

CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS COMPLEXOS

Aluna: Camila Moreira Costa

Orientadoras: Monica Feijó Naccache e Aline Abdu

Introdução

Determinar as propriedades dos fluidos é de extrema importância para diversas situações em nosso dia-a-dia. A pasta de cimento é um dos exemplos clássicos da demanda por estudo dessas características. Suas propriedades quando frescas precisam ser estudadas para as muitas aplicações na construção civil, assim como o shampoo que necessita ser viscoso o suficiente para que ao ser colocado em sua mão não escoe por ela e haja desperdício.

Para estudar as características desses fluidos é preciso entender a relação entre a tensão aplicada à deformação resultante do fluido. Alguns fluidos, como a água, apresentam proporcionalidade desses parâmetros, sendo a constante de proporcionalidade conhecida como viscosidade, ou seja, a tensão de cisalhamento corresponde à taxa de cisalhamento multiplicada pela sua viscosidade. Esses são chamados de newtonianos, pois são descritos por um modelo proposto por Newton. Nesses fluidos, a viscosidade varia quando a temperatura ou pressão do escoamento é alterada, porém, esta se mantém constante quando o fluido é submetido a uma deformação (função da cinemática do escoamento) ou quando o tempo é variado. Os fluidos newtonianos são considerados ideais por serem de fácil estudo e entendimento.

Os demais fluidos que não apresentam essa relação ideal são chamados de complexos ou não newtonianos. Sua principal característica é que sua viscosidade é função da deformação do escoamento, ou seja, para determiná-la é necessário entender o comportamento do fluido em escoamentos diversos. Além disso, eles também podem ter comportamento elástico e dependente do tempo. Somente com essas caracterizações é possível criar um modelo para descrever o comportamento destes fluidos, para que possam ser aplicados nas diversas necessidades de produtos e processos industriais.

Viscosidade

A viscosidade pode ser entendida como uma resistência a um fluxo, ou seja, quando um fluido é submetido a uma tensão, se ele flui de maneira rápida pode-se dizer que ele é pouco viscoso – como exemplo a água – já se o fluido possui certa resistência a escoar e por isso sua fluidez é baixa, pode-se dizer que ele é um fluido altamente viscoso – como exemplo os óleos. Ela também é uma propriedade que pode ser explicada como um atrito interno das partículas dos fluidos.

A viscosidade para a maioria dos fluidos newtonianos tende a diminuir com o aumento da temperatura. No entanto, para a pressão, à medida que esta diminui a viscosidade também cai.

Tipos de escoamentos

Em um escoamento, o fluido necessariamente sofrerá uma deformação. Isso ocorrerá, pois as partículas do fluido terão um movimento relativo às suas adjacentes. Dessa forma, os escoamentos podem ser divididos em dois tipos: de cisalhamento ou extensional.

O escoamento de cisalhamento ocorre quando as partículas adjacentes se movem uma em relação à outra devido a uma deformação, enquanto que no escoamento extensional as

partículas se movem de encontro umas com as outras ou se afastam devido a uma elongação. Nas figuras 1 e 2 é possível entender melhor esses escoamentos.

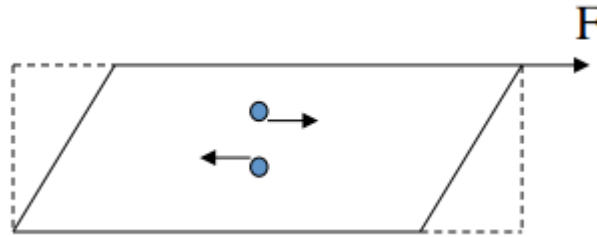


Figura 1-Escoamento de cisalhamento

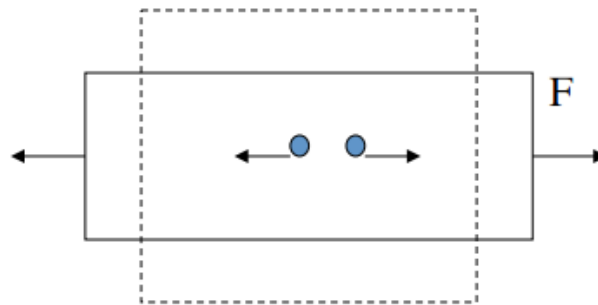


Figura 2- Escoamento extensional

Funções materiais

Os diferentes tipos de escoamentos determinam diferentes propriedades dos fluidos ou funções materiais. Os principais tipos de escoamento de cisalhamento são: permanente, oscilatório, transiente inicial, transiente após parar e fluência (creep). Para cada um deles impõe-se alguma condição inicial diferente para o escoamento e assim as diferentes funções materiais são determinadas.

No escoamento permanente, é imposta uma taxa de cisalhamento e desse modo são obtidas medidas de coeficientes de tensões normais resultantes dessa deformação ou tensão cisalhante. Já em um escoamento do tipo fluência é imposta a ele uma tensão de cisalhamento e assim são obtidas medidas de coeficientes das tensões normais de creep.

Esses escoamentos terão vantagens e desvantagens para a realização dessas medidas das funções materiais. Sua escolha dependerá do fluido em questão e da resposta que interessa ao objetivo do experimento.

Alguns tipos de fluidos

Os fluidos complexos podem ser divididos em duas categorias relevantes: puramente viscosos ou viscoelásticos. Para que seja entendida a diferença entre essas categorias, é necessário compreender os extremos dos diversos materiais. O material pode ser um sólido ideal (descrito pela teoria verdadeira da elasticidade de Robert Hooke, onde a força de qualquer mola é proporcional à deformação da mesma) ou um líquido ideal (descrito pela proporcionalidade entre tensão e taxa de deformação, dada pela viscosidade).

Os fluidos puramente viscosos não possuirão elasticidade e terão baixa viscosidade elongacional. Enquanto que os fluidos viscoelásticos apresentarão propriedades viscosas e elásticas. Ou seja, sua equação constitutiva será uma intermediária entre as propostas por Hooke e Newton.

Fluidos viscoelásticos

Determinar se um fluido possui comportamento elástico é de suma importância, visto que suas propriedades serão totalmente singulares. A determinação da elasticidade é dada por diferentes parâmetros dependendo dos diferentes tipos de escoamento que este será submetido e suas respectivas funções materiais.

Os fluidos viscoelásticos possuem uma memória, ou seja, após sofrerem alguma perturbação, eles tenderão a voltar ao seu lugar de “conforto”. Para entender, pode-se pensar em uma mola quando é alongada e que após ser solta volta para sua posição inicial. Nos fluidos viscoelásticos ocorre a mesma coisa, porém, o retorno para essa posição não sucede de maneira perfeita, já que não é um elástico perfeito. Pode-se dizer que todo material apresenta um tempo de relaxação característico, que está associado a memória do fluido. Nos fluidos viscoelásticos, o parâmetro que mede esta característica é o número de Deborah. Esse número corresponde à razão de um tempo característico de relaxamento do material sobre um tempo característico de processo de deformação relevante.

Fluidos viscosos

Os fluidos puramente viscosos podem ser divididos em algumas categorias: pseudoplástico, dilatantes, viscoplásticos e tixotrópicos.

Os fluidos pseudoplásticos são independentes do tempo e possuem como característica o fato da viscosidade diminuir com o aumento da taxa de cisalhamento, tendo como exemplos massas de cerâmica e cimento. Enquanto que para os fluidos dilatantes, a viscosidade aumenta quando a taxa de cisalhamento é aumentada. Alguns exemplos são soluções de açúcar e amido.

Os fluidos viscoplásticos têm como principal característica a tensão limite de escoamento. Quando o valor da tensão de cisalhamento aplicada a determinado material ultrapassa o valor dessa tensão limite, o fluido começa a escoar. Para valores inferiores a tensão limite, o material se comporta como um sólido, e não se deforma. Alguns exemplos são lamas de perfuração, maionese e óleos pesados.

Por último, os fluidos tixotrópicos, cuja característica principal é sua dependência com o tempo. Sua estrutura é quebrada à medida que o tempo decorre e por isso suas propriedades são muito complexas e de difícil determinação. Também possuem uma tensão limite para que ocorra o fluxo viscoso. Alguns exemplos são ketchup e tintas.

Modelos que descrevem o comportamento dos fluidos puramente viscosos

Todas as curvas de escoamento podem ser determinadas por modelos matemáticos, que relacionam a taxa de deformação e a tensão durante o escoamento por meio de diversos parâmetros. O modelo mais simples e mais utilizado nas soluções de engenharia para fluidos puramente viscosos é o chamado Power-law, que pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\eta(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma}^{n-1}$$

Onde,

m= índice de consistência

n= índice de potência

Observa-se que quando o valor de n corresponde a 1, a viscosidade é dada por uma constante, ou seja, temos um fluido newtoniano. Quando $n > 1$, a viscosidade será diretamente proporcional à taxa de cisalhamento, então se tem um fluido dilatante. E quando $n < 1$, a viscosidade será inversamente proporcional à taxa de cisalhamento, então se tem um fluido

pseudoplástico. Esse modelo apresenta como desvantagem o fato de não descrever o comportamento real dos fluidos nos limites das taxas de cisalhamento, pois quando temos taxas de cisalhamento muito altas, a viscosidade irá tender para o valor nulo (pseudoplástico) ou infinito (dilatantes), enquanto que em taxas muito pequenas, essa viscosidade tenderá ao nulo (dilatantes) ou infinito (pseudoplásticos) e assim não descreverá de maneira correta o comportamento do fluido.

Outro modelo utilizado para descrever o comportamento de fluidos puramente viscosos é o chamado modelo de Carreau, sua equação é dada abaixo:

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right]^{\frac{n-1}{2}}$$

Esse modelo apresenta patamares de viscosidade a altas e baixas taxas de deformação.

Outro modelo que também é utilizado é o chamado modelo de Cross, dado pela equação abaixo:

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^{1-n} \right]}$$

Que é bastante similar ao modelo de Carreau, porém sem o patamar inferior da viscosidade.

Modelos que descrevem o comportamento dos fluidos viscoplásticos

O modelo de Herschel-Bulckley descreve fluidos com uma tensão inicial que provoca uma grande mudança na estrutura do material. Sua equação é dada abaixo:

$$\eta = \begin{cases} \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K \dot{\gamma}^{n-1} & \text{se } \tau > \tau_0 \\ \infty & \text{caso contrário} \end{cases}$$

Quando a tensão está abaixo dessa tensão limite de escoamento, o fluido apresentará viscosidade tendendo a infinito, ou seja, não escoará.

Outro modelo que descreve o comportamento dos fluidos viscoplásticos é o chamado modelo de Bingham. Sua equação corresponde a do modelo de Herschel-Bulckley quando $n=1$.

$$\eta = \begin{cases} \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + \mu_p & \text{se } \tau > \tau_0 \\ \infty & \text{caso contrário} \end{cases}$$

Onde,
 μ_p = viscosidade plástica.

Reômetro rotacional

Reômetro é um equipamento que mede a relação entre a tensão e deformação ou taxa de deformação para diferentes fluidos, e a partir dessa medida é possível determinar suas

funções materiais. Existem diversos tipos de geometrias utilizadas nesses reômetros, são elas: cilindros concêntricos, cone e placa e discos paralelos. Sua escolha dependerá da faixa de viscosidade e taxa de cisalhamento que se deseja obter as medidas do experimento, assim como do tipo de fluido.

A geometria de cilindros concêntricos, também chamada de Couette é utilizada para fluidos pouco viscosos com altas taxas de cisalhamento. É imposta uma rotação no cilindro e assim o torque é medido. Alguns problemas de operação podem ser relacionados, como excentricidade (problema causado pelo mau alinhamento dos cilindros que pode culminar numa leitura menor do torque) e deslizamento das paredes (ocorre a altas tensões em polímeros fundidos e baixas tensões em dispersões).

A geometria de cone e placa pode ser utilizada para altas e baixas viscosidades com escoamento homogêneo, ou seja, taxa de cisalhamento constante. É imposta uma velocidade angular e assim o torque e a força normal são medidos. Suas limitações ocorrem para medidas de fluidos muito viscosos, que pode culminar no escoamento do material na borda do cone para fora da folga. Também pode ocorrer deslizamento de paredes.

A geometria de discos paralelos é mais utilizada para dispersões, é mais fácil de carregar amostras de materiais mais viscosos, e possui escoamento não homogêneo. É imposta uma velocidade de rotação que pode alterar a taxa de cisalhamento e assim o torque e a força normal são medidos. Fluidos muito viscosos podem ter seu material na borda torcido e escoar para a folga. Também pode ocorrer deslizamento de paredes.

Para evitar o problema relacionado a deslizamento de paredes, comum a todas as geometrias, utiliza-se superfícies ranhuradas – altamente rugosas – para reduzir essa adversidade.

Aplicações

Estudar as características intrínsecas a cada um desses fluidos complexos é de extrema valia para propiciar cada vez mais avanços tecnológicos, pois os mesmos estão presentes em diversas aplicações na indústria. Pode-se citar como exemplo, a indústria de alimentos, farmacêutica e de petróleo (segmento no qual as caracterizações desse trabalho serão utilizadas). Dessa forma, entende-se a necessidade da caracterização desses fluidos a fim de conhecer suas propriedades e suas dependências com as condições de escoamento, para assim otimizar os diversos processos industriais que os envolve.

Objetivo

O objetivo principal deste projeto é a caracterização reológica de fluidos complexos. Para isso, é utilizado um reômetro rotacional (AR-G2), que é capaz de submeter o fluido a diferentes deformações. Dessa forma, podem-se medir os parâmetros de interesse em função de diferentes variáveis. Os resultados obtidos podem ser utilizados para diferentes aplicações na indústria do petróleo, como por exemplo, na análise de fluidos de perfuração e operações envolvendo os mesmos.

Metodologia

Para caracterizar esses fluidos é utilizado um reômetro rotacional. No presente projeto foi utilizado o reômetro AR-G2, da TA Instruments (Fig. 3).



Figura 3- Reômetro rotacional

Fluidos caracterizados

Dois fluidos foram testados: Carbopol e Laponita. O carbopol é um carbômero muito utilizado pela indústria farmacêutica em fórmulas de shampoo, gel de cabelos, entre outros. Seu comportamento é denominado viscoplástico – se comportam como sólidos quando submetidos a baixas tensões e a partir de certa tensão crítica passam a se comportar como fluido. Seu tempo de preparo é de alguns dias, pois há necessidade de que ele fique batendo por aproximadamente cinco dias no misturador, a fim de que se torne homogêneo e estável por um maior período de tempo.

A laponita é uma argila sintética cujo comportamento é tixotrópico (quando submetido à taxa de cisalhamento constante, a viscosidade cai ao longo do tempo). É empregada em materiais orgânicos, cerâmicas e tintas. Seu tempo de preparo é de apenas um dia, porém é preciso que o fluido fique descansando por sete dias, podendo ser utilizado em seguida.

Materiais utilizados

- Seringa de vidro
- Agulha de plástico
- Cotonete
- Geometria de placa paralela ranhurada denominada *Cross Hatch - 60 mm steel plate*

Antes de iniciar as operações para caracterização do fluido é necessário realizar uma calibração da geometria. Assim a geometria é inserida no reômetro para dar-se início a execução da mesma. Após isso, é necessário determinar o procedimento de operação no software. Para o Carbopol, o procedimento adotado é para a realização de uma curva de escoamento (Steady state flow). Dessa forma, é selecionada a faixa de taxa de cisalhamento que será imposta no experimento, correspondente a 100 até $0,001 \text{ s}^{-1}$. Determina-se também a temperatura na qual o experimento será realizado ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Como os pontos da curva de escoamento só podem ser marcados quando o experimento atinge o regime permanente, ou seja, quando a viscosidade torna-se constante com o tempo, também há necessidade de programação para esse estado. A tolerância imposta para que o software aceite que o experimento atingiu o regime permanente foi de 0,1 % para três pontos consecutivos, onde o máximo que um ponto pode demorar para marcar foi de 1000 s. Na figura 4 é possível observar a programação desse experimento para o Carbopol.

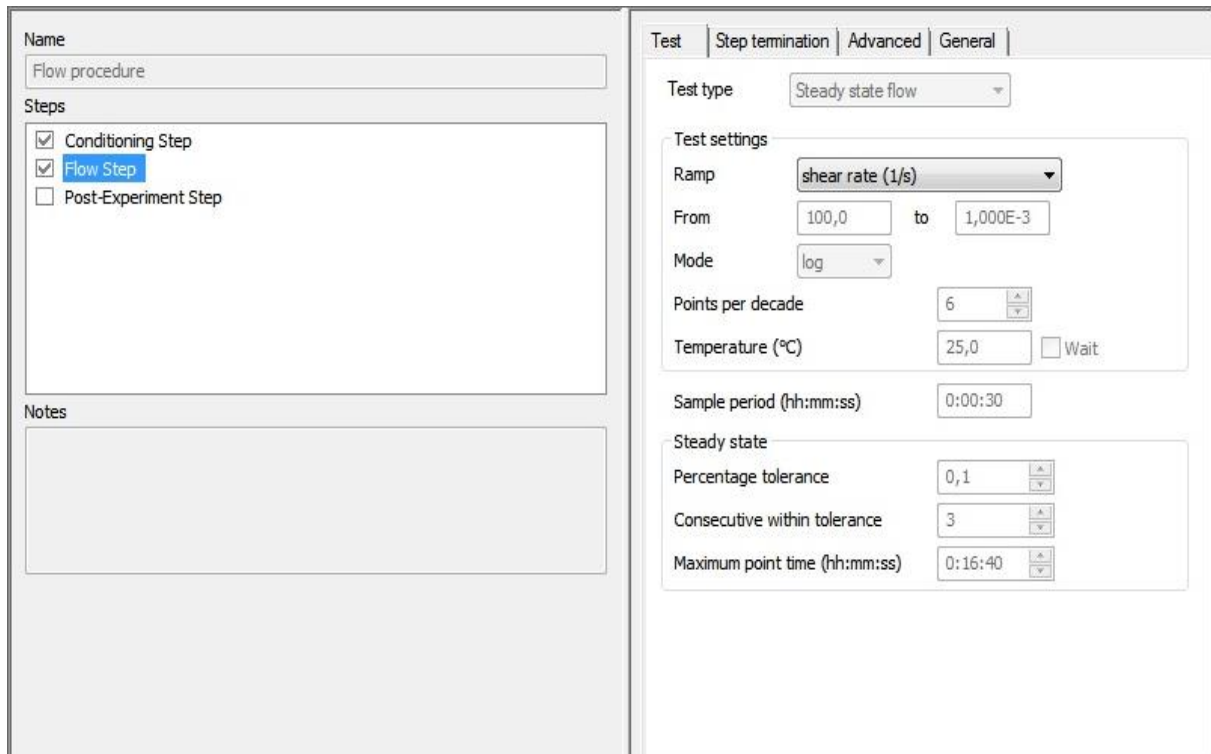


Figura 4- Procedimento do Carbopol (Imagem extraída do software do reômetro)

No caso da Laponita, que possui comportamento tixotrópico, não é possível realizar um teste desse tipo, pois o reômetro não consegue fazer essa leitura. O procedimento que foi realizado foi de taxa de cisalhamento constante (Peakhold). Com essa finalidade, foram impostas diferentes taxas constantes (cinco experimentos) para se observar o comportamento da viscosidade com o tempo de operação. Foram feitos testes para as seguintes taxas de deformação: 10^{-2} , 10^{-1} , 1, 10 e 50 s^{-1} . O tempo total do experimento foi de duas horas quando $\dot{\gamma}=10^{-2} \text{ s}^{-1}$ e de uma hora para as demais taxas. O tempo necessário à marcação de cada ponto foi de 10 s, gerando uma curva com 720 pontos e 360 pontos para as respectivas taxas de duas e uma horas de teste. Dessa forma, é possível, após a realização dos cinco testes, determinar um ponto de cada experimento, onde o regime permanente havia sido alcançado e assim gerar uma curva de escoamento para a Laponita, assim como no carbopol. Na figura 5 é possível observar a programação desse experimento para $\dot{\gamma}=1,0 \text{ s}^{-1}$

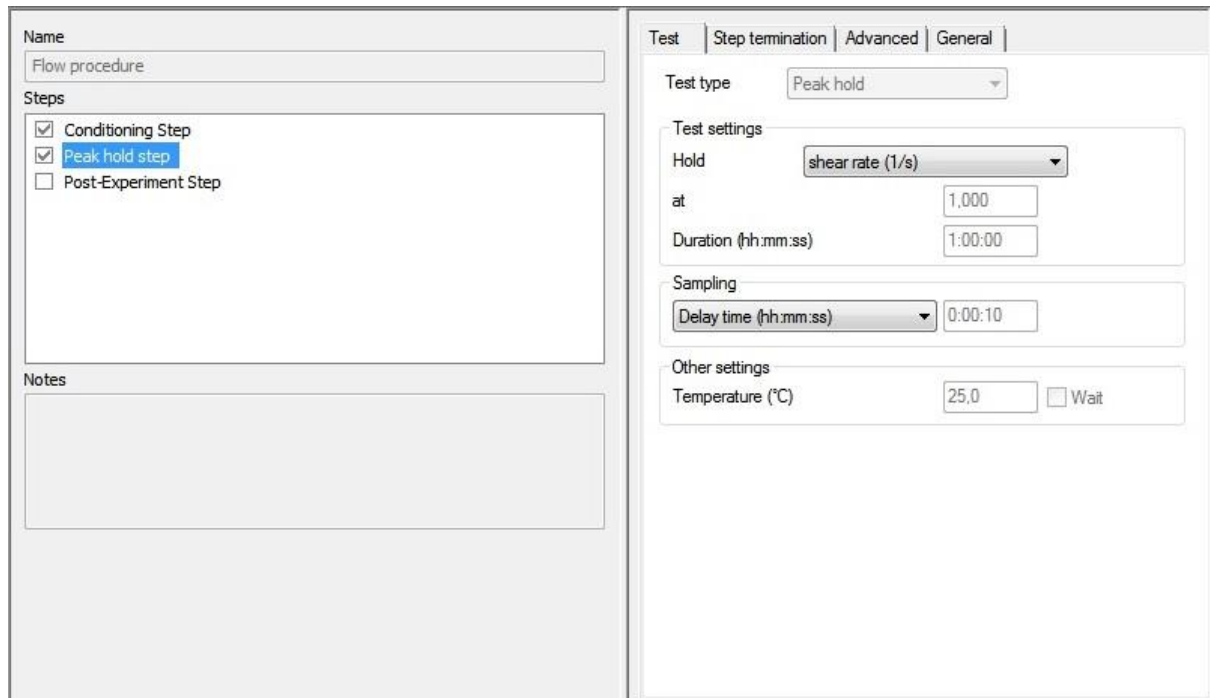


Figura 5- Procedimento do Laponita (Imagem extraída do software do reômetro)

Posterior à programação do procedimento, a folga (“gap”) da geometria foi zerada para que o fluido pudesse ser introduzido.

É importante citar que a escolha dessa geometria rugosa se dá devido ao fato de que, em baixas taxas de cisalhamento, as moléculas de carbopol tendem a se afastar da superfície do metal das placas, formando uma pequena camada de água entre a superfície e o fluido. Em decorrência disso, a leitura da viscosidade do fluido medido seria uma intermediária entre a água e o carbopol. Para evitar que esse fato ocorra, utiliza-se a geometria ranhurada que quebra a formação dessa camada, além de reduzir o problema relacionado ao deslizamento das superfícies.

Em seguida, o fluido que deve ser caracterizado, é inserido cuidadosamente na geometria inferior com o auxílio de uma seringa, e é averiguada a presença de bolhas a fim de eliminá-las succionando-as com a agulha de plástico (já que sua presença pode causar alterações nos resultados). A geometria inferior é abaixada a fim de diminuir o gap entre elas até uma pequena folga que permita a realização do teste. O cotonete é utilizado para limpar possíveis derramamentos de fluidos nas folgas que comprometeriam os testes.

Resultados

Alguns resultados de testes realizados para Carbopol e Laponita são mostrados nos gráficos a seguir.

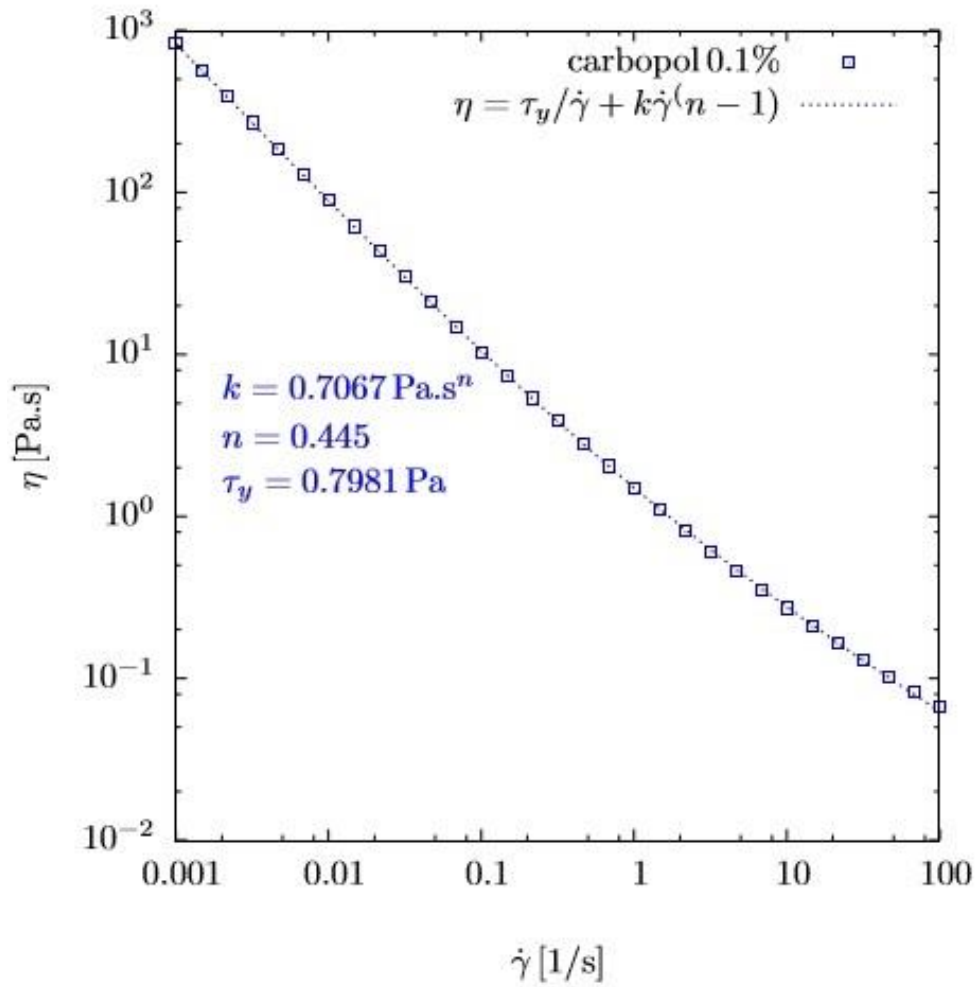


Figura 6- Taxa de cisalhamento versus Viscosidade (Carbopol 0,10 %)

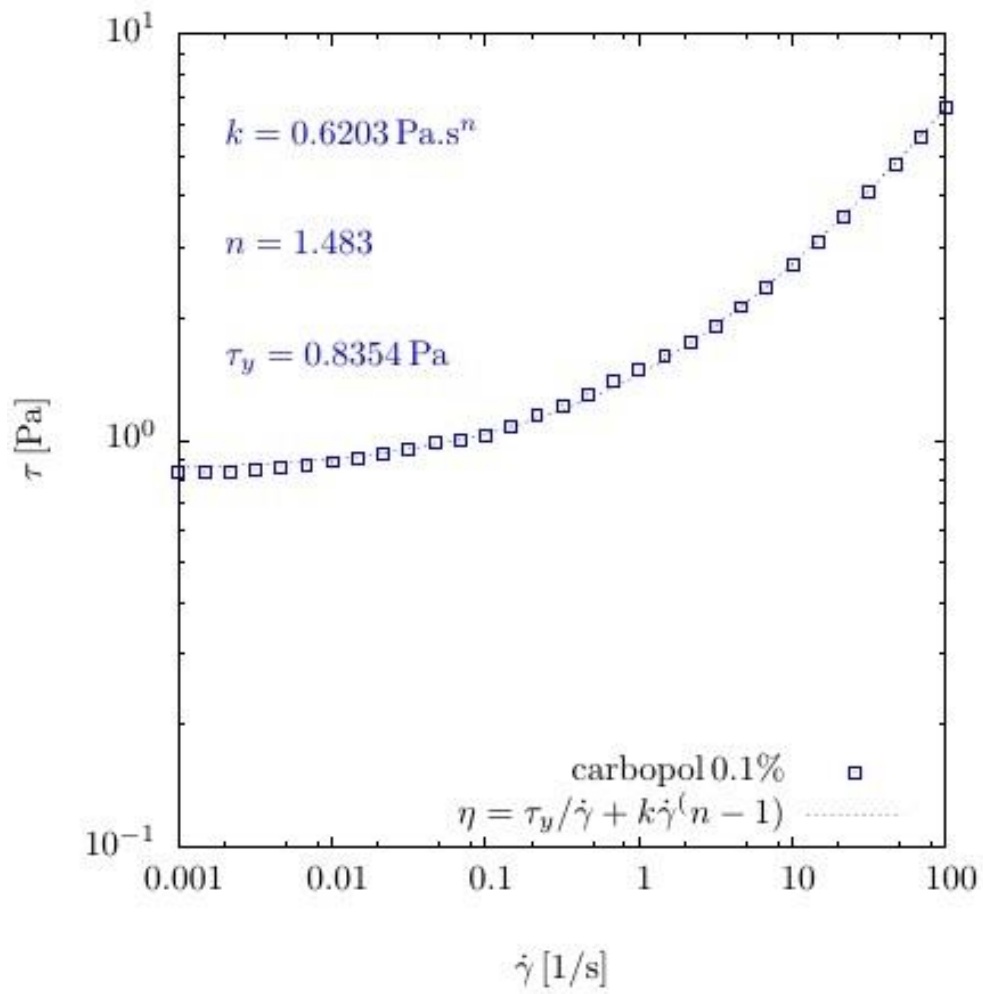


Figura 7- Taxa de cisalhamento versus Tensão de cisalhamento (Carbopol 0,10 %)

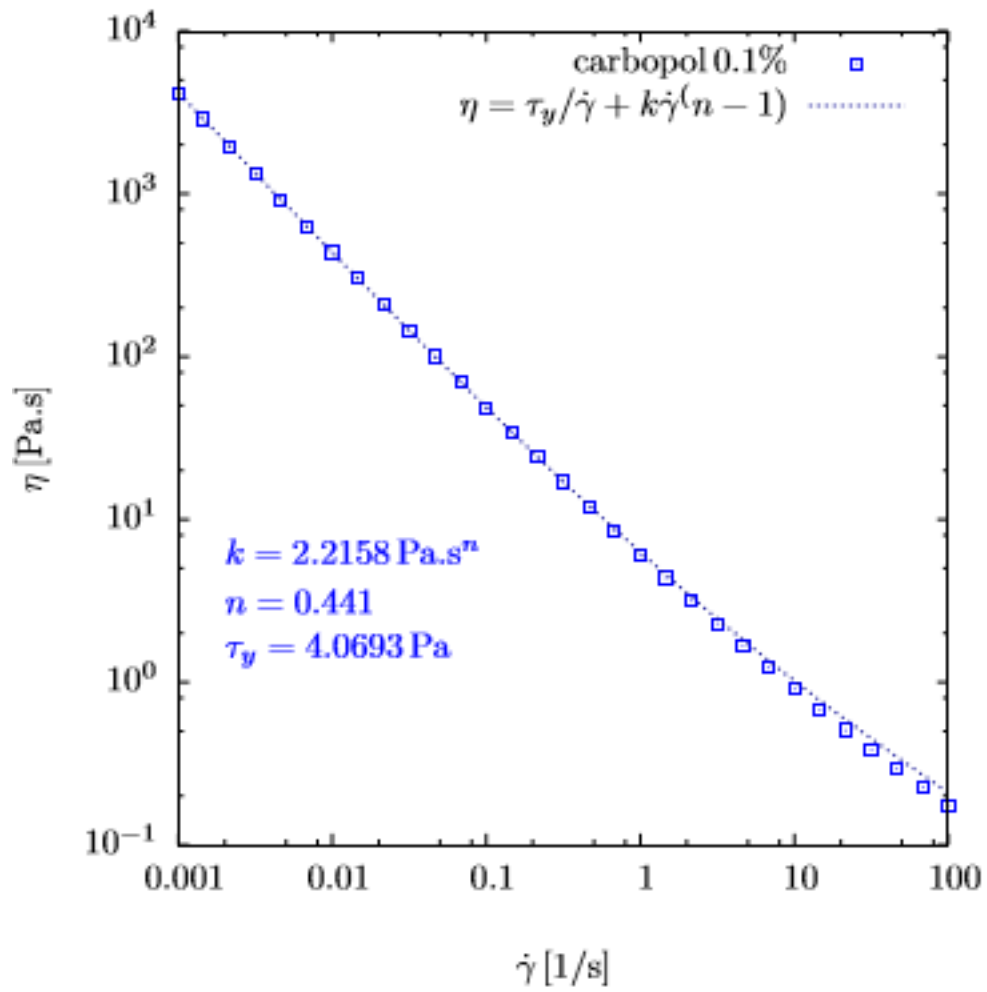


Figura 8- Taxa de cisalhamento versus Viscosidade (Carbopol 0,12 %)

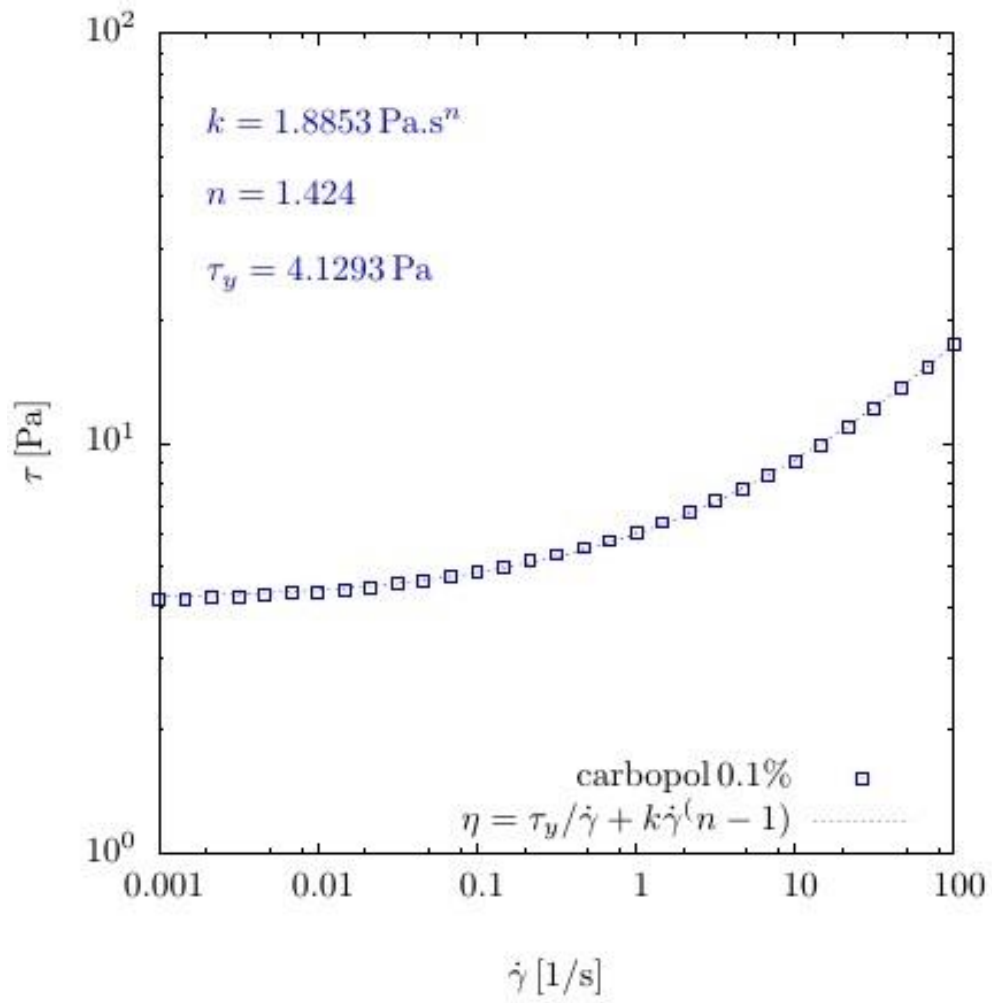


Figura 9- Taxa de cisalhamento versus Tensão de cisalhamento (Carbopol 0,12 %)

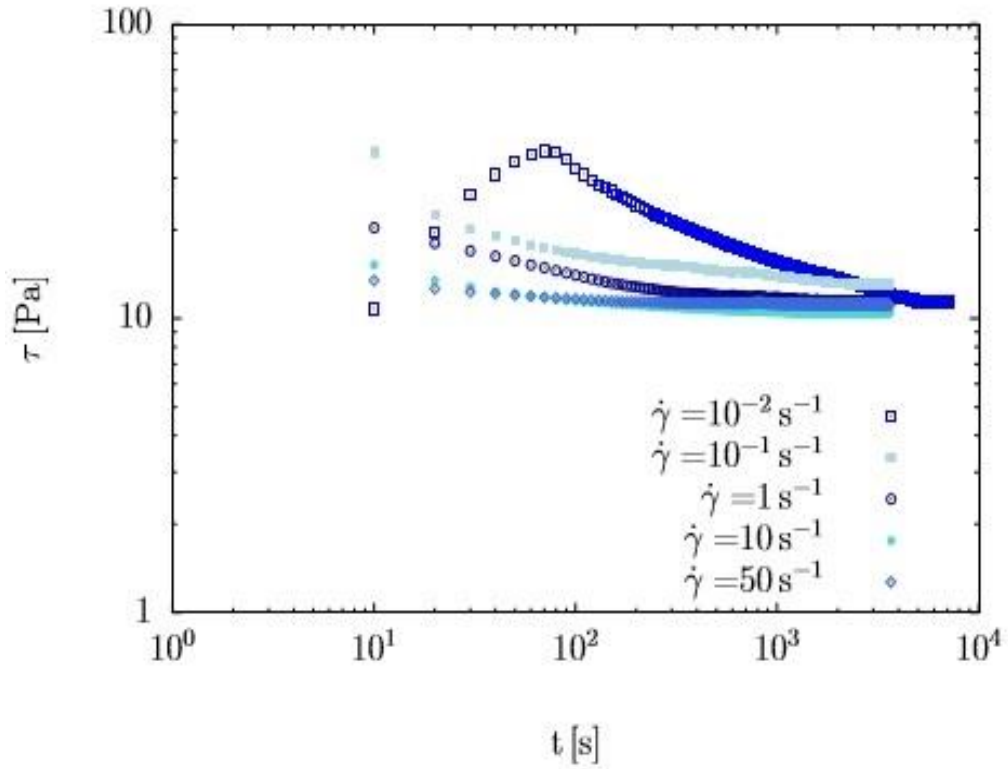


Figura 10- Tempo versus Tensão de cisalhamento (Laponita 12 %)

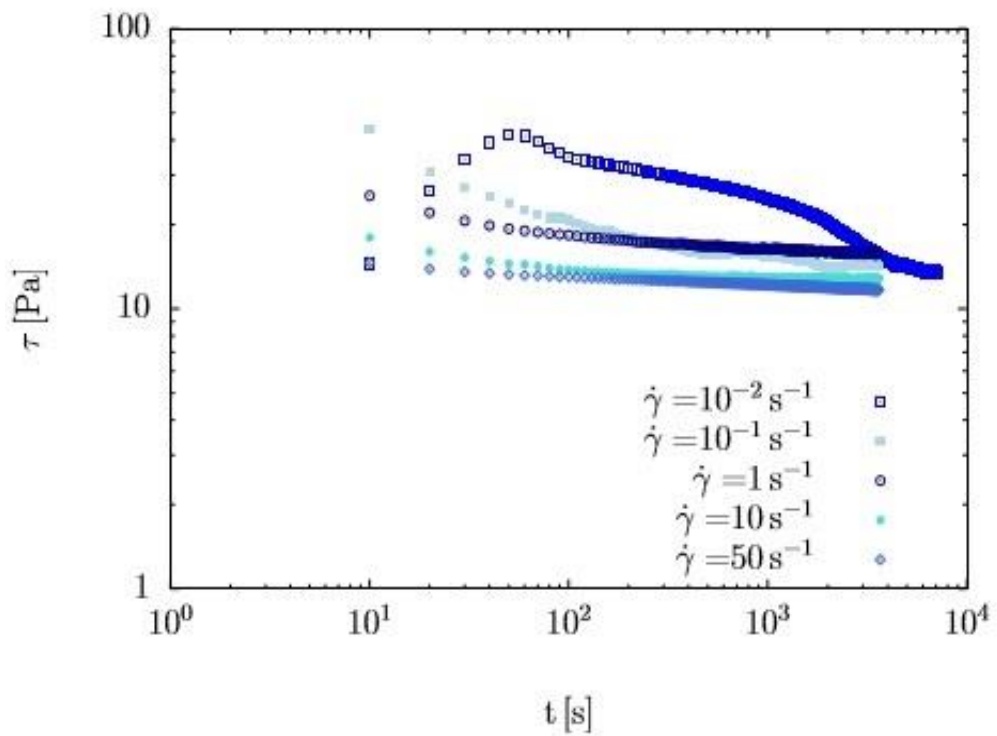


Figura 11- Tempo versus Tensão de cisalhamento (Laponita 12 % após 7 dias)

Análise do Carbopol

Nos gráficos 1 e 3 é possível constatar que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Foi realizado um curve-fitting com a utilização do modelo de Herschel-Bulckey para ambos os gráficos. Como se pode observar, esse modelo se adequa bem para os dois experimentos (Carbopol 0,10 % e 0,12 %). Suas tensões limites dadas pela equação das curvas geradas são de 0,7981 Pa e 4,06933 Pa para carbono 0,10 % e 0,12 %, respectivamente.

Nos gráficos 2 e 4 foi plotado os valores de tensão de cisalhamento medidos pelo reômetro em função da taxa de cisalhamento. Como se pode observar, os valores de ambas as tensões tendem para um valor limite que é a tensão limite de cisalhamento. Essas são dadas pelos seguintes valores: 0,8354 Pa (Carbopol 0,10 %) e 4,1293 Pa (Carbopol 0,12 %). Além disso, a tensão aumenta à medida que a taxa é aumentada.

Pode-se inferir também, a partir dos gráficos 2 e 4 e das curvas geradas pelo modelo de Herschel-Bulckey nos gráficos 1 e 3, que o Carbopol é um fluido viscoplástico, visto que apresenta tensão limite de cisalhamento e suas propriedades não variam com o tempo.

Análise da Laponita

A partir dos gráficos 5 e 6, atenta-se o fato de que a Laponita apresenta variação da tensão de cisalhamento com o tempo, quando temos taxa de cisalhamento constante. Essa ocorrência comprova o fato da Laponita ser considerada um fluido tixotrópico. Para as taxas menores, o tempo para que suas propriedades alterem menos com o tempo (mais perto do regime permanente) é maior. Por isso, em $\dot{\gamma}=0,01 \text{ s}^{-1}$ o tempo total do experimento foi equivalente a 2 horas.

O experimento correspondente ao gráfico 6 equivale ao mesmo fluido do experimento correspondente ao gráfico 5, porém realizado uma semana depois. A partir dos resultados foi possível perceber como a Laponita sofre alteração dos valores das suas variáveis com o passar do tempo (a tensão do experimento referente ao gráfico 5 diminui com relação ao experimento relacionado ao gráfico 6).

Análise final

Os experimentos com o fluido Carbopol tiveram duração de aproximadamente 90 minutos com a marcação de 31 pontos. Ou seja, o tempo médio que foi necessário para que cada ponto fosse gerado foi de aproximadamente 2,9 minutos. Na Laponita, para cada uma das taxas experimentadas, o tempo para que o regime permanente fosse atingido foi muito maior, o que caracteriza sua dependência com essa variável (Fluido tixotrópico).

Conclusão

Os gráficos 2 e 4 mostram que o Carbopol possui uma tensão limite de escoamento de 0,8354 Pa e 4,0693 Pa para os fluidos com concentração de 0,10 % e 0,12 %, respectivamente e por isso são considerados viscoplásticos. O aumento da sua concentração na amostra provoca um aumento no valor dessa tensão limite.

O Carbopol segue o modelo de Herschel-Bulckey, que modela o comportamento de fluidos viscoplásticos que possuem comportamento pseudoplástico (queda da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento) após o início de escoamento. O valor de suas respectivas tensões limites determinadas pelo curve-fitting dos gráficos 1 e 3 correspondeu a 0,7981 Pa (0,10) e 4,06933 Pa (0,12 %), i.e., valores muito próximos dos obtidos pelos gráficos 2 e 4.

A Laponita também é um fluido que apresenta tensão limite de escoamento e também pode ser modelada pelo modelo matemático de Herschel-Bulckey. Seu comportamento tixotrópico é validado pelos experimentos visto que após uma semana o fluido obteve

variação nas suas propriedades. Este fluido é muito complexo e por isso apresenta resultados que impossibilitaram a construção de uma curva de escoamento desses experimentos.

Os dois fluidos estudados no presente projeto possuem propriedades características que lhes permitem serem utilizados em diferentes aplicações. Ambos são empregados na indústria do petróleo em vários segmentos como, por exemplo, para fluido de perfuração. Seu estudo é de fundamental utilidade para que maiores avanços tecnológicos numa indústria de tamanha dimensão econômica sejam alcançados.

Referências

Barnes H.A. **Handbook of elementary rheology** (U. Wales, 2000) (ISBN 0953803201)

Ana Paula Schwarz. **Simulação de escoamentos de um fluido viscoplástico pelo método de Galerkin mínimos quadrados**. Porto Alegre, 2007. Dissertação para obtenção do Título de Mestre em Engenharia mecânica - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Eduardo Schnurr Siqueira. **Aproximação numérica de escoamentos de fluidos Power-law utilizando o código livre MFIX**. São Leopoldo, 2013. Dissertação para obtenção do Título de Mestre em Engenharia mecânica-Universidade do Vale do Rio dos Sinos