j
integer :: imax, aux, ifreq real :: periodo

open(unit=1, file='anbnSigma_vs_omega.dat', status='unknown')

periodo = (2.0*pi)/w ! um periodo nperiod = int(nstep*dt/periodo) !
numero de periodos nmin = int((nperiod-1)*periodo/dt) nmax =
int(nperiod*periodo/dt) npoint = (nmax-nmin)+1 print*, 'numero de
periodos = ', nperiod, nstep

if(mod(npoint,2).eq.0) then
  npoint=npoint-1 ! pegando um numero impar de linhas
  nmax = nmax-1
end if

allocate(temp(1:npoint)) allocate(funcion(1:npoint))
allocate(dft(1:npoint)) allocate(wfft(1:2*npoint+15))
allocate(omega(1:(npoint+1)/2)) allocate(an(1:(npoint+1)/2))
allocate(bn(1:(npoint+1)/2))
aux=0
do imax=nmin, nmax
  aux=aux+1
  temp(aux)=t(imax)
  funcion(aux)=sigma(1,2,imax)
end do

temp=temp-temp(1)
an=0.0 bn=0.0

do i=1,(npoint+1)/2
  omega(i)=(i-1)/(temp(npoint)-temp(1))
end do

call dfftri(npoint, wfft)
call df2trf(npoint, funcion(:), dft, wfft)

!ao=dft(1)/npoint !mean of the signal

do ifreq=2,(npoint+1)/2
  an(ifreq)=2*dft(2*ifreq-2)/npoint
  bn(ifreq)=-2*dft(2*ifreq-1)/npoint
end do

close(unit=1, status='keep') 102 format(40(1x,e16.10)) return
end subroutine load_fourier

```